



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

JAIME DE JESUS SOUSA

NANO OSCILADORES FORMADOS POR FULERENOS E
NANOTUBOS: UMA INVESTIGAÇÃO TEÓRICA.

SALVADOR
2006

JAIME DE JESUS SOUSA

NANO OSCILADORES FORMADOS POR FULERENOS E
NANOTUBOS: UMA INVESTIGAÇÃO TEÓRICA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Física da Universidade Federal da Bahia como
requisito parcial para obtenção do grau de Mestre
em Física.

ORIENTADOR:
PROF. DR. FERNANDO DE BRITO MOTA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Damiana Moreira de Jesus e Manoel Francisco dos Santos, pelos esforços empreendidos durante todo o processo de minha formação, seja social, ética ou acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe e ao meu pai (*in memoriam*) por jamais terem desistido de mim e pelos sacrifícios que tiveram que fazer para que eu chegasse até aqui. Obrigado, “Seu” Neco; meus agradecimentos, Dona Damiana.

Agradeço ao meu Orientador pelo incentivo durante todo o trabalho, pelas explicações sempre claras e repletas de exemplos esclarecedores. Ao Prof. Fernando Mota agradeço, também, pelos três anos de Iniciação Científica durante a graduação.

Agradeço ao Prof. Sérgio Esperidião (*in memoriam*) por mostrar ser sempre possível conciliar ensino e pesquisa, e ainda sobressair-se em ambas.

Agradeço ao meu grande amigo Egnaldo Castelão por ensinar-me a lidar com o Sistema Operacional Linux, sem o qual não poderia realizar as simulações cujos resultados são apresentados nesta dissertação.

Agradeço aos meus amigos André Olávio, Elias Santos e Demerval Gritta pelo companheirismo, pelos agradáveis finais de semana passados numa sala de aula, diante de um quadro negro, “abrindo contas” ou promovendo discussões sobre nossas atividades acadêmicas.

Agradeço ao meu amigo Micael Andrade, por tantas vezes auxiliar-me na preparação de alguns programas utilizados neste trabalho.

Agradeço ao Professor Caio Castilho pelas excelentes explicações em Física do Estado Sólido e por toda a atenção de que me fez alvo durante minha vida acadêmica.

Agradeço, em especial, aos Professores Arthur Mattos, Hélio Campos, Benedito Pepe, Blanco Martinez, Aurino e Sérgio Guerreiro por mostrar-me a Física como ela é: simples e bela.

Agradeço a todos os colegas mestrandos pelo companheirismo e atenção.

Agradeço a todos os professores que, direta ou indiretamente, contribuíram para a minha formação acadêmica.

Agradeço aos funcionários da Biblioteca, em especial ao “Seu” Valtério e as Senhoras Tereza e Eraldina, por estarem sempre prontos a ajudar, quando solicitados a fazê-lo.

Agradeço ao “Seu” Orlando, Secretário do Coordenador do Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física desta Universidade, por estar sempre pronto a auxiliar quem quer que requisite seus serviços e a quem peço escusa pelas vezes em que o importunei.

Agradeço aos funcionários da manutenção do Instituto de Física, em especial a Dona Lúcia, Nice, Dau e Gilmar pela forma acolhedora com que me receberam durante meus primeiros semestres, na graduação; fico obrigado, ainda, pelos momentos de descontração que me propiciaram durante toda minha vida acadêmica.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro.

Naturalmente, a ordem nos agradecimentos vale tanto quanto uma moeda de três reais: todos os citados (e não citados...) foram igualmente importantes no processo de minha formação.

"Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor.
Mas lutamos para que o melhor fosse feito.
Não somos o que deveríamos ser, não somos
o que iremos ser, mas graças a Deus não somos
o que éramos".

Martir Luther King

RESUMO

Nanotubo de parede única, do ponto de vista da simulação computacional, pode ser obtido a partir de uma folha da grafite (chamada *grafeno*), enrolando-a simplesmente. Este processo sugere existir grande espaço vazio, inútil, no interior do nanotubo. Esta observação tem levado pesquisadores a proporem formas de preencher estes espaços; alguns fazem uso dos chamados fulerenos, isolados ou em cadeias, inserindo-os nos nanotubos e chamam aos sistemas estáveis assim formados de *peapods*; outros preferem imergir os nanotubos em regiões dominadas por gases, como o hidrogênio, formando, neste caso, as células de armazenagem de hidrogênio. Os nanotubos oferecem ampla variedade de aplicações, entre elas destacando-se o emprego como vias para o transporte ou armazenagem de materiais ou mesmo como osciladores com frequência da ordem de gigahertz. Assim, é importante reconhecer em qual (ou quais) nanotubo um fulereno como a C_{60} , por exemplo, apresenta maior energia de formação ou maior velocidade, ou ambas as coisas. Este trabalho objetivou determinar quais os nanotubos mais apropriados para estudos envolvendo a entrada das moléculas C_{20} , C_{60} , e uma cápsula em nanotubos tipo *armchair*. A caracterização é realizada a partir da comparação das energias de formação dos *peapods* obtidos com a combinação de uma das três macromoléculas citadas e nanotubos com diâmetros variados. Os resultados mostram que os *peapods* formados com a introdução da C_{60} ou da cápsula apresentam maior energia de formação quando o nanotubo é do tipo (10,10). Para a C_{20} , constatou-se que o (8,8) é o nanotubo mais indicado. Observou-se, ainda, que a frequência de oscilação da molécula introduzida, bem como sua velocidade, são maximizada nestes nanotubos. Ambas as moléculas, a C_{60} e a cápsula, mostraram-se incapazes de penetrar em nanotubos (8,8) e, considerando que em todos os sistemas as moléculas foram colocadas à pequena distância de uma das extremidades abertas do nanotubo, em repouso, conclui-se ser necessário fornecer energia cinética para que a penetração ocorra (se ocorrer). Os *peapods* obtidos com o fornecimento de energia para a molécula que se pretende introduzir são ditos serem endotérmicos e nenhum destes foi analisado aqui. Todos os outros sistemas tiveram, portanto, comportamento exotérmico.

Palavras chaves: Nanotubos, Fulerenos, Energia de Formação

ABSTRACT

Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNT), from the point of view of computational simulation, can be thought of as a rolled-up graphene sheet. This process suggests the existence of a great empty and useless space inside of nanotube. This observation has taken researchers to consider forms of filling these spaces. Some have made use of the so called fullerenes, isolated or in a chain form, inserting them into the nanotubes. These stable structures so formed are called peapods. Others have preferred to immerge the nanotubes into regions dominated by gases, as hydrogen, forming, in this case, cells for hydrogen storage. The nanotubes offer an ample variety of applications, among them the possibility of transport and storage of materials and as an oscillator with frequency of the order of gigahertz. Thus, it is important to recognize in which kind of nanotube a fullerene, as the C_{60} , for example, presents greater formation energy or greater speed, or both characteristics. This work has the aim of determining which nanotubes are most appropriate for studies involving the penetration of the C_{20} , C_{60} molecules and a capsule of an armchair nanotube. The characterization is carried up through the comparison of the formation energies of the peapods by combining one of three previously cited macro-molecules and nanotubes with different diameters. The obtained results show that peapods with the introduction of the C_{60} or the capsule presents greater formation energy when the nanotube is of the (10,10) kind. For the C_{20} , it was shown that the (8,8) is the most indicated nanotube. It was still observed that the oscillation frequency of the introduced molecule, as well as its speed, is maximized for these nanotubes. Both the bigger molecules, C_{60} and capsule, appear to be not able to penetrate into the (8, 8) nanotube. In all of the systems, the molecules were placed, in rest, at a small distance of one of the open ends of the nanotube. Its impossibility of penetration has lead to the conclusion of being necessary to supply kinetic energy to the molecules, for penetration to occur. Peapods obtained with this additional supply of energy for the molecule are said to be endothermic. None of these were considered here, where just systems with an exothermic behavior were taken into account.

Key Words: Nanotubes, Fullerenes, Energy Formation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Espécies de hibridizações associadas ao átomo de Carbono	5
Figura 1.2 (i) A molécula C_{60}	8
Figura 1.2 (ii) A molécula C_{20}	9
Figura 1.3 Uma única folha da grafite.....	12
Figura 1.4 Vetores quiral , de translação e da rede hexagonal.....	12
Figura 1.5 Célula unitária da rede hexagonal	13
Figura 1.6 Nanotubos para alguns valores do par (n,n).....	16
Figura 1.7 Nanotubos quiral, <i>zigzag</i> e <i>armchair</i>	17
Figura 2.1 Fluxograma de um típico algoritmo preditor-corretor.....	37
Figura 2.2 Dois átomos interagindo via potencial LJ	41
Figura 2.3 Função de Heaviside.....	58
Figura 3.1 Início: a C_{60} posicionada em uma das extremidades do nanotubo.....	71
Figura 3.2 Gráfico da energia potencial mostrando não existir a $C_{60}@ (8,8)$	71
Figura 3.3 Energias potencial e cinética para $C_{60}@ (9,9)$, tendo o nanotubo 12,3 Å de comprimento.....	72
Figura 3.4 Energias potencial e cinética para $C_{60}@ (9,9)$, tendo o nanotubo 86,1 Å de comprimento.....	73
Figura 3.5 Energias potencial e cinética para $C_{60}@ (10,10)$, tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	76
Figura 3.6 Velocidade e posição da C_{60} em (10,10), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	76
Figura 3.7 Velocidade e posição da C_{60} em (10,10), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento (*).	77

* O asterisco indica tratar-se das velocidades e posições associadas ao centro de massa da molécula, e não aos átomos da mesma.

Figura 3.8 Energia de formação para $C_{60}@(10,10)$, tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	77
Figura 3.9 Energias potencial e cinética para $C_{60}@(11,11)$, tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	79
Figura 3.10 Velocidade e posição da C_{60} em (11,11), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento(*).....	80
Figura 3.11 Resultados obtidos por Liu <i>et al.</i> para C_{60} em (11,11), tendo o nanotubo 73,78 Å de comprimento.....	80
Figura 3.12 Energias potencial e cinética para $C_{60}@(12,12)$, tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	81
Figura 3.13 Energias potencial e cinética para $C_{60}@(13,13)$, tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	82
Figura 3.14 Energias potencial e cinética para $C_{60}@(14,14)$, tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	82
Figura 3.15 Energias potencial e cinética para $C_{60}@(15,15)$, tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	83
Figura 3.16(a) Frequência versus comprimento do nanotubo, $C_{60}@(10,10)$	87
Figura 3.16(b) Frequência versus comprimento do nanotubo, $C_{60}@(11,11)$	88
Figura 3.16(c) Frequência versus comprimento do nanotubo, $C_{60}@(11,11)$, resultado encontrado por Liu <i>et al.</i>	88
Figura 3.17 Início: a C_{20} posicionada em uma das extremidades do nanotubo	89
Figura 3.18 Energias potencial e cinética para $C_{20}@(7,7)$, tendo o nanotubo 12,3 Å de comprimento.....	90
Figura 3.19 Energias potencial e cinética para $C_{20}@(7,7)$, tendo o nanotubo 61,5 Å de comprimento.....	90
Figura 3.20 Energias potencial e cinética para $C_{20}@(8,8)$, tendo o nanotubo 61,5 Å de comprimento.....	92
Figura 3.21 Velocidade e posição da C_{20} em (8,8), tendo o nanotubo 61,5 Å de comprimento(*).....	92
Figura 3.22 Energia de formação para $C_{20}@(8,8)$, tendo o nanotubo 61,5 Å de comprimento.....	92
Figura 3.23 Energias potencial e cinética para $C_{20}@(9,9)$, tendo o nanotubo 61,5 Å de comprimento.....	94

Figura 3.24 Velocidade e posição da C_{20} em (9,9), tendo o nanotubo 61,5 Å de comprimento(*).....	94
Figura 3.25 Energias potencial e cinética para $C_{20}@$ (10,10), tendo o nanotubo 61,5 Å de comprimento.....	95
Figura 3.26 Energias potencial e cinética para $C_{20}@$ (11,11), tendo o nanotubo 61,5 Å de comprimento.....	96
Figura 3.27 Energias potencial e cinética para $C_{20}@$ (12,12), tendo o nanotubo 61,5 Å de comprimento.....	97
Figura 3.28 Frequência versus comprimento do nanotubo, $C_{20}@$ (8,8).....	100
Figura 3.29 Início: a cápsula posicionada em uma das extremidades do nanotubo	101
Figura 3.30 Cápsula impedida de entrar em nanotubo (8,8), tendo o nanotubo 86,1 Å de comprimento.....	102
Figura 3.31 Energias potencial e cinética revela não existir cápsula@ (8,8).....	102
Figura 3.32 Energias potencial e cinética revela não existir cápsula@ (8,8).....	103
Figura 3.33 Energias potencial e cinética para cápsula@ (10,10), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	104
Figura 3.34 Velocidade e posição da cápsula em (10,10), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento(*).....	104
Figura 3.35 Velocidade e posição da cápsula em (10,10), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	105
Figura 3.36 Energia de formação para cápsula @ (10,10), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	105
Figura 3.37 Energias potencial e cinética para cápsula@ (11,11), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	107
Figura 3.38 Velocidade e posição da cápsula em (11,11), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento(*).....	107
Figura 3.39 Energias potencial e cinética para cápsula@ (12,12), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	108
Figura 3.40 Energias potencial e cinética para cápsula@ (13,13), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	109
Figura 3.41 Energias potencial e cinética para cápsula@ (14,14), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	110

Figura 3.42 Energias potencial e cinética para cápsula@(15,15), tendo o nanotubo 98,4 Å de comprimento.....	111
Figura 3.43 Freqüência versus comprimento do nanotubo, cápsula@(10,10).....	114
Figura 3.44 Comparação entre deslocamentos da C ₆₀ e do nanotubo (10,10) (*).....	116
Figura 3.45 Comparação entre velocidades da C ₆₀ e do nanotubo (10,10) (*).....	116
Figura 3.46 Comparação entre deslocamentos da cápsula e do nanotubo (10,10).....	117
Figura 3.47 Comparação entre velocidades da cápsula e do nanotubo (10,10) (*).....	117
Figura 3.48 Início: a cápsula posicionada em uma das extremidades do nanotubo (10,10), enquanto uma molécula C ₆₀ ocupa o centro deste último.....	118
Figura 3.49 Energias potencial e cinética para (C ₆₀ +cápsula)@(10,10), tendo o nanotubo 72,8 Å de comprimento.....	120
Figura 3.50 Velocidade e posição da C ₆₀ antes, durante, e após a colisão com a cápsula ocorrida no interior do nanotubo (10,10), com 73,8 Å de comprimento.....	121
Figura 3.51 Velocidade e posição da C ₆₀ antes, durante, e após a colisão com a cápsula ocorrida no interior do nanotubo (10,10), com 73,8 Å de comprimento(*).....	122
Figura 3.52 Velocidade e posição da cápsula antes, durante, e após a colisão com a C ₆₀ ocorrida no interior do nanotubo (10,10), com 73,8 Å de comprimento(*).....	122
Figura 4.1 Energia de formação dos <i>peapods</i> C ₆₀ @(n,n) versus raio do nanotubo.....	124
Figura 4.2 Energia de formação dos <i>peapods</i> C ₆₀ @(n,n) versus raio do nanotubo, extraído do artigo de Girifalco <i>et al.</i>	124
Figura 4.3 Energia de formação dos <i>peapods</i> C ₂₀ @(n,n) versus raio do nanotubo.....	125
Figura 4.4 Energia de formação dos <i>peapods</i> cápsula@(n,n) versus raio do nanotubo.....	127

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1.1 Formas especiais de nanotubos e os respectivos ângulos quirais	19
Tabela 1.2 Diâmetro do nanotubo em função do tipo.....	19
Tabela 2.1 Parâmetros de Nordsieck.....	37
Tabela 2.2 Energia e comprimento de ligação para as hibridizações sp^3 , sp^2 , e sp do Carbono.....	60
Tabela 2.3 Parâmetros para a função comutadora (ou de <i>chaveamento</i>) nos potenciais REBO e AIREBO.....	66
Tabela 2.4 Parâmetros para ligações C-C no potencial AIREBO.....	66
Tabela 3.1 Períodos espaciais, energia formação, frequência de oscilação, temperatura, e velocidade máxima para o <i>peapod</i> $C_{60}@ (9,9)$	84
Tabela 3.2 Períodos espaciais, energia formação, frequência de oscilação, temperatura, e velocidade máxima para o <i>peapod</i> $C_{60}@ (10,10)$	84
Tabela 3.3 Períodos espaciais, energia formação, frequência de oscilação, temperatura, e velocidade máxima para o <i>peapod</i> $C_{60}@ (11,11)$	85
Tabela 3.4 Períodos espaciais, energia formação, frequência de oscilação, temperatura, e velocidade máxima para o <i>peapod</i> $C_{60}@ (12,12)$	85
Tabela 3.5 Resultados para algumas configurações de nanotubos ($C_{60}@ (n,n)$).....	85
Tabela 3.6 Energia de formação do $C_{60}@ (10,10)$ calculada por alguns autores.....	86
Tabela 3.7 Períodos espaciais, energia formação, frequência de oscilação, temperatura, e velocidade máxima para o <i>peapod</i> $C_{20}@ (7,7)$	98
Tabela 3.8 Períodos espaciais, energia formação, frequência de oscilação, temperatura, e velocidade máxima para o <i>peapod</i> $C_{20}@ (8,8)$	98
Tabela 3.9 Períodos espaciais, energia formação, frequência de oscilação, temperatura, e velocidade máxima para o <i>peapod</i> $C_{20}@ (9,9)$	98
Tabela 3.10 Resultados para algumas configurações de nanotubos ($C_{20}@ (n,n)$).....	99

Tabela 3.11 Períodos espaciais, energia formação, frequência de oscilação, temperatura, e velocidade máxima para o <i>peapod</i> cápsula@(10,10).....	113
Tabela 3.12 Períodos espaciais, energia formação, frequência de oscilação, temperatura, e velocidade máxima para o <i>peapod</i> cápsula@(11,11).....	113
Tabela 3.13 Resultados para algumas configurações de nanotubos (cápsula@(n,n))...	115
Tabela 3.14 Calculando a energia transferida pela cápsula à C ₆₀	119
Tabela 4.1. Energia de formação, frequência de oscilação e velocidade máxima para os <i>peapods</i> formados com a cápsula e a molécula C ₆₀	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIREBO - **A**daptive **I**ntermolecular **R**eactive **E**mpirical **B**ond **O**der.

CPC - **C**ondições **P**eriódicas de **C**ontorno.

CVD - **C**hemical **V**apor **D**eposition.

EMBRAPA - **E**mpresa **B**rasileira de **P**esquisa **A**gropecuária.

ENIAC – **E**letronic **N**umerical **I**ntegrator **A**nd **C**omputer.

LDA - **L**ocal **D**ensity **A**proximation.

LINUX – Sistema Operacional gratuito.

MD/DM - **M**olecular **D**ynamics/**D**inâmica **M**olecular.

MGRAPH – Programa gratuito utilizado para obter gráficos bi ou tri-dimensional.

MMC – **M**étodo **M**onte **C**arlo.

MWNT - **M**ulti **W**alled **C**arbon **N**anotube.

NEC - Nippon **E**letric **C**ompany, Ltd.

PETROBRAS - **P**etróleo **B**rasileiro S.A.

POTENCIAL 6-12 ou POTENCIAL L-J – Refere-se ao Potencial de Lennard-Jones.

REBO - **R**eactive **E**mpirical **B**ond **O**der.

SWNT - **S**ingle **W**alled **C**arbon **N**anotube.

VMD - **V**isual **M**olecular **D**ynamics.

XMAKEMOL - A program for visualizing atomic and molecular systems.

LISTA DE SÍMBOLOS

eV – Elétron-Volt. Sabe-se que 1 eV equivale a $1,60217733 \times 10^{-19}$ J.

Fs – Fempto-segundo, isto é, 10^{-15} s.

GHz – Gigahertz. Sabe-se que 1 GHz equivale a 10^9 Hertz.

Kcal – Quilo-caloria. Sabe-se que 1 Kcal equivale a 10^3 calorias, enquanto cada caloria é igual a 4,1868 J.

PERÍODO ESPACIAL – Neste trabalho, o comprimento total do nanotubo é dividido por 2,45951 Å. Cada parte é denominada *período espacial*, sendo igual para qualquer nanotubo. Para um mesmo nanotubo o número de átomos em um período é constante. Mas, para diferentes nanotubos (implica em diferentes diâmetros), o número de átomos é alterado. Veja tabela abaixo:

Nanotubo	Átomos Por Período
(7,7)	28
(8,8)	32
(9,9)	36
(10,10)	40
(11,11)	44
(12,12)	48
(13,13)	52
(14,14)	56
(15,15)	60

Assim, por exemplo, o *peapod* $C_{60}@ (12,12)$ com 25 períodos espaciais apresenta um total de 1260 átomos (isto é, 1200 átomos associados ao nanotubo (12,12), o qual apresenta 61, 48775 Å de comprimento, mais 60 átomos atribuídos à molécula C_{60}).

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

1.1.	Organização.....	1
1.2.	Origens da Nanotecnologia	1
1.3.	O Átomo de Carbono e o Fenômeno da Hibridização.....	4
1.4.	Os Fullerenos.....	7
1.5.	Os Nanotubos	11
1.6.	Aplicações	24

Capítulo 2 - MÉTODOS TEÓRICOS

2.1.	Introdução.....	27
2.2.	Dinâmica Molecular	28
2.3.	Algoritmo Preditor-Corretor de Nordsieck	30
2.4.	Potenciais Interatômicos e Intermoleculares.....	37
2.4.1.	O Potencial de Lennard-Jones.....	37
2.4.2.	Precursos dos Potenciais Baseados na Ordem de Ligação.....	42
2.4.3.	O Potencial de Brenner ou <i>REBO</i>	47
2.4.4.	O Potencial <i>AIREBO</i>	56

Capítulo 3 - RESULTADOS

3.1.	Introdução.....	67
3.2.	<i>Peapod</i> : $C_{60}@Armchair$	69
3.2.1.	Propriedades: $C_{60}@Armchair$	83
3.3.	<i>Peapod</i> : $C_{20}@Armchair$	89
3.3.1.	Propriedades: $C_{20}@Armchair$	97
3.4.	<i>Peapod</i> : Cápsula@ <i>Armchair</i>	101
3.4.1.	Propriedades: Cápsula@ <i>Armchair</i>	112
3.5.	Acoplamento Entre Molécula Oscilante e Nanotubo.....	115
3.6.	Desalojando a C_{60}	117

Capítulo 4 - DISCUSSÕES FINAIS, CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	123
---	-----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....130

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Organização

Este texto está estruturado da forma como se segue. No **capítulo 1** apresenta-se uma revisão envolvendo o átomo de carbono, o fenômeno da hibridização, a estrutura básica dos fulerenos e nanotubos, bem como algumas aplicações. No **capítulo 2** será feita discussão a nível introdutório do método utilizado no presente trabalho, a saber, a Dinâmica Molecular; haverá, ainda, apresentação dos potenciais utilizados na descrição das interações entre os átomos de uma mesma molécula, de moléculas distintas, ou mesmo entre estas últimas. Estes potenciais são: o potencial par de Lennard-Jones, aqui empregado na descrição das interações intermoleculares, o potencial a três corpos devido a Tersoff^{1,2}, bem como uma forma modificada do potencial deste último conhecida como *REBO (Reactive Empirical Bond Order)*³, e uma posterior modificação deste último, conhecida como *AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order)*⁴. No **capítulo 3** serão apresentadas as estruturas e os resultados obtidos com as simulações computacionais. Quanto ao **capítulo 4**, será dedicado às discussões finais, conclusões e perspectivas.

1.2 Origens da Nanotecnologia

Conhecidos, existem pouco mais de uma centena de elementos químicos. Da combinação destes elementos resulta a grande variedade de substâncias presentes na natureza. O carbono é um entre muitos destes elementos. Contudo, grande parte das coisas que vemos, sentimos ou inalamos possui átomos de carbono em sua formação. Até meados da década de oitenta, as mais simples e conhecidas combinações dos

átomos de carbono eram o grafite, o diamante e mesmo a fumaça que resulta da queima da madeira, por exemplo.

O interesse na análise de estruturas nanoscópicas tem crescido nos últimos anos. O Brasil tem feito investimentos consideráveis nesta área. Mas, que é a Nanotecnologia? Quando surgiu? Quais são suas aplicações e perspectivas? Estas são algumas das muitas perguntas que os pesquisadores têm procurado responder a uma sociedade curiosa a respeito desta mais nova ramificação da Física e que, vez por outra, é mencionada nos meios de comunicação, especializados ou não.

Como tudo deve ter um começo, recorramos à História, ao passado, para entender a euforia presente e as esperanças futuras. Conta-se que tudo começou com o Físico americano Richard P. Feynman, autor de obras como *Lectures on Physics* e *Quantum Mechanics and Path Integrals*. O ano de 1959 estava chegando ao seu fim quando Feynman apresentou à Sociedade Americana de Física uma palestra intitulada *There's plenty of room at the bottom*⁵. Neste encontro, Feynman deixa claro que não pretende discutir como fazer para manipular objetos que apresentam dimensões moleculares, mas simplesmente mostrar que isto é possível, de acordo com as leis da Física. Feynman concluiu que o desenvolvimento de tecnologias para construir sistemas tão pequenos exigirá esforços interdisciplinares, combinando diversos campos do conhecimento humano, tais como a Física, a Química, e a Biologia. Seis anos mais tarde, em 1965, a cinematografia americana apresenta ao público um filme que traz consigo um título, no mínimo, intrigante: *Fantastic Voyage*. Neste filme um submarino é reduzido a dimensões microscópicas e introduzido na corrente sanguínea de uma pessoa. O objetivo era resolver um problema na cabeça do indivíduo, num local de difícil acesso. No mesmo ano, Gordon Moore enuncia a famosa Lei Moore, segundo a qual o número de transistores em um chip dobra a cada 18 meses, conduzindo à sucessiva miniaturização dos sistemas.

Coincidência? Quem sabe. Um ano após a comunicação de Feynman, Roger Bacon⁶ conseguiu sintetizar estruturas microtubulares de carbono. Estariam entre estes os primeiros nanotubos? Com certeza eram formas alotrópicas do carbono. Seja como for, alguns anos mais tarde, em 1979, durante a 14^a Conferência Bienal Sobre o Carbono, Peter Willes e John Abrahamson⁷ apresentaram à comunidade científica trabalho que dava conta da síntese de fibras de carbono a partir da técnica de descarga por arco. Mas foi só a partir de 1985 que o mundo se rendeu à realidade do que hoje chamamos Nanotecnologia. E esta História começa com os *fulerenos*, objeto da. Um

breve resumo sobre esta descoberta será apresentada a seguir, reservando à seção 1.4 estudos mais profundos sobre o tema.

No decorrer do ano de 1985, Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley⁸, descobriram uma nova forma alotrópica do carbono. Em acordo com a literatura, os três procuravam simular as condições de nucleação dos átomos de carbono nas estrelas gigantes vermelhas e verificar ser verdadeira a hipótese segundo a qual estes astros eram as fontes das moléculas de carbono de cadeias longas presentes no meio interestelar. O experimento realizado, conhecido como técnica de vaporização por laser, consistiu na vaporização de discos de grafite em rotação, mediante aquecimento pontual pela iluminação com laser de alta energia, numa atmosfera de hélio. Os *clusters* de carbono resultante desta operação foram resfriados, fotoionizados, e detectados num espectrômetro de massa de tempo de voo. Foram detectados aglomerados de carbono com quantidade variada de átomos. Foram a estes *clusters* que rotularam *fulerenos*. A macro-molécula C₆₀ é o mais conhecido dos fulerenos, tendo a forma de uma bola de futebol.

Em 1991, Sumio Iijima, físico da *NEC Corporation*, um dos grandes Centros de pesquisa do Japão, revelou ao mundo a descoberta de mais uma forma alotrópica do carbono: o nanotubo de carbono⁹. Usando uma técnica similar a usada na obtenção dos fulerenos, conhecida como método da descarga por arco, Iijima⁹ observou o aparecimento dos nanotubos no eletrodo negativo (na técnica de descarga por arco, existem dois eletrodos cilíndricos, o cátodo e o ânodo, originalmente feitos de grafite; os nanotubos são gerados a partir da sublimação do ânodo, ou eletrodo positivo, podendo concentrar-se no eletrodo negativo, ou cátodo, e/ou nas paredes da câmara). O nome sugerido por Iijima⁹ deve-se à morfologia tubular e as dimensões nanoscópicas da nova estrutura.

Atualmente, pesquisas envolvendo o encapsulamento de diferentes moléculas, tais como a C₂₀ e a C₆₀, no interior de nanotubos têm crescido nos últimos anos (tais estruturas são conhecidas como *peapods*).^{10,11}

Neste trabalho, além de serem avaliadas propriedades mecânicas dos *peapods* formados com as duas moléculas citadas, investiga-se a possibilidade de formação de sistemas similares a partir da inserção de uma *cápsula* em nanotubos *armchair*. Exemplo das propriedades mecânicas aqui avaliadas é a energia de formação, o deslocamento da molécula oscilante, a velocidade máxima atingida, a frequência de oscilação, e dependências de algumas destas propriedades com o diâmetro do nanotubo,

finalizando com a descoberta do nanotubo mais apropriado para cada uma das moléculas utilizadas nas simulações.

Embora se tenha feito referência a dois métodos para a obtenção de nanotubos, a literatura apresenta três técnicas preferenciais: o já citado método da descarga por arco, o método de deposição química de vapor (mais conhecido por CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) e o método da ablação por laser.

Além das técnicas experimentais citadas, um recurso hoje muito utilizado envolve a simulação computacional dos sistemas de interesse. A simulação tem a vantagem de ser um meio simples e econômico de calcular as propriedades de uma estrutura, teórica ou não; mais há outras vantagens. Por exemplo, considerando o ponto de vista experimental, para acelerar - e melhorar - a produção de nanotubos via descarga por arco, costuma-se inserir um catalisador (em geral, um metal de transição) no interior do ânodo. Em simulação os resultados são otimizados com o emprego de bons potenciais interatômicos (ou potenciais que descrevem a interação entre os átomos do sistema) e, entre estes, o que faz a descrição das interações em menor tempo. Naturalmente, há outras formas de diminuir o tempo de computação dos dados e cálculos das propriedades de interesse.

Correntemente existem duas técnicas de simulação computacional: o Método Monte Carlo¹² (MMC) e o Método de Dinâmica Molecular (DM).^{13,14}

1.3 O Átomo de Carbono e o Fenômeno da Hibridização

O carbono é um dos cinco elementos do Grupo IVB da tabela periódica, apresentando as seguintes características básicas: raio atômico médio de **0,77 Å**; energia de ionização igual a **260 kcal**; o comprimento da ligação C-C é da ordem de **1,54 Å**, com energia de ligação próxima de **82 kcal**; por fim, o carbono apresenta número atômico seis, o que implica na seguinte distribuição eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons que ocupam o orbital atômico $1s^2$ estão mais fortemente ligados ao núcleo, enquanto aqueles que estão nos orbitais $2s^2 2p^2$ estão mais fracamente ligados ao mesmo. Estes últimos elétrons constituem o que se convencionou chamar *elétrons de valência*, sendo

os responsáveis pelas ligações covalentes nos materiais de carbono. A diferença de energia entre o nível superior $2p$ e o nível inferior $2s$ é pequena quando comparada à energia de ligação entre átomos de carbono (significando que a energia necessária para *promover* um elétron de um nível para o outro é compensada pelas energias envolvidas nas quatro ligações feitas pelo carbono). Este fato permite que os quatro elétrons possam misturar-se uns com outros, permitindo a formação das mais variadas estruturas de carbono (metano, grafite, diamante, etc.). A combinação dos orbitais $2s$ e $2p$ é chamada Hibridização e a mistura de um único nível $2s$ com $n=1,2$ e 3 elétrons do nível $2p$ é chamada Hibridização sp^n , onde n é o número de elétrons. A seguir faremos um estudo mais detalhado da hibridização do átomo de carbono.

A hibridização sp é linear e, portanto, apresenta ângulo de ligação igual a 180° , conforme Figura 1.1 (a); a sp^2 também está contida num plano, mas o ângulo entre as ligações é de 120° (daí chamá-la *trigonal plana*); enfim, a hibridização sp^3 é tetraédrica, com um ângulo de $109^\circ 28'$.

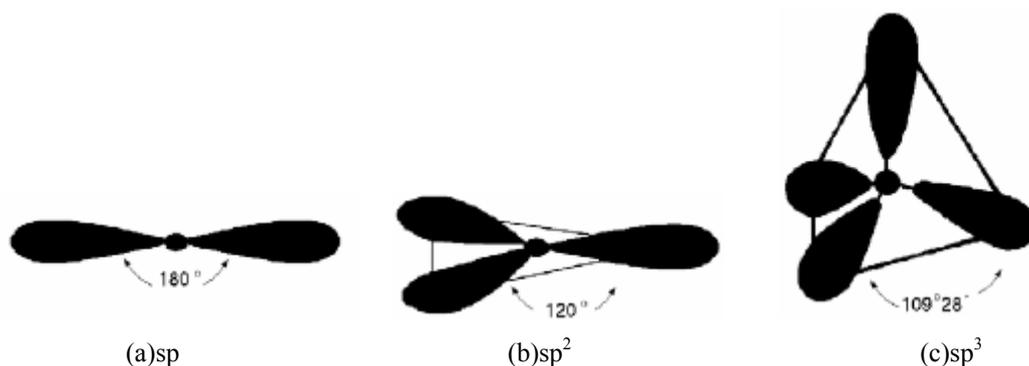


Figura 1.1 Espécies de hibridizações associadas ao átomo de carbono: (a) sp (geometria linear, ângulo de 180°); (b) sp^2 (geometria trigonal plana, ângulo de 120°) e (c) sp^3 (geometria tetraédrica, com ângulo de $109^\circ, 28'$).

Quando combinado dois ou mais átomos de carbono, é possível formar algumas das mais conhecidas alotropias do carbono, a exemplo do diamante, da grafite, e, mais facilmente, em formas não tão puras, como o carvão. Além destas, grande parte das substâncias orgânicas possuem átomos de carbono em sua composição. Associa-se a vasta variedade de compostos que apresenta carbono em suas ligações à presença de *orbitais híbridos*. A explicação para o aparecimento destes orbitais é bem simples: de acordo com a configuração do carbono, os elétrons que se encontram nos subníveis s , a saber $1s^2$ e $2s^2$, estão emparelhados. Isto é, o *spin* total (soma algébrica dos *spins* associados a cada um dos elétrons) é nulo. Reconhece-se que o orbital p comporta, no

máximo, seis elétrons. Mas, no caso do carbono, só apresenta dois elétrons que devem estar distribuídos segundo a Regra de Hund. Sendo assim, os dois elétrons no subnível p poderão ser distribuídos do seguinte modo: $2p_x$, $2p_y$, e $2p_z^0$. Está claro que os elétrons nos dois primeiros orbitais estão desemparelhados e, como o último orbital encontra-se vazio, inferi-se que o carbono é bivalente. Mas sabemos que o carbono é tetravalente (do contrário não existiria o metano). Se isto é verdade, então o carbono deve ter quatro elétrons com *spins* desemparelhados. Uma forma simples de tornar satisfeita esta condição é *promover* um dos elétrons $2s$ para o subnível $2p$. Esta promoção resulta numa nova configuração para o carbono: $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$. Diz-se, então, que os quatro últimos orbitais são híbridos e possuem quatro elétrons desemparelhados (um elétron em cada orbital). Como existem três orbitais p e um orbital s , os quatros são ditos serem do tipo sp^3 .

No gás metano, por exemplo, um átomo de carbono está ligado a quatro átomos de hidrogênio (prova da tetravalência do carbono), cada uma das quatro ligações feitas é rotulada,

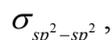


Do ponto de vista geométrico, os orbitais se distribuem de forma que exista a maior simetria possível (a alta simetria entre os orbitais moleculares diminui, por exemplo, a possibilidade de distorções (tensões) nas ligações, o que implicaria numa instabilidade da molécula como um todo. O estado de mais baixa energia é atingido quando a condição de simetria é obtida).

Coisa interessante ocorre com o carbono quando faz ligações duplas e triplas (por exemplo, o etileno (ligação dupla) e o acetileno (ligação tripla)).

No caso do etileno, onde ocorre ligação dupla, cada átomo de carbono reserva dois orbitais p para formar o híbrido sp^2 . Se for assim, serão utilizados quatro orbitais p no total, dando origem à ligação σ (sigma). Os dois outros orbitais p restantes, um para cada átomo de carbono, serão usados para formar outra espécie de ligação (conhecida como ligação π).

Uma vez concretizada a ligação entre os átomos de carbono, observa-se o surgimento do orbital molecular híbrido,



e uma ligação do tipo π (lê-se: pi), entre os carbonos. Neste, como agora só existirão dois orbitais p e um orbital s , o híbrido será conhecido como sp^2 .

Similarmente, na ligação tripla (que ocorre, conforme mencionado, no acetileno) será reservado dois orbitais tipo p , um para cada átomo de carbono. A combinação destes orbitais com o orbital s , também de cada átomo, dará origem ao híbrido sp (dando origem à ligação σ). Restarão quatro outros orbitais p , os quais irão formar duas ligações, denominadas π . para formarem as duas ligações especiais π .

Tal qual nos casos anteriores, formada a ligação entre os átomos de carbono, observa-se o aparecimento do orbital molecular,



e os dois orbitais π mencionados.

A hibridização sp é linear e, portanto, apresenta ângulo de ligação igual a 180° , conforme Figura 1.2(a); a sp^2 também está contida num plano, mas o ângulo entre as ligações é de 120° (daí chamá-la *trigonal plana*); enfim, a hibridização sp^3 é tetraédrica, com um ângulo de $109^\circ 28'$.

1.4 Os Fullerenos

A descoberta dos fullerenos aconteceu por um acaso, conforme comentado na introdução deste texto. H. W. Kroto et al.⁸ tentavam descobrir como se formavam as longas cadeias carbônicas no meio interestelar. O que descobriram levaram-nos mais longe do que pretendiam: foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química, em 1996, pela descoberta dos *fullerenos*.

A denominação *fullerenos* (do inglês *fullerene*) foi uma homenagem devida a um dos maiores inventores do século XX, o norte-americano Buckminster

Fuller. Ele foi o idealizador, entre outras coisas, do mais famoso domo geodésico do mundo. Como as macro-moléculas encontradas tinham formas similares aos domos projetados pelo famoso pensador, Kroto et al.⁸ denominaram-nas de *fullerene*. Em particular, a molécula C_{60} é conhecida como *buckball*.

O que se denomina *fulerenos* são, do ponto de vista geométrico, *gaiolas* ou poliedros regulares formados pela combinação de pentágonos e hexágonos. Estas *gaiolas*, ou *clusters* de átomos de carbonos, é que foram detectados pelo espectrômetro de massa de tempo de voo utilizado pelos referidos pesquisadores.

Do ponto de vista químico, o mais conhecido destes *clusters*, a molécula de C_{60} , é composta por 60 átomos de carbonos. Se imaginar estes sessenta átomos distribuídos de modo a formar um poliedro regular, cada um destes átomos será, passando para uma visão geométrica, um vértice deste poliedro. Os vértices, então, estariam conectados. A interpretação química destas conexões é simples: representam as ligações entre os átomos. Numa linguagem geométrica também poderíamos chamá-las *arestas* do poliedro. A morfologia desta molécula revela estreita semelhança com o que chamamos um icosaedro truncado, apresentando 12 (doze) anéis pentagonais e 20 (vinte) hexagonais. A Figura 1.2(i) mostra a molécula C_{60} com seus anéis penta e hexagonais; a Figura 1.2(ii) apresenta a molécula C_{20} , sendo perceptível existir somente pentágonos (12, conforme será explicado em seguida).

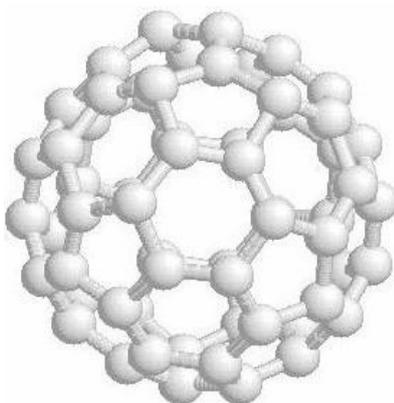


Figura 1. 2(i) A molécula C_{60} . Nota para as faces pentagonais e hexagonais presentes na molécula e sua forma esférica.



Figura 1. 2(ii) A molécula C_{20} . Deve-se notar a inexistência de faces hexagonais.

Existe um teorema que relaciona as faces, os vértices e as arestas de um poliedro; é conhecido como *Teorema de Euler*. Segundo Euler, para um poliedro é sempre válida a relação:

$$f + v - a = 2, \quad (1.1)$$

onde f , v e a representam, respectivamente, os números de faces, vértices e arestas do poliedro. Considerando que um fulereno qualquer seja formado por p pentágonos e h hexágonos (distribuídos em sua superfície, naturalmente), então o número de faces de um polígono associado a este fulereno é dado por,

$$f = p + h.$$

O número de arestas pode ser obtido considerando que duas faces vizinhas têm uma aresta em comum. Se for assim, então,

$$a = \frac{1}{2} \cdot (6 \cdot h + 5 \cdot p).$$

Da mesma forma, o número de vértices do poliedro é encontrado levando-se em conta que um mesmo sítio (ou vértice) é compartilhado por três faces vizinhas. Sendo assim,

$$v = \frac{1}{3} \cdot (6 \cdot h + 5 \cdot p).$$

Para resolver este sistema de equações, reescrevamos as expressões encontradas para as faces, arestas e vértices num formato preferível,

$$\begin{aligned}f &= h + p, \\2 \cdot a &= 6 \cdot h + 5 \cdot p, \\3 \cdot v &= 6 \cdot h + 5 \cdot p,\end{aligned}$$

ou, ainda,

$$\begin{aligned}(i) \quad 6 \cdot f &= 6 \cdot h + 6 \cdot p, \\(ii) \quad 6 \cdot a &= 18 \cdot h + 15 \cdot p, \\(iii) \quad 6 \cdot v &= 12 \cdot h + 10 \cdot p.\end{aligned}$$

Subtraindo **(iii)** de **(ii)**, e somando o resultado desta operação com **(i)**, obtém-se,

$$\begin{aligned}6 \cdot a &= 15 \cdot h + 18 \cdot p, \\6 \cdot v - 6 \cdot a + 6 \cdot f &= p, \\6 \cdot (v - a + f) &= p, \\6 \cdot 2 &= p, \\p &= 12,\end{aligned}$$

onde foi aplicado o Teorema de Euler à quantidade entre parênteses. O resultado final mostra que, qualquer que seja o poliedro, ele deverá ter, sempre, 12 pentágonos. Não há imposições quanto ao número de hexágonos (qualquer valor maior ou igual a zero).

A molécula C_{20} apresenta, somente, os 12 pentágonos (não há hexágonos).

1.5 Os Nanotubos

As descobertas não pararam em 1985. Seis anos depois, em 1991, nos laboratórios da *NEC Corporation*, Japão, Sumio Iijima⁹ anunciou ao mundo a descoberta de mais uma forma alotrópica do carbono. A técnica usada por Iijima⁹ foi a mesma empregada na obtenção dos fulerenos. Ao contrário do que se poderia pensar, os primeiros nanotubos observados não eram ocos: tratava-se de estruturas que podiam ser vistas como folhas de grafite enroladas na forma de cilindros e acomodadas umas no interior das outras. Mas tarde, com a síntese de nanotubos que apresentavam uma só camada, tornou-se oportuno diferenciar estas estruturas. Aos nanotubos inicialmente sintetizados por Iijima⁹ deu-se o nome de Nanotubo de Carbono de Parede Múltipla (MWNT, do inglês *Multi Walled Carbon Nanotube*) e aos obtidos posteriormente com o uso de um catalisador e que apresentavam uma só camada deram o nome de Nanotubo de Carbono de Parede Única (SWNT, do inglês *Single Walled Carbon Nanotube*).

Teoricamente, um SWNT aberto nas extremidades pode ser obtido *enrolando* uma folha de grafite tal qual a mostrada na Figura 1.3 (a folha de grafite é chamada *grafeno*). Igualmente, nanotubos MWNTs podem ser obtidos enrolando a grafite (isto é, várias folhas de grafeno superpostas).

Diferentes nanotubos serão obtidos de acordo com a maneira com que a folha de grafite, ou o grafeno, será *enrolado* em torno do eixo do tubo. Isto constitui o que se convencionou chamar a quiralidade do nanotubo. Na Figura 1.3, o vetor quiral é aquele que tem direção definida pelo segmento *OM* e o sentido de *O* para *M*. É desnecessário dizer que o módulo deste vetor fornece o comprimento da circunferência subtendida pelo nanotubo gerado.¹⁵

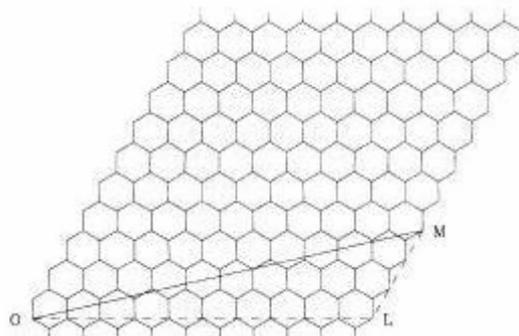


Figura 1.3 Folha de grafite. O nanotubo (OL,LM) é obtido conectando o lado esquerdo da figura ao lado direito, de modo que o ponto O e o ponto M fiquem superpostos; com isto, o segmento OM será interpretado como a circunferência do nanotubo. O nanotubo quiral mostrado na figura é o $(10,3)$.

Para que se possa entender completamente o processo de formação do nanotubo, vamos definir de forma mais rigorosa o chamado vetor quiral: sua função é conectar sítios cristalograficamente idênticos. Sempre poderá ser decomposto em dois outros vetores; a partir destas componentes facilmente obtém-se os inteiros m e n , conforme Figura 1.4.

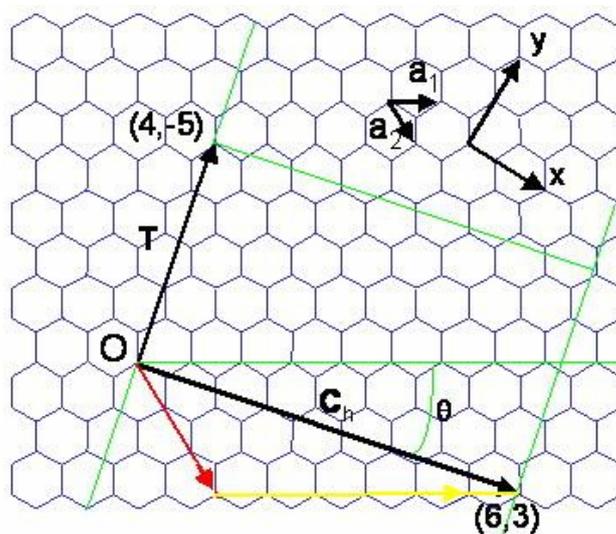


Figura 1.4 Exibe o vetor quiral, decomposto em duas de suas componentes, as quais fornecem os inteiros n e m , que definem o nanotubo; o vetor de translação da rede, \mathbf{T} , indica a direção do eixo do nanotubo e θ é o ângulo quiral.

Visto que o vetor quiral pode ser escrito como uma combinação dos dois vetores da rede hexagonal, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , então é lícito escrever a relação entre estes vetores como segue,

$$C_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2. \quad (1.2)$$

É interessante notar que o ângulo entre os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 é de 60° e que a célula unitária na rede hexagonal possui, apenas, dois átomos e é conveniente definida pelos vetores quiral e de translação do nanotubo (o vetor de translação, \mathbf{T} , pode ser visto na Figura 1.4 e apresenta a mesma direção do eixo do tubo).

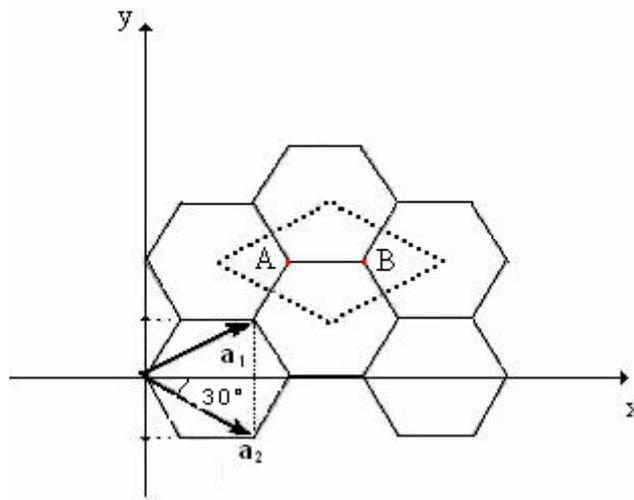


Figura 1.5 Decomposição dos vetores da rede; o losango indica a célula unitária, contendo os átomos A e B .

Se for assim, em acordo com a Figura 1.5, os vetores da rede hexagonal podem ser escrito como se segue,

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a_1 \cdot \hat{x} + \frac{1}{2} \cdot a_1 \cdot \hat{y}, \\ \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a_2 \cdot \hat{x} - \frac{1}{2} \cdot a_2 \cdot \hat{y}. \end{cases} \quad (1.3)$$

Os módulos dos vetores da rede podem ser escritos como função das ligações entre os átomos de carbono, designadas por a_{c-c} , conforme mostra-se abaixo,

$$\begin{aligned}
a_1^2 &= a_{c-c}^2 + a_{c-c}^2 - 2 \cdot a_{c-c} \cdot a_{c-c} \cdot \cos(120^\circ), \\
&= 3 \cdot a_{c-c}^2, \\
a_1 = a_2 = a &= \sqrt{3} \cdot a_{c-c},
\end{aligned} \tag{1.4}$$

o que torna possível reescrever a Equação 1.3, conforme se segue,

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a, \frac{1}{2} \cdot a \right), \\ \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a, -\frac{1}{2} \cdot a \right), \end{cases}$$

ou,

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \cdot a, \\ \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \cdot a. \end{cases} \tag{1.5}$$

O comprimento da ligação carbono-carbono, a_{c-c} , no grafeno, é igual a **1,421Å**. Costuma-se usar este valor também para as ligações entre carbonos no nanotubo. Este fato permite reescrever a Equação 1.5, fazendo uso da Equação 1.4,

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2} \right) \cdot \sqrt{3} \cdot a_{c-c}, \\ \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{3}{2} \right) \cdot \sqrt{3} \cdot a_{c-c}, \end{cases}$$

ou, o que dá no mesmo,

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \cdot a_{c-c}, \\ \vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \cdot a_{c-c}. \end{cases} \quad (1.6)$$

Com estes resultados, é possível calcular o diâmetro de um nanotubo qualquer. Já foi mencionado que o comprimento da circunferência associado a um nanotubo pode ser obtida calculando o módulo do vetor quiral. Se for assim, então,

$$\begin{aligned} \vec{C}_h &= n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2, \\ |\vec{C}_h| &= \sqrt{\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h}, \\ &= \sqrt{(n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2) \cdot (n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2)}, \\ &= \sqrt{n^2 \cdot a_1^2 + m^2 \cdot a_2^2 + 2 \cdot n \cdot m \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot \cos 60^\circ}, \\ |\vec{C}_h| &= \sqrt{n^2 \cdot a_1^2 + m^2 \cdot a_2^2 + n \cdot m \cdot a_1 \cdot a_2}, \end{aligned}$$

mas, em acordo com a Equação 1.4, a saber,

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = \sqrt{3} \cdot a_{c-c},$$

então,

espiralam-se em torno do eixo do tubo, enquanto nas outras duas formas estão alinhados com o referido eixo, podendo ser distinguidos através das características que apresentam em suas extremidades.

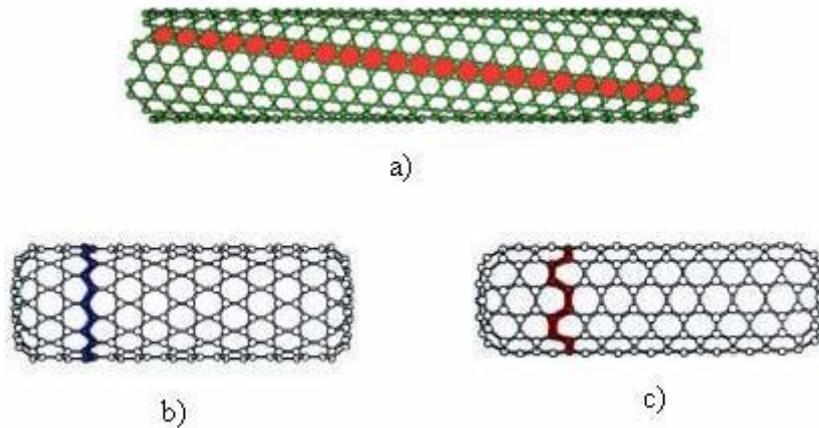


Figura 1.7 Tipos de nanotubos: (a) Quiral (do inglês *chiral*); ângulos quirais situados no intervalo $0 < \theta < 30^\circ$; (b) *Zigzag* implica em $\theta = 0^\circ$ e (c) *Armchair* (ou *cadeira de braço*, numa tradução livre), subentendo ângulo quiral igual a 30° .

Além do diâmetro do tubo, há uma outra grandeza de interesse associada com o vetor quiral: é o ângulo de quiralidade. Este nada mais é que o ângulo entre o vetor quiral e a direção translacional que define o nanotubo tipo *zigzag*, conforme a Figura 1.4. Este ângulo pode ser obtido facilmente considerando os produtos vetoriais (módulo) e escalar do vetor quiral em relação a esta direção especial. Matematicamente,

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\|\vec{C}_h \times \vec{a}_1\|}{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}. \quad (1.8)$$

Considerando as Equações 1.2 e 1.5,

$$\begin{aligned}
\operatorname{tg}\theta &= \frac{\|\vec{C}_h \times \vec{a}_1\|}{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}, \\
\vec{C}_h \times \vec{a}_1 &= (n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2) \times \vec{a}_1, \\
&= m \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_1, \\
&= \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot m \cdot a^2 \cdot \hat{k}.
\end{aligned}$$

Calculando o produto interno,

$$\begin{aligned}
\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 &= (n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_1, \\
&= n \cdot \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_1, \\
&= n \cdot a^2 + \frac{m \cdot a^2}{2}, \\
\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 &= \frac{1}{2}(2 \cdot n + m) \cdot a^2,
\end{aligned}$$

e assim, realizando as substituições,

$$\begin{aligned}
\operatorname{tg}\theta &= \frac{\|\vec{C}_h \times \vec{a}_1\|}{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}, \\
&= \frac{\sqrt{3} \cdot m}{(2 \cdot n + m)}, \\
\theta &= \operatorname{arctg} \left[\frac{\sqrt{3} \cdot m}{(2 \cdot n + m)} \right].
\end{aligned} \tag{1.9}$$

A tabela 1.1 exhibe os ângulos quirais em todas as direções acessíveis ao vetor quiral,

Tipo	Ângulo θ
Zigzag (m=0)	0^0
Armchair(m=n)	30^0
Tubos quirais	$0^0 < \theta < 30^0$

Tabela 1.1 Formas especiais de nanotubos e os respectivos ângulos quirais.

A tabela 1.2 fornece o diâmetro do tubo em função das duas direções translacionais especiais:

Tipo	Diâmetro
Zigzag (n,0)	$\frac{\sqrt{3}}{\pi} \cdot n \cdot a_{c-c}$
Armchair (n,n)	$\frac{3}{\pi} \cdot n \cdot a_{c-c}$

Tabela 1.2 Diâmetro do nanotubo em função do tipo.

As informações que temos nos permitem calcular o módulo do vetor de translação do nanotubo. Para este fim, escreve-se este vetor como se segue,

$$\vec{T} = l_1 \cdot \vec{a}_1 + l_2 \cdot \vec{a}_2, \quad (1.10)$$

o que é perfeitamente lícito já que qualquer vetor pode ser escrito em função das duas bases mencionadas. Como o vetor de translação da rede e o vetor quiral são perpendiculares entre si, a seguinte condição deve ser satisfeita,

$$\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0,$$

isto é, o produto escalar entre estes vetores é nulo. Assim,

$$\begin{aligned}
\vec{T} \cdot \vec{C}_h &= (l_1 \cdot \vec{a}_1 + l_2 \cdot \vec{a}_2) \cdot (n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2) = 0, \\
&= l_1 \cdot n \cdot (\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1) + l_1 \cdot m \cdot (\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2) + l_2 \cdot n \cdot (\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_1) + l_2 \cdot m \cdot (\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2) = 0, \\
&= l_1 \cdot n \cdot a_1^2 + l_1 \cdot m \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot \cos 60^\circ + l_2 \cdot n \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot \cos 60^\circ + l_2 \cdot m \cdot a_2^2 = 0, \\
&= l_1 \cdot n \cdot a^2 + l_1 \cdot m \cdot a^2 \cdot \frac{1}{2} + l_2 \cdot n \cdot a^2 \cdot \frac{1}{2} + l_2 \cdot m \cdot a^2 = 0, \\
(l_1 \cdot n + l_2 \cdot m) \cdot a^2 + \frac{1}{2} \cdot (l_1 \cdot m + l_2 \cdot n) \cdot a^2 &= 0.
\end{aligned}$$

Manipulando,

$$\begin{aligned}
\frac{l_1}{(2 \cdot m + n)} &= -\frac{l_2}{(2 \cdot n + m)} = \frac{1}{d_R}, \\
l_1 &= \frac{2 \cdot m + n}{d_R}, \\
l_2 &= -\frac{(2 \cdot n + m)}{d_R}.
\end{aligned}$$

Procedendo às substituições,

$$\vec{T} = \frac{1}{d_R} \left[(2 \cdot m + n) \cdot \vec{a}_1 - (2 \cdot n + m) \cdot \vec{a}_2 \right]. \quad (1.11)$$

Ao módulo do vetor de translação (lembrar que os vetores quiral e de translação definem a célula unitária) está associado o comprimento da rede unitária ao longo do eixo do tubo e é dado por,

$$\begin{aligned}
|\vec{T}| &= \sqrt{\vec{T} \cdot \vec{T}}, \\
&= \sqrt{\frac{1}{(d_R)^2} \left[(2 \cdot m + n) \cdot \vec{a}_1 - (2 \cdot n + m) \cdot \vec{a}_2 \right] \cdot \left[(2 \cdot m + n) \cdot \vec{a}_1 - (2 \cdot n + m) \cdot \vec{a}_2 \right]}, \\
&= \frac{1}{d_R} \cdot \sqrt{(2 \cdot m + n)^2 \cdot a^2 + (2 \cdot n + m)^2 \cdot a^2 - 2 \cdot (2 \cdot m + n) \cdot (2 \cdot n + m) \cdot a^2 \cdot \cos 60^\circ},
\end{aligned}$$

visto que, em acordo com a Equação 1.4, a saber,

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = \sqrt{3} \cdot a_{c-c},$$

permitindo escrever o vetor de translação como se segue,

$$|\vec{T}| = \frac{a}{d_R} \cdot \sqrt{(2 \cdot m + n)^2 + (2 \cdot n + m)^2 - (2 \cdot m + n) \cdot (2 \cdot n + m)}.$$

A última expressão pode ser simplificada ainda mais por meio de operações elementares,

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3} \cdot a}{d_R} \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}. \quad (1.12)$$

Foi mostrado que,

$$|\vec{C}_h| = a \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}.$$

Expressão que permite reescrever a Equação 1.12, passando esta a ter a forma,

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} \cdot |\vec{C}_h|, \quad (1.13)$$

ou, ainda,

$$|\vec{T}| = \frac{3 \cdot a_{c-c}}{d_R} \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}. \quad (1.14)$$

Em nossos cálculos considera-se¹⁵,

$$d_R = d, \quad (1.15(a))$$

se $n-m$ não for um múltiplo de $3d$ ou,

$$d_R = 3d, \quad (1.15(b))$$

se $n-m$ for um múltiplo de $3d$; nestas equações, d é o *maior divisor comum* de (n,m) .

As propriedades estruturais e eletrônicas do nanotubo são fortemente influenciadas pela simetria que apresenta. Nanotubos nos quais a diferença $n-m$ é múltiplo de $3d$, onde d é um número inteiro e não nulo, são semicondutores, apresentando energia de *gap* tão pequena que poderiam ser confundidos com nanotubos metálicos. Aqueles nanotubos que apresentam simetria similar a uma *cadeira de braço* (tradução livre do vocábulo *armchair*) são sempre metálicos. Qualquer outro nanotubo que não se encaixe nestas condições, é semicondutor com energia de *gap* considerável, de forma que são bem distintos dos metálicos.¹⁵

Uma informação muitas vezes útil que pode ser obtida com o emprego dos vetores aqui definidos é o número de hexágonos por célula unitária, $N^{(hex)}$, isto é, a relação entre a área da célula unitária, definida pelos vetores quiral e de translação, e a área do hexágono, definida pelos vetores da base. Matematicamente,

$$N^{(hex)} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}. \quad (1.16)$$

Calculando os produtos vetoriais,

$$\begin{aligned}
\bar{C}_h \times \bar{T} &= \frac{1}{d_R} \cdot (n \cdot \bar{a}_1 + m \cdot \bar{a}_2) \times [(2 \cdot m + n) \cdot \bar{a}_1 - (2 \cdot n + m) \cdot \bar{a}_2], \\
&= \frac{1}{d_R} \cdot \left[n \cdot (2 \cdot m + n) \cdot (\bar{a}_1 \times \bar{a}_1) - (2 \cdot n + m) \cdot n \cdot (\bar{a}_1 \times \bar{a}_2) + \right. \\
&\quad \left. + (2 \cdot m + n) \cdot m \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_1) - (2 \cdot n + m) \cdot m \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_2) \right], \\
&= \frac{1}{d_R} \cdot \left[-(2 \cdot n + m) \cdot n \cdot (\bar{a}_1 \times \bar{a}_2) + (2 \cdot m + n) \cdot m \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_1) \right].
\end{aligned}$$

Mas,

$$\begin{aligned}
(\bar{a}_1 \times \bar{a}_1) &= (\bar{a}_2 \times \bar{a}_2) = 0, \\
(\bar{a}_1 \times \bar{a}_2) &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot \hat{k}, \\
(\bar{a}_2 \times \bar{a}_1) &= \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot \hat{k}.
\end{aligned}$$

Conduzindo a,

$$\begin{aligned}
\bar{C}_h \times \bar{T} &= \frac{1}{d_R} \cdot \left[-(2 \cdot n + m) \cdot n \cdot \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \right) + (2 \cdot m + n) \cdot m \cdot \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \right) \right] \cdot \hat{k}, \\
&= [(2 \cdot n + m) \cdot n + (2 \cdot m + n) \cdot m] \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot \hat{k}.
\end{aligned}$$

Como resultado, a Equação 1.16 resultará em,

$$\begin{aligned}
N^{(hex)} &= \frac{1}{d_R} \cdot \frac{[(2 \cdot n + m) \cdot n + (2 \cdot m + n) \cdot m] \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2}{\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2}, \\
&= \frac{2}{d_R} \cdot (m^2 + n^2 + m \cdot n). \tag{1.17}
\end{aligned}$$

O número de hexágonos para nanotubos com terminações em *zigzag* e *armchair*, pode, então, ser facilmente calculado. No primeiro caso, deve-se tomar $m=0$ (*zigzag*),

isto é, o vetor quiral é dado por $(n,0)$. Como o maior divisor comum entre n e m é o próprio n então $d=n$. Considerando que n não é um múltiplo de $3n$ (o inverso é verdadeiro), então, aplicando a condição dada pela Equação 1.5, $d_R = n$. Se for assim,

$$N^{(hex)} = \frac{2}{d_R} \cdot (m^2 + n^2 + m \cdot n)_{m=0} = \frac{2 \cdot n^2}{n} = 2 \cdot n. \quad (1.18)$$

Para os nanotubos tipo *armchair*, o raciocínio é o mesmo: apenas deve-se observar que o vetor quiral é dado por (n,n) . Sendo assim, o maior divisor comum é o próprio n (ou seja, $d=n$). Contudo, $n-n=0$. E zero é múltiplo de $3n$. Logo, deve-se tomar $d_R=3n$. Portanto,

$$N^{(hex)} = \frac{2}{d_R} \cdot (m^2 + n^2 + m \cdot n)_{m=0} = \frac{6 \cdot n^2}{3 \cdot n} = 2 \cdot n, \quad (1.19)$$

e concluímos que, tanto para tubos *zigzag* quanto para *armchair*, o número de hexágonos é dado por $N^{(hex)}=2n$.

Um interessante artigo envolvendo cálculos de energia ligante em nanotubos ocos foi reportado por Erkoç e Özkaymak¹⁶. A singularidade neste trabalho é que os cálculos foram realizados com base em dois parâmetros: o parâmetro L , representando o número de hexágonos ao longo do comprimento e W , indicando o número de hexágonos em torno da circunferência do nanotubo.

1.6 Aplicações

A literatura apresenta numerosas aplicações para os nanotubos e fulerenos. Química, medicina e eletrônica são apenas algumas das grandes áreas em que se vislumbram muitas das aplicações da nanotecnologia. Por exemplo, nas indústrias

químicas, a nanotecnologia possibilita maior e melhor aderência de catalisadores. No Brasil, o químico Jairton Dupont, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, numa parceria com a Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A.), conseguiu sintetizar um solvente reciclável e não tóxico capaz de desagregar nanopartículas usadas como catalisador. Henrique Toma e colaboradores, da Universidade Federal de São Paulo, conseguiram desenvolver um nanosensor capaz de detectar o nível de conservantes nos alimentos. No Nordeste do Brasil, o químico Petrus Santa Cruz Oliveira, da Universidade Federal de Pernambuco, patenteou um dosímetro que utiliza uma molécula capaz de captar e emitir luz ultravioleta. A emissão diminui à medida que a radiação vai se intensificando. Nos tempos atuais, em que a temperatura vem aumentando gradativamente em algumas regiões do planeta (em especial o Brasil) devido ao *efeito estufa*, a invenção do químico pernambucano encontra aplicação imediata. Na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a farmacêutica Sílvia Staniaçuak Guterrez, conseguiu sintetizar o que é considerado o primeiro nanocarregador seco. No interior deste dispositivo é colocado o princípio ativo de algum medicamento, que é liberado ao atingir a região do corpo afetada por alguma enfermidade¹⁷.

Liderados por L. H. Mattoso, pesquisadores da EMBRAPA (*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária*) desenvolveram a chamada Língua Eletrônica, um dispositivo que combina sensores químicos de espessura nanométrica, com um sofisticado programa de computador para detectar sabores, sendo construída, de acordo com a EMBRAPA, “... para ser mais sensível que a língua humana e desenvolvida para avaliar a qualidade e paladar de bebidas, entre elas, a água, o vinho, o leite e o café”.¹⁸

Pensar que na eletrônica está uma aplicação natural para os nanotubos, é acertado. Na década de quarenta, quando surgiu o primeiro computador eletrônico, o chamado ENIAC, não se cogitava que suas dimensões poderiam ser reduzidas. O ENIAC ocupava todo o andar de um prédio. Hoje em dia, as funções que este ancestral dos sofisticados computadores atuais desempenhavam podem ser realizadas em nossas casas, por dispositivos que não ocupam tanto espaço. Para que isto ocorresse, passamos das válvulas aos resistores, e daí aos *microchips*. Contudo, a contínua miniaturização dos microprocessadores tem limites. Limites que envolvem o maquinário utilizado em sua confecção e, obviamente, o material de que é feito (neste caso, o silício). Calcula-se que a partir de 2012 não mais sejamos capazes de reduzir dispositivos baseados no silício, pois este terá atingido seu limite físico (esta afirmação é baseada na Lei Moore, mencionada anteriormente). Os nanotubos prometem substituir, com vantagens, o lugar

que está sendo ocupado pelo silício. Isto porque, em geral, apresentam propriedades que raramente observa-se numa mesma estrutura: elevada estabilidade térmica, enorme resistência à tração (um *SWNT* tem módulo de Young próximo de um terapascal), superlativa resiliência (ou a capacidade de resistir a choques) e comportamento que podem oscilar entre o metálico e o semicondutor, estes dependendo apenas de fatores geométricos, tais como quiralidade e diâmetro do tubo. Por apresentar estas características, e outras mais, cogita-se que os nanotubos podem servir de conexão entre dispositivos eletrônicos.

Exemplo prático do que foi comentado acima é o trabalho desenvolvido por Byun et al.¹⁹, envolvendo a fabricação de dispositivos para a armazenagem de dados, de informações.

Uma aplicação talvez não tão usual para os nanotubos seja usá-lo como dispositivo para armazenagem de gás (em especial o hidrogênio, por ser um tipo de gás bastante inflamável)²⁰, devendo esta aplicação ao enorme espaço não utilizado no interior dos *SWNT*.

As aplicações para os nanotubos de carbono não se esgotam com o que foi citado.

As estruturas *peapods* apresentam ampla variedade de aplicações. Podem ser utilizados como osciladores com frequência da ordem de gigahertz.²¹ A nanocápsula pode ser empregada como um depósito para o armazenamento de substâncias que deseja-se transferir de um ponto a outro.

O estudo destas estruturas é justificado, ainda, pelo fato de muitas propriedades dos nanotubos serem modificadas quando neles são inseridas moléculas estranhas, tais como os fulerenos.

Capítulo 2 - Métodos Teóricos

2.1 Introdução

Um observador imparcial que atentasse para o momento histórico em que surgiram os dois mais conhecidos métodos de simulação computacional, a Dinâmica Molecular e o Método Monte Carlo,^{1,2} decerto acharia intrigante o fato de o mundo estar imerso em duas formas diferentes de Guerra: o método Monte Carlo surge pouco antes do final da 2ª Grande Guerra; a Dinâmica Molecular, durante a chamada Guerra Fria. Como que para corroborar suas suspeitas, sabe-se que uma das aplicações iniciais do Método Monte Carlo,^{1,2} foi o estudo da difusão de nêutrons em materiais físeis, enquanto um dos primeiros trabalhos publicados envolvendo Dinâmica Molecular discorria sobre a dinâmica da radiação em materiais.¹⁴

A técnica de Dinâmica Molecular aqui descrita será usada para calcular as propriedades de equilíbrio de um sistema clássico constituído por um número finito de partículas. Entenda-se por *sistema clássico* qualquer sistema que possa ser descrito com o uso das leis da mecânica clássica. Existirão duas formas de tratamento para estes sistemas: podemos tratar as partículas como interagentes ou não-interagentes. Se tratadas como interagentes, necessita-se de um potencial que descreva esta interação. Em caso contrário, têm-se um gás de partículas não-interagentes (na ausência de campos externos ao sistema, têm-se um gás de partículas livres).

Qualquer que seja o potencial usado para descrever as interações, o mesmo deve apresentar um conjunto de parâmetros que estarão associados ao sistema estudado. As condições sob as quais tais parâmetros foram determinados indicam o limite de validade do potencial. No modelo de Keating²², por exemplo, os parâmetros são obtidos ajustando o potencial às constantes elásticas dos materiais considerados. Assim, este modelo apresenta bons resultados quando as distorções nas ligações não são suficientes para provocar deformação significativa na topologia da molécula. O modelo de Tersoff² não apresenta esta limitação, tendo as vantagens de fornecer resultados mais precisos que os potenciais convencionais e podendo ser utilizado em sistemas diferentes

daqueles para os quais foi desenvolvido. Esta última vantagem indica a transferibilidade do potencial.

2.2 Dinâmica Molecular

A palavra *dinâmica* designa o movimento de um objeto maciço sujeito à ação de forças externas. Assim sendo, a chamada *Dinâmica Molecular* nada mais é que uma técnica de simulação computacional onde a evolução temporal de um conjunto de partículas interagentes é obtida a partir da integração de suas equações de movimento²³. Supondo a inexistência de campos externos ao conjunto de partículas encerradas num certo volume, ou simplesmente desprezando seus efeitos, seus movimentos serão descritos pelas leis da Mecânica Clássica. Sendo assim, a interação de dada partícula i com as demais afeta seu movimento; desta forma, a força resultante sob a partícula em questão é dada por,

$$\begin{cases} \vec{F}_i = m_i \cdot \vec{a}_i, \\ \vec{a}_i = \frac{1}{m_i} \cdot \vec{F}_i, \end{cases} \quad (2.1)$$

onde m_i e \vec{a}_i são, respectivamente, sua massa e aceleração resultante. Em geral é preferível utilizar uma *função energia potencial* em lugar da força propriamente dita. Assim, é lícito escrever,

$$\begin{cases} \vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} U, \\ \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = -\frac{1}{m_i} \nabla_{\vec{r}_i} U, \end{cases} \quad (2.2)$$

onde $U = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ é uma função que envolve as posições das N partículas do sistema, isto é, ela indica qual é a energia associada a cada estado (ou configuração). (No caso de um potencial a três corpos, a energia potencial dependerá, ainda, do ângulo de ligação, aumentando o chamado *grau de liberdade* do sistema). Naturalmente, a energia potencial, U , é uma característica macroscópica do sistema (tal como a pressão, o volume e a temperatura), mais conhecida como *energia interna*. Se for assim, podemos escrevê-la como uma soma sob todas as interações atômicas. A forma mais simples de escrever esta soma é supondo existir interações a dois corpos.

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i \sum_{i>j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (2.3)$$

A condição, $i>j$, que aparece na Equação 2.3, indica que cada par de partículas é tomado apenas uma vez no somatório. Assim, tem-se, sempre, $i \neq j$, condição necessária, pois na interação a dois corpos uma partícula não poderá interagir consigo mesma. Além disto, significa que as contribuições,

$$V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = V(|\vec{r}_j - \vec{r}_i|),$$

serão computadas apenas uma vez.

Do que até então foi exposto, deduz-se que o cálculo das propriedades do sistema de interesse depende, sobretudo, de nossa capacidade em conseguir bons valores para as coordenadas (seja de posição e/ou angulares) dos átomos.

A Equação 2.2 mostra a relação entre o potencial interatômico e a aceleração do sistema. Graças à existência desta conexão é possível realizar cálculos das propriedades dinâmicas do sistema. Nestes cálculos, considera-se que, dada uma configuração qualquer do sistema num instante t , a energia da conformação é dada pelo potencial interatômico e as posições, velocidades, e acelerações dos átomos podem ser obtidas através de um algoritmo, simulando sucessivas integrações da Equação 2.2. Está claro que as posições – e suas derivadas - obtidas por esta via devem corresponder a energia associada à configuração dos respectivos átomos.

A integração das equações de movimento é realizada a partir de um algoritmo. O *Algoritmo de Verlet*²⁴ é um dos mais conhecidos. Neste trabalho, contudo, é utilizado o algoritmo preditor-corretor desenvolvido por Nordsieck²⁵.

Na próxima subsecção será feita discussão completa sobre o referido algoritmo.

2.3 Algoritmo Preditor-Corretor de Nordsieck

O algoritmo de Nordsieck²⁵ aqui discutido é de até terceira ordem do incremento de tempo usado na simulação. Em outras palavras, é realizada uma expansão em série de Taylor da nova posição de uma partícula tendo decorrido um incremento de tempo Δt :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{\partial r_i(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 r_i(t)}{\partial t^2} (\Delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 r_i(t)}{\partial t^3} (\Delta t)^3. \quad (2.4)$$

Costuma-se simplificar a Equação 2.4, definindo,

$$v_i(t) = \frac{\partial r_i(t)}{\partial t} \cdot \Delta t, \quad (2.5)$$

$$a_i(t) = \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 r_i(t)}{\partial t^2} \cdot (\Delta t)^2, \quad (2.6)$$

$$c_i(t) = \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 r_i(t)}{\partial t^3} \cdot (\Delta t)^3, \quad (2.7)$$

então,

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t) + a_i(t) + c_i(t). \quad (2.8)$$

A expressão apresentada na Equação 2.8 é utilizada para calcular as posições preditas, sendo estas últimas escritas na forma preferencial,

$$r_i^p(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t) + a_i(t) + c_i(t). \quad (2.9)$$

Quanto as quantidades v_i , a_i e c_i terão seus valores preditos calculados a partir de derivadas temporais sucessivas da Equação 2.9,

$$\frac{\partial}{\partial t} [r_i^p(t + \Delta t)] = \frac{\partial r_i}{\partial t} + \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{\partial a_i}{\partial t} + \frac{\partial c_i}{\partial t},$$

onde assume-se que o incremento não muda com o tempo. Multiplicando ambos os lados da última equação por Δt , têm-se,

$$\frac{\partial}{\partial t} [r_i^p(t + \Delta t)] \cdot \Delta t = \frac{\partial r_i}{\partial t} \cdot \Delta t + \frac{\partial v_i}{\partial t} \cdot \Delta t + \frac{\partial a_i}{\partial t} \cdot \Delta t + \frac{\partial c_i}{\partial t} \cdot \Delta t.$$

Usando as Equações 2.5, 2.6, e 2.7, têm-se,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [r_i^p(t + \Delta t)] \cdot \Delta t &= \frac{\partial r_i}{\partial t} \cdot \Delta t + \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial r_i}{\partial t} \cdot \Delta t \right] \cdot \Delta t + \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \cdot (\Delta t)^2 \right] \cdot \Delta t + \\ &+ \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{3!} \cdot \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} \cdot (\Delta t)^3 \right] \cdot \Delta t. \end{aligned}$$

O incremento de tempo foi mantido constante durante toda a simulação. Sendo assim,

$$\frac{\partial}{\partial t} [r_i^p(t + \Delta t)] \cdot \Delta t = \frac{\partial r_i}{\partial t} \cdot \Delta t + \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \cdot (\Delta t)^2 + \frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} \cdot (\Delta t)^3 + \frac{1}{3!} \cdot \frac{\partial^4 r_i}{\partial t^4} \cdot (\Delta t)^4.$$

Já foi mencionado que a aproximação feita neste trabalho é de terceira ordem, no incremento de tempo. Logo, termos à quarta potência no tempo podem ser desprezados. Portanto, reescrevendo a última fórmula,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[r_i^p(t + \Delta t) \right] \cdot \Delta t = \frac{\partial r_i}{\partial t} \cdot \Delta t + \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \cdot (\Delta t)^2 + \frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} \cdot (\Delta t)^3. \quad (2.10)$$

A expressão anterior pode ser simplificada ainda mais. Para tanto, considere o artifício matemático,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[r_i^p(t + \Delta t) \right] \cdot \Delta t = \frac{\partial r_i}{\partial t} \cdot \Delta t + 2 \cdot \frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \cdot (\Delta t)^2 + 3 \cdot \frac{1}{3 \cdot 2!} \cdot \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} \cdot (\Delta t)^3.$$

Aplicando, em seguida, as Equações 2.5, 2.6, e 2.7, têm-se como resultado,

$$v_i^p(t + \Delta t) = v_i(t) + 2 \cdot a_i(t) + 3 \cdot c_i(t). \quad (2.11)$$

A Equação 2.11 fornece a velocidade predita para a partícula. O cálculo da aceleração segue o mesmo raciocínio.

Derivando temporalmente a Equação 2.11,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[v_i^p(t + \Delta t) \right] = \frac{\partial}{\partial t} v_i(t) + 2 \cdot \frac{\partial}{\partial t} a_i(t) + 3 \cdot \frac{\partial}{\partial t} c_i(t).$$

Multiplicando ambos os membros pelo incremento Δt e usando as definições das quantidades v_i , a_i e c_i , obtém-se,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[v_i^p(t + \Delta t) \right] \cdot \Delta t = \frac{\partial v_i}{\partial t} \cdot \Delta t + 2 \cdot \frac{\partial a_i}{\partial t} \cdot \Delta t + 3 \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} \cdot \Delta t,$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [r_i^p(t + \Delta t)] \cdot \Delta t \right\} \cdot \Delta t &= \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial r_i}{\partial t} \cdot \Delta t \right] \cdot \Delta t + 2 \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \cdot (\Delta t)^2 \right] \cdot \Delta t + \\ &+ 3 \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} \cdot (\Delta t)^3 \right] \cdot \Delta t. \end{aligned}$$

Simplificando,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} [r_i^p(t + \Delta t)] \cdot (\Delta t)^2 = \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \cdot (\Delta t)^2 + 2 \cdot \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} \cdot (\Delta t)^3 + 3 \cdot \frac{\partial^4 r_i}{\partial t^4} \cdot (\Delta t)^4,$$

Eliminando o termo de quarta ordem,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} [r_i^p(t + \Delta t)] \cdot (\Delta t)^2 = \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \cdot (\Delta t)^2 + 2 \cdot \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} \cdot (\Delta t)^3. \quad (2.12)$$

Empregando artifícios matemáticos,

$$2 \cdot \frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} [r_i^p(t + \Delta t)] \cdot (\Delta t)^2 = 2 \cdot \frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \cdot (\Delta t)^2 + 2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2 \cdot 3} \cdot \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} \cdot (\Delta t)^3.$$

o que torna lícito escrever,

$$2 \cdot a_i^p(t + \Delta t) = 2 \cdot a_i(t) + 6 \cdot c_i(t),$$

ou,

$$a_i^p(t + \Delta t) = a_i(t) + 3 \cdot c_i(t), \quad (2.13)$$

expressão usada para no cálculo da aceleração predita.

Por fim, derivando a Equação 2.13, obtém-se,

$$\frac{\partial}{\partial t} [a_i^p(t + \Delta t)] = \frac{\partial}{\partial t} [a_i(t)] + \frac{\partial}{\partial t} [c_i(t)].$$

Considerando as definições das duas quantidades,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial t^2} [r_i^p(t + \Delta t)] \cdot (\Delta t)^2 \right\} = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial t^2} [r_i(t)] \cdot (\Delta t)^2 \right\} + \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial^3}{\partial t^3} [r_i(t)] \cdot (\Delta t)^3 \right\}.$$

Efetuada as operações,

$$\frac{\partial^3}{\partial t^3} [r_i^p(t + \Delta t)] \cdot (\Delta t)^2 = \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} \cdot (\Delta t)^2 + \frac{\partial^4 r_i}{\partial t^4} \cdot (\Delta t)^3.$$

Multiplicando pelo incremento de tempo, e empregando um artifício matemático,

$$6 \cdot \frac{1}{3!} \frac{\partial^3}{\partial t^3} [r_i^p(t + \Delta t)] \cdot (\Delta t)^3 = 6 \cdot \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} \cdot (\Delta t)^3 + \frac{\partial^4 r_i}{\partial t^4} \cdot (\Delta t)^4.$$

Desprezando o termo de quarta ordem e considerando a definição do termo associado à terceira ordem da expansão,

$$\begin{aligned} 6 \cdot c_i^p(t + \Delta t) &= 6 \cdot c_i(t), \\ c_i^p(t + \Delta t) &= c_i(t). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Está claro que o cálculo das quantidades discutidas depende do valor predito para a posição da partícula. Com o valor desta última, calcula-se força impressa sobre a mesma a partir das leis da mecânica clássica. Para tanto determina-se a aceleração predita, dada pela Equação 2.13, comprando-a em seguida com a aceleração corrigida, obtida com a expressão,

$$a_i^c(t + \Delta t) = \frac{1}{2!} \cdot \frac{f_i(t + \Delta t)}{m} \cdot (\Delta t)^2, \quad (2.15)$$

onde,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} r_i(t + \Delta t) = \frac{f_i(t + \Delta t)}{m},$$

é a aceleração da *i*-ésima partícula no instante $t + \Delta t$.

Assim sendo, a correção para a força será dada por,

$$\Delta a(t + \Delta t) = a_i^c(t + \Delta t) - a_i^p(t + \Delta t), \quad (2.16)$$

Similarmente, para as demais quantidades,

$$\begin{cases} \Delta r(t + \Delta t) = r_i^c(t + \Delta t) - r_i^p(t + \Delta t), \\ \Delta v(t + \Delta t) = v_i^c(t + \Delta t) - v_i^p(t + \Delta t), \\ \Delta c(t + \Delta t) = c_i^c(t + \Delta t) - c_i^p(t + \Delta t). \end{cases} \quad (2.17)$$

As equações acima, para efeito de cálculos, são apresentadas na forma,

$$\begin{cases} r_i^c(t + \Delta t) = r_i^p(t + \Delta t) + \Delta r(t + \Delta t), \\ v_i^c(t + \Delta t) = v_i^p(t + \Delta t) + \Delta v(t + \Delta t), \\ a_i^c(t + \Delta t) = a_i^p(t + \Delta t) + \Delta a(t + \Delta t), \\ c_i^c(t + \Delta t) = c_i^p(t + \Delta t) + \Delta c(t + \Delta t). \end{cases} \quad (2.18)$$

Admitindo ser possível substituir, por exemplo, as correções para a posição e velocidade, pelas incertezas na aceleração, as Equações 2.18 podem ser modificadas, o que também pode ser feito no caso da quantidade apresentar ordem superior à aceleração, como o termo de terceira ordem, por exemplo. Esta idéia tem suas origens num outro algoritmo também muito conhecido desenvolvido por Gear²⁶. Se for assim, o conjunto de equações acima pode ser escrito na forma,

$$\begin{cases} r_i^c(t + \Delta t) = r_i^p(t + \Delta t) + \alpha \cdot \Delta a(t + \Delta t), \\ v_i^c(t + \Delta t) = v_i^p(t + \Delta t) + \beta \cdot \Delta a(t + \Delta t), \\ a_i^c(t + \Delta t) = a_i^p(t + \Delta t) + \gamma \cdot \Delta a(t + \Delta t), \\ c_i^c(t + \Delta t) = c_i^p(t + \Delta t) + \delta \cdot \Delta a(t + \Delta t), \end{cases} \quad (2.19)$$

onde os parâmetros α , β , γ , e δ são conhecidos como Coeficientes de Nordsieck.

A idéia por trás do algoritmo de Nordsieck é a seguinte: as condições iniciais do problema (isto é, o *estado* em que se encontram os átomos antes de iniciar a simulação; lembrar que um estado é caracterizado pelo conhecimento das posições, velocidades, acelerações, etc., de todos os átomos em certo instante) são utilizadas para obter a posição, a velocidade, aceleração e o termo de terceira ordem predita (ver Equações 2.9 – 2.14) após o primeiro incremento de tempo Δt (este incremento é mais conhecido como *passo temporal*). A força resultante que realmente atua sobre uma dada partícula após o passo Δt pode ser obtida a partir da Equação 2.2, visto que o potencial independe do tempo. Com esta força obtém-se a aceleração corrigida (recebe este nome porque a grandeza é corrigida por um fator igual a $0,5 (\Delta t)^2$, conforme Equação 2.15). A diferença entre os valores corrigido e predito para a aceleração (Equação 2.16) é empregado para obter correções para todas as quantidades calculadas (posição, velocidade, etc.) de acordo com a Equação 2.19. Tudo isto é feito durante o primeiro

passo temporal. Após este último, as novas posições, velocidades, etc. são utilizadas como parâmetros iniciais para o cálculo das quantidades previstas. E assim por diante até atingir o número de passos exigidos pelo pesquisador.

O fluxograma a seguir sintetiza as idéias apresentadas acima. Note que R, V, A e C indicam posição, velocidade, aceleração e termo de terceira ordem. Quando acompanhados por “0”, “P” ou “C” passam a indicar quantidades iniciais, previstas e corrigidas, respectivamente.

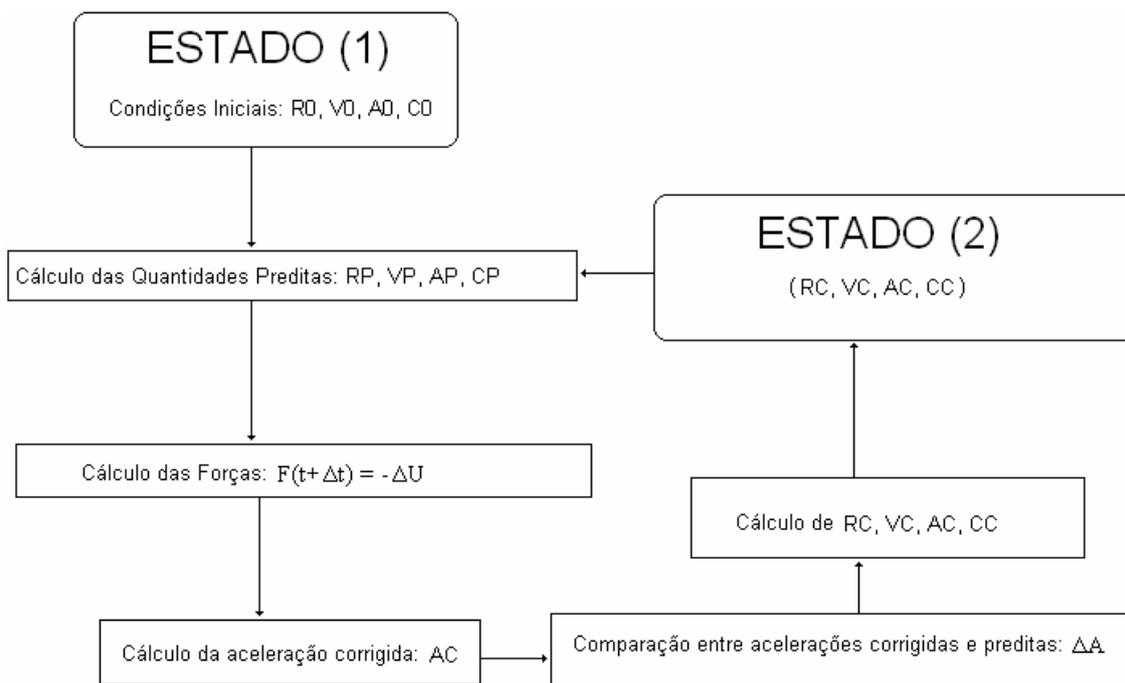


Figura 2.1 Fluxograma mostrando os passos em um algoritmo predictor-corrector típico

A Tabela apresenta os valores dos Coeficientes de Nordsieck utilizados neste trabalho.

Coeficiente	Valor
α	1/6
β	5/6
γ	1
δ	1/3

Tabela 2.1 Parâmetros de Nordsieck.

2.4 Potenciais Interatômicos e Intermoleculares

A procura por potenciais que descrevam de forma acurada as interações entre os átomos ou moléculas representa uma importante linha de pesquisa.^{1,2,3,4,22,27}

Embora sejam fáceis de serem implementados, os potenciais a dois corpos apresentam muitas limitações e não descrevem bem sistemas importantes, como os metais e semicondutores. Vários trabalhos, utilizando tais potenciais, têm sido reportados. O mais conhecido é o potencial de Lennard-Jones, também discutido nesta dissertação. Sistemas mais complexos, onde as ligações apresentam dependência com os ângulos entre os átomos, exigem o uso de interações a três corpos. Neste caso, um dos potenciais mais relatados na literatura é o chamado potencial de Tersoff.² Neste trabalho será utilizada uma forma modificada do potencial de Tersoff,² conhecida como *REBO*³ e uma posterior modificação neste último denominada *AIREBO*.⁴

2.4.1 O Potencial de Lennard-Jones

No modelo de Van der Waals as partículas são tratadas como esferas impenetráveis, como bolas num jogo de bilhar. Esta aproximação deve-se ao fato de que os átomos não podem sobrepor-se uns aos outros. Por outro lado, são desprezadas as interações eletrostáticas sabidamente existir. Em razão das dificuldades apresentadas pelo modelo de Van der Waals, a procura por um potencial cujos parâmetros pudessem ser obtidos empiricamente tornou-se intensa. Assim, o modelo de esferas rígidas foi abandonado (em se tratando de gases raros, os quais não reagem com outros átomos, este modelo pode ser aplicado sem problemas), com raio atômico perfeitamente definido, e criar um novo modelo, onde apareceriam explicitamente as contribuições eletrônicas na formação das moléculas. Um dos mais conhecidos potenciais empíricos é o potencial Lennard-Jones ou potencial 6-12 que tem a seguinte forma,

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4 \cdot \varepsilon_{ij} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.20)$$

Nesta expressão, a distancia interatômica (se as partículas que compõe o sistema forem átomos), ou intermoleculares estão representados por r . Os parâmetros ε e σ guardam relação direta com as partículas interagentes. Tratando-se de partículas de mesma espécie (ou natureza), espera-se que os valores para estes parâmetros permaneçam inalterados. O potencial 6-12 apresenta, conforme a Equação 2.20, um termo atrativo (termo com sinal negativo) e outro repulsivo (termo com sinal positivo).

A origem destes termos pode ser explicada a partir de um modelo muito simples, constituído por dois átomos neutros (átomos A e B) separados por uma distância idealmente infinita. Em se tratando de átomos neutros, o número de cargas positivas deverá ser igual ao número de cargas negativas em cada átomo, resultando numa carga total nula. Se a distribuição de elétrons em torno do núcleo atômico fosse estática (ou, de uma outra forma, se a distribuição fosse uniforme), seria nulo o momento de dipolo elétrico em qualquer instante. Contudo, ambos, os elétrons e os núcleos, encontram-se em constante movimento. Em função de o núcleo atômico ser bem mais massivo que os elétrons, sua inércia é maior, de tal forma que as cargas negativas não encontram dificuldades para restaurar sua distribuição em torno das cargas positivas (esta consideração é mais conhecida como Aproximação Born-Oppenheimer).

Contudo, os movimentos irregulares dos elétrons provocam flutuações instantâneas na distribuição de cargas, de forma a possibilitar o aparecimento de dipolos elétricos instantâneos. Esses dipolos são os responsáveis pelo aparecimento de um campo elétrico na região em torno do átomo. Se for possível aproximar os dois átomos, será necessário gastar certa energia (realizar trabalho) para mover o átomo A em direção ao B , e vice-versa. Ao penetrarem nestes campos, os átomos passam a ficar ainda mais polarizados (além da polarização intrínseca, os átomos sofrem polarização devido à presença um do outro) e isto se traduz por uma força de atração que surge entre eles conhecida como força de Van der Waals.

À medida que os átomos vão se aproximando, as funções de onda eletrônicas (e também as funções de onda que descrevem os núcleos) iniciam o processo de superposição (do inglês *overlap*). Durante este processo é possível, por exemplo, que os

elétrons do átomo A migrem de seus atuais estados para estados já preenchidos por elétrons do átomo B . O Princípio da Exclusão de Pauli anuncia o surgimento de uma força repulsiva, na tentativa de evitar a superposição das funções de onda eletrônicas.

Uma outra força repulsiva aparece enquanto se dá a aproximação entre os dois átomos: esta será uma força de caráter puramente eletrostático e é devido às cargas de mesmo sinal que se avizinham (interações elétron-elétron e próton-próton).

A parte atrativa do potencial de Lennard-Jones (L-J) tem suas origens nas forças de Van der Waals, enquanto a parte repulsiva foi obtida de forma bastante indireta: observando-se propriedades termodinâmicas de gases nobres e procurando ajusta-las, encontrou-se a forma hoje conhecida. Por outro lado, o expoente sugerido para a parte repulsiva do potencial é mais adequado que um outro expoente qualquer, do ponto de vista computacional.

É natural que exista uma distância tal que as forças atrativas de Van der Waals se iguale as duas forças repulsivas citadas. Esta é a chamada *posição de equilíbrio estável* entre os dois átomos. Segundo o ponto de vista da Física Clássica, a resultante das forças agindo sobre cada átomo será nula. Partindo deste princípio, é bastante simples o cálculo desta posição a partir do potencial 6-12 (ver Equação 2.20):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 4 \cdot \varepsilon \left[12 \cdot \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{11} \cdot \left(-\frac{\sigma}{r^2}\right) - 6 \cdot \left(\frac{\sigma}{r}\right)^5 \cdot \left(-\frac{\sigma}{r^2}\right) \right]_{r=r_0} = 0.$$

Assim,

$$12 \cdot \left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{11} = 6 \cdot \left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^5, \\ r_0 = 2^{1/6} \cdot \sigma,$$

onde r_0 é a posição de equilíbrio procurada.

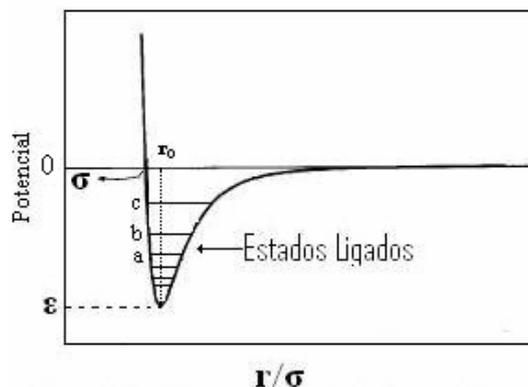


Figura 2.2 Dois átomos interagindo eletrostaticamente; alguns estados ligados são mostrados. Para $r=\sigma$ o potencial é nulo e há intensa repulsão entre os átomos; para $r \rightarrow \infty$ o potencial também é nulo, não havendo nenhuma forma de interação entre os átomos (nem repulsiva, nem atrativa), significando que não há formação de uma nova molécula.

A Figura 2.2 apresenta o potencial 6-12 para um par de átomos (ou moléculas, ou íons). Note que a energia potencial torna-se nula em dois momentos: para $r=\sigma$ e quando $r \rightarrow \infty$. Os valores negativos para a energia, situados entre os dois extremos da posição já mencionados, estão associadas as energias dos estados ligados, rotulados, na Figura 2.2, como estados a, b, c, d, \dots . A energia necessária para a dissociação da molécula, ϵ , associa-se a posição de equilíbrio r_0 . Se considerasse, apenas, pequenas flutuações de energia em torno de ϵ , o gráfico do potencial apresentado na Figura 2.2 seria reduzido a uma parábola. Esta é a chamada Aproximação Parabólica.

O potencial de Lennard-Jones descreve com eficácia sistemas simples como aqueles formados por gases raros, tais como o Argônio e o Criptônio, materiais iônicos, líquidos moleculares polares ou não-polares (os gases raros também são conhecidos como gases *inertes*, visto que não reagem com outros sistemas; esta propriedade os torna aptos a serem descritos, com muita acurácia, pelo potencial de Lennard-Jones). Contudo, para sistemas que apresentem ligações fortemente localizadas (como as ligações covalentes) ou que sejam metálicos, os resultados obtidos com o uso do potencial 6-12 não são encorajadores. Neste caso, faz-se uso de um potencial que contabilize não apenas a distância entre os átomos para o cálculo da energia, mas também o ângulo entre as ligações e a hibridização dos átomos, havendo-as. Dentre os potenciais propostos para a descrição de interações a três corpos, o potencial de Tersoff² e o de Brenner³ são os mais conhecidos e serão discutidos na próxima seção.

Neste trabalho o potencial de Lennard-Jones será utilizado para o cálculo das interações intermoleculares, somente. Uma forma modificada deste potencial será utilizada também, sendo discutido posteriormente.

2.4.2 Precusores dos Potenciais Baseados na Ordem de Ligação

O grande problema envolvendo o potencial par é sua limitação quanto aos sistemas onde podem ser empregados. Um potencial par como de Lennard-Jones descreve muito bem sistemas cujas redes são estruturas que apresentam empacotamento fechado (como os gases nobres *Ar*, *Kr* e *Xe* liquefeitos, conforme mencionado acima). Quando o sistema apresenta as características do diamante, por exemplo, a descrição das interações entre os átomos via potencial 12-6 não apresenta resultados satisfatórios, exigindo uma nova formulação para o potencial interatômico. Novos modelos matemáticos foram propostos para simular a energia potencial interatômica e, a partir dela, a força de interação. Uma característica comum entre estes modelos é que podem ser visto como uma expansão da energia total em função das posições atômicas,

$$E(r_1, r_2, \dots, r_N,) = \sum_i V(r_i) + \sum_{i>j} V(r_i, r_j) + \sum_{i>j>k} V(r_i, r_j, r_k) + \dots, \quad (2.21)$$

A primeira parcela desta expansão está associada à interação de um corpo com um campo externo ao sistema analisado. Existindo, o campo externo afeta todas as demais contribuições. Em simulação computacional é comum tomar como inexistente o campo externo ou considerá-lo como uma constante que poderá ser, no final da simulação, incorporada aos resultados. Em trabalhos experimentais é sempre possível minimizar a interação do sistema estudado com o meio externo, de forma que só pequenas flutuações sejam verificadas. Se for assim, desconsidera-se o primeiro somatório. A segunda e a terceira parcela da expansão estarão, então, associadas às

interações entre pares e ternos de partículas, respectivamente. O potencial 12-6 está associado à segunda destas classes de potenciais.

O desenvolvimento dos microprocessadores, proporcionando maior rapidez na obtenção de resultados via simulação computacional, tem contribuído para a procura frenética por potenciais que descrevam de forma precisa (dentro das limitações do computador ou dos *clusters* de computadores) um sistema constituído por muitas partículas passíveis de interagirem. O ideal, neste caso, é um potencial que envolva todas as partículas do sistema de uma só vez: seria possível determinar, instantaneamente, como o movimento de uma única partícula afetaria todas as demais. Um potencial assim seria computacionalmente caro, e certamente muito complexo. Sabe-se, contudo, que partículas muito afastadas uma da outra praticamente não interagem. Assim, um potencial como o proposto faria cálculos desnecessários envolvendo contribuições quase nulas. O tempo gasto para computar cada uma das interações, mesmo para *clusters* de computadores, tornaria inviável a simulação. Sendo assim, é justo que um potencial adequado para a descrição do sistema de partículas faça uso de um *raio de corte*, isto é, uma função que torne nulo o potencial para átomos muito afastados de certo sítio. Este procedimento reduz o tempo computacional à medida que desconsidera sítios que contribuí pouco para a energia total. Atualmente não passamos do terceiro termo da expansão dada pela Equação 2.21, visto que o emprego de potenciais com ordem superior a três é, simplesmente, intratável.

Os resultados obtidos com potenciais a três corpos, embora descrevam bem sistemas físicos (ou *mecânicos*) não se saem tão bem quando usados para avaliar processos químicos. Isto porque estes potenciais, em geral, apresentam dependência puramente espacial, não levando em conta pontos relevantes como, por exemplo, a hibridização. Para potenciais baseados numa mera expansão das posições atômicas e dos ângulos entre os átomos, pouco importa se estes fazem ligações simples, duplas ou triplas. Assim, uma variedade de potenciais a dois corpos tem sido apresentada, com uma pequena (mais significativa) modificação: incorpora-se alguma característica que se espera encontrar em potenciais que pretendam descrever a interação entre muitos corpos. Estas propriedades são conhecidas como *funções de ordem de ligação* (do inglês *bond-order functions*). Estas funções têm incorporado, por exemplo, mecanismos que possibilitam a formação e dissociação de moléculas, ausentes em potenciais tipo L-J ou Morse. Uma limitação para potenciais deste tipo é que não descrevem interações intermoleculares, isto é, dão conta, apenas, das interações à curta distância (envolvendo,

por exemplo, a interação entre um átomo e seus vizinhos mais próximos). Alguns dos modelos mais comuns são os seguintes: o potencial de Tersoff,² usado para a descrição de sistemas covalentes e inicialmente modelado para o silício e o germânio, o potencial descrito por Brenner²⁹ e depois reapresentado, sob a forma de uma *segunda geração*,³ usado na descrição de hidrocarbonos (como metano, etileno, etc.), e moléculas sólidas de carbono (como diamante, nanotubos e fulerenos). O potencial desenvolvido por Brenner e colaboradores³, em sua forma corrente, é mais conhecido como *REBO*.³ Atualmente está disponível na rede uma versão adaptada para a descrição de interações intermoleculares (não uma *terceira geração*, pois não é Brenner o autor), conhecida como *AIREBO*.⁴ Este novo formalismo tem a vantagem de incorporar mecanismos que contabilizam as dispersões e interações ligantes e não ligantes entre átomos de uma mesma molécula e/ou de diferentes moléculas (o original dá conta, apenas, das interações entre os átomos que compõe uma dada molécula. Assim, por si só, o REBO³ é incapaz de prever a formação de novas estruturas).

Em seguida, introduz-se as formas matemáticas dos potenciais citados anteriormente.

Existem várias formas para os potenciais pares. Em geral costuma-se dizer que um potencial do tipo,

$$V \propto \frac{1}{r^n}, \quad (2.22)$$

tem as características de um potencial 12-6 (e, portanto, será um potencial tipo L-J). Se existir razões físicas para acreditar que a interação entre os corpos só poderá ser descrita por um potencial da forma,

$$V \propto e^{-\alpha \cdot r}, \quad (2.23)$$

então o potencial será do tipo *Morse*. Também é possível utilizar uma combinação destes dois tipos de potenciais.

Não obstante a variedade de potenciais envolvendo a vizinhança local, todos apresentam uma forma comum, proposta por Abell²⁸ em 1984:

$$V_2(G, q, ; r) \cong N_c(G) \left[qf^R(r_{i,j}) + B_{i,j}(G, q)f^A(r_{i,j}) \right], \quad (2.24)$$

com,

$$r = r_{i,j} = \left| \vec{r}_{i,j} \right|.$$

Na Equação 2.24, V_2 é um potencial tipo par e B_{ij} é um fator associado à ordem de ligação; G representa a topologia de interação primária (“...não existe uma correspondência biunívoca entre a topologia de interação e a estrutura – é somente na aproximação de primeiros vizinhos que esta relação passa a existir...”, nas palavras de Abell²⁸); q é o número de elétrons de valência por átomo) e r_{ij} é o módulo da distância entre os átomos i e j . E as quantidades $f^R(r)$ e $f^A(r)$ são os potenciais pares repulsivo (associado às interações caroço-caroço, elétron-elétron, etc.) e atrativo (toda espécie de interação atrativa, como a interação elétron-caroço, por exemplo). Em verdade, esta é a forma padrão para potenciais onde predominam a ordem de ligação.

Os potenciais desenvolvidos por Tersoff² e Brenner³ terão a forma mostrada na Equação 2.24, com uma ou outra modificação. O que irá diferir, realmente, entre um potencial e o outro é a forma como os parâmetros que aparecem na Equação 2.24 serão calculados, dependendo explicitamente da aproximação que fizerem. Por um lado, Tersoff¹ partiu das considerações feitas por Abell²⁸, segundo a qual o número de coordenação, N_c , é a quantidade primária que controla o valor da ordem de ligação, B_{ij} , isto é,

$$B_{i,j}(N_c, q) \cong \alpha(q) \cdot N_c^{-0.5}, \quad (2.25)$$

onde q é o número de elétrons de valência por átomo, citado anteriormente. Para uma visão mais realística, Tersoff¹ propôs que a ordem de ligação também deveria depender, significativamente, do ângulo de ligação. Justifica este acréscimo por considerar possíveis deformações nas redes cristalinas, exigindo ajustes para se obter estabilidade

na estrutura, além de poder modelar propriedades elásticas com razoável precisão. Foi pioneiro na procura por um potencial que descrevesse a interação entre três corpos considerando a chamada *ordem de ligação* com base no modelo de Abell.²⁸ Em seu trabalho, propõe um potencial interatômico que incorpora a real interação entre dois corpos (esta interação não poderia ser desprezada, tal qual foi feito com o campo externo) e as correlações superiores (até o terceiro termo na Equação 2.21) envolvendo vários átomos. A idéia central é que, no sistema real, o comprimento de cada ligação depende da vizinhança local, isto é, da coordenação local (número de primeiros vizinhos).

Na época em que desenvolveu o potencial que hoje trás seu nome, Tersoff¹ estava interessado em trabalhos envolvendo matrizes de silício (o silício é muito usado em microeletrônica), razão pela qual o potencial foi calibrado para esta substância.

Uma crítica feita à primeira geração do potencial de Tersoff¹ foi feita por Dodson²⁷. Este último observou que, ao trabalhar com redes silício simples utilizando o potencial de Tersoff,¹ a estrutura com energia mais baixa não correspondia à fase do diamante.

Mais tarde, em 1988, Tersoff² apresentou os parâmetros de seu potencial para o carbono.

A interação entre pares no potencial de Tersoff,² segunda geração, é feita usando um potencial tipo Morse (ver Equação 2.22) e a interação a três corpos é dada por uma função que depende explicitamente da vizinhança (do ângulo de ligação e do número de coordenação, como comentado anteriormente). O potencial é escrito da seguinte forma,

$$\begin{cases} E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{i,j}, \\ V_{i,j} = f^c(r_{i,j}) [f^R(r_{i,j}) + B_{i,j} \cdot f^A(r_{i,j})], \end{cases} \quad (2.26)$$

onde a energia potencial total é decomposta em sítios de energia E_i , que por sua vez, aparece na forma de energia ligante $V_{i,j}$; o termo $r_{i,j}$ representa a distância entre os átomos i e j ; as quantidades f^A e f^R são os potenciais pares atrativo e repulsivo, respectivamente e f^c é uma função de corte suave (em lugar de considerar a energia

potencial constante para $r=r_c$, Tersoff² preferiu criar uma dependência funcional, envolvendo o potencial e o número de vizinhos situados num certo sitio).

Em tudo isto não há distinção entre o potencial de Tersoff² e um potencial par tipo Morse. A diferença básica reside no termo B_{ij} . Conforme explicado anteriormente, deve-se ter em mente que o comprimento de cada ligação depende da vizinhança local e do ângulo de ligação, segundo Tersoff², e diminui quando o número de vizinhos é relativamente grande. Esta dependência é expressa pelo termo B_{ij} , que poderá acentuar ou diminuir a força atrativa em relação à força repulsiva, de acordo com a vizinhança.

Nas próximas subseções apresenta-se o potencial REBO³ e uma posterior modificação conhecida como AIREBO⁴.

2.4.3 O Potencial de Brenner ou REBO

Quanto ao potencial desenvolvido por Brenner et al.³ para um par de átomos interagentes, sua forma geral é,

$$E_{i,j}^{REBO} = f_{ij}^R(r_{ij}) + \bar{B}_{ij} f_{ij}^A(r_{ij}). \quad (2.27)$$

Tal qual o potencial de Tersoff², as quantidades $f^R(r)$ e $f^A(r)$ são os já mencionados potenciais pares repulsivo e atrativo, respectivamente. O termo que estabelecerá a real diferença entre o potencial de Tersoff² e o de Brenner³, quantidade esta que contabiliza a ordem de ligação, é dado por,

$$\bar{B}_{i,j} = \frac{1}{2} \cdot [B_{i,j}^{\sigma-\pi} + B_{j,i}^{\sigma-\pi}] + B_{i,j}^{\pi}. \quad (2.28)$$

Nas Equações 2.27 e 2.28 os subíndices i e j estão caracterizando dois átomos distintos. O superíndice nas quantidades $B_{i,j}^{\sigma-\pi}$ e $B_{j,i}^{\sigma-\pi}$ indica que as mesmas serão calculadas se houver ligações duplas (onde aparecem as ligações tipo π) ou se somente existir ligações simples (rotuladas σ); já o termo $B_{j,i}^{\pi}$, atribuída a Brenner et al.,³ só é calculado quando existir uma ligação dupla entre os átomos i e j (daí o superíndice π): existindo, apenas, ligações simples entre os átomos este termo não é calculado.

Quanto aos valores das funções $B_{i,j}^{\sigma-\pi}$ e $B_{j,i}^{\sigma-\pi}$ estes dependem do número de coordenação e do ângulo de ligação, sendo calculados empregando-se a Equação 2.30. Deve-se notar que, nisto, estes termos não diferem do termo de ordem de ligação proposto por Tersoff.² Realmente, o primeiro termo, $B_{i,j}^{\sigma-\pi}$, é obtido considerando-se que os átomos i e j estão conectados, não importando se as ligações envolvidas sejam do tipo σ ou π : toma-se o átomo i como centro das atenções e observa-se sua vizinhança, contando-se o número de primeiros vizinhos; depois, avalia-se os ângulos envolvendo os átomos i , j , e um átomo k vizinho ao primeiro. Só então emprega-se a Equação 2.30 para calcular $B_{i,j}^{\sigma-\pi}$. A mesma idéia é empregada na obtenção do valor de $B_{j,i}^{\sigma-\pi}$, lembrando-se que o centro das atenções, agora, é o átomo j . Após somar os dois valores para a ordem de ligação, tira-se uma média entre eles, conforme Equação 2.28.

Mas é na última parcela da soma (fora do colchete, Equação 2.28) que está a contribuição de Brenner et al.³ Este termo é escrito como a soma de duas outras funções, a saber

$$B_{i,j}^{\pi} = \Pi_{i,j}^{CR} + B_{i,j}^D. \quad (2.29)$$

Segundo os autores, o valor do primeiro termo, $\Pi_{i,j}^{CR}$, dependerá de duas variáveis: se os átomos i e j apresentam ou não caráter radical (nota para o superíndice na variável) e se fazem parte de um sistema conjugado. Já o valor do segundo termo, $B_{i,j}^D$, dependerá dos ângulos diedrais, os quais ocorrem sempre que dois planos se interceptam.

O primeiro termo na Equação 2.28 é dado por,

$$B_{ij}^{\sigma-\pi} = \left\{ 1 + \sum_{k(\neq i,j)} f_{ik}^c(r_{ik}) G[\cos(\theta_{ijk})] + P_{ij}(N_i^C, N_i^H) \right\}^{-1/2}. \quad (2.30)$$

Tal qual nas Equações anteriores, os subíndices indicam os átomos, enquanto a função f^c garante que o somatório abrange, somente, os primeiros vizinhos. A função P representa um *spline* cúbico bi-dimensional, assim chamado por depender unicamente de *duas* quantidades, N_i^C e N_i^H , as quais indicam os números de átomos de carbono e hidrogênios, respectivamente, que são vizinhos ao átomo i , definidas como,

$$\begin{cases} N_i^C = \sum_{k(\neq i,j)}^{Carb\text{ono}} f_{ik}^c(r_{ik}), \\ N_i^H = \sum_{l(\neq i,j)}^{Hidrogenio} f_{il}^c(r_{il}), \end{cases} \quad (2.31)$$

onde o somatório envolve, apenas, os primeiros vizinhos. O número total de átomos vizinhos ao átomo rotulado i é, portanto, igual,

$$N_i^t = N_i^C + N_i^H. \quad (2.32)$$

Quanto à quantidade \mathbf{G} , na Equação 2.30, sua função é modular a contribuição de cada um dos primeiros vizinhos para a ordem de ligação, de acordo com o co-seno do ângulo entre as ligações $i \rightarrow j$ e $i \rightarrow k$.

Quanto à primeira parcela da soma que aparece na Equação 2.29, $\Pi_{i,j}^{CR}$, é definida como,

$$\Pi_{i,j}^{CR} = F_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj.}), \quad (2.33)$$

onde F_{ij} é um *spline* cúbico tri-dimensional (porque é função de *três* grandezas) e o termo N_{ij}^{conj} depende da conjugação local.

Stuart et al.⁴ explicam que os valores de N_i^t , obtidos a partir da Equação 2.32, podem ser empregados para verificar se uma dada ligação entre dois átomos faz ou não parte de um sistema conjugado; por exemplo, supondo que a ligação considerada ocorra entre dois átomos de carbono, rotulados átomos A e B , determina-se os valores de N_A^t e N_B^t : se estes forem inferiores a 4, a ligação será definida como parte de um sistema conjugado; caso contrário, não. É necessário recordar as hibridizações do carbono: se dois átomos estão ligados, cada um poderá fazer, no máximo, três outras ligações.

O termo B_{ij}^{DH} na Equação 2.29 é dado por,

$$B_{ij}^{DH} = T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) \left[\sum_{k(\neq i, j)} \sum_{l(\neq i, j)} (1 - \cos^2(\Theta_{ijkl})) \cdot f_{ik}^c(r_{ik}) \cdot f_{jl}^c(r_{jl}) \right], \quad (2.34)$$

onde,

$$\Theta_{ijkl} = e_{jik} \cdot e_{ijl}. \quad (2.35)$$

A função T_{ijkl} , na Equação 2.34, é um *spline* cúbico tri-dimensional, e as grandezas e_{jik} e e_{ijl} são vetores unitários na direção dos produtos vetoriais $\mathbf{R}_j \times \mathbf{R}_{ik}$ e $\mathbf{R}_i \times \mathbf{R}_{jl}$, respectivamente, onde \mathbf{R}_{mn} são vetores que conectam os átomos m e n . Brenner et al.³ informam que a função T_{ijkl} deverá descrever a rotação envolvendo ângulos diedrais para duplas ligações entre átomos de carbono, apresentando as seguintes características,

$$T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) = 0,$$

se o sistema considerado estiver contido num plano. Por definição, ângulos diedrais são ângulos interplanares; se os átomos estiverem, todos, contidos no mesmo plano, então o ângulo diedral é nulo. Os autores também impõem a necessidade de existir uma dupla

ligação entre os átomos de carbono situados nos planos, ou na intersecção entre eles, para que a contribuição dada pela Equação 2.34 seja não nula. Por outro lado,

$$T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) = 1,$$

se o ângulo entre os planos for de 90°.

Splines são conjuntos, ou coleções, de curvas que apresentam certas características em comum. A principal destas características é a *continuidade nos pontos extremos*, significando que as funções que representam as curvas, bem como suas derivadas, devem ser contínuas nos referidos pontos. O grau de um *spline* depende do grau do polinômio: *splines* lineares apresentam grau um, grau dois, grau três, etc. Está claro que um *spline* linear é a mais simples destas funções, visto que as condições de continuidade para a primeira derivada é automaticamente satisfeita. No *spline* quadrático é relevante considerar as condições de continuidade para a primeira derivada, mas não para a segunda [derivada]; no caso do *spline* cúbico, aplica-se as condições de continuidade devem ser aplicadas até a segunda derivada, pois a partir daí as mesmas são automaticamente satisfeitas.

No programa REBO são usados, conforme mencionado no texto, *splines* quadráticos e cúbicos. Seu uso é justificado em razão do potencial apresentar grandezas discretizadas, como o número de coordenação, N_i^t . Neste caso em especial, os *splines* são utilizados para interpolar valores entre os números discretos de vizinhos, daí dependerem destas quantidades.

A forma para os termos pares (isto é, os termos que descrevem as interações – repulsivas ou atrativas – entre um par de átomos) é a que se segue,

$$\begin{cases} f^R(r) = f^c(r) \left(1 + \frac{Q}{r}\right) \cdot A \cdot e^{-\alpha \cdot r}, \\ f^A(r) = f^c(r) \cdot \sum_{n=1,3} B_n \cdot e^{-\beta_n \cdot r}, \end{cases} \quad (2.36)$$

onde os parâmetros Q , A , B , α , e β estão associados à interação entre os pares de átomos. Valores típicos para estes parâmetros encontram-se na Tabela 2.4.

A função de corte é a mesma utilizada por Tersoff²,

$$f^c = \begin{cases} 1, & \text{se } r < D_{\min}, \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[\pi \frac{(r - D_{\min})}{\Delta D} \right] \right\}, & \text{se } D_{\min} < r < D_{\max}, \\ 0, & \text{se } r > D_{\max}. \end{cases} \quad (2.37)$$

Em seu trabalho, Tersoff² informa que os parâmetros R e D são escolhidos de modo a incluir o número de vizinhos de certo átomo que realmente interagem com ele. Assim, a depender da estrutura, é possível que o cálculo do potencial seja relevante somente para os primeiros, os segundos, os terceiros, etc., vizinhos ou numa posição entre qualquer dois deles (isto é, entre o primeiro e o segundo, entre o segundo e o terceiro, etc., vizinhos).

Brenner et al.³ optaram pelo emprego de uma função tipo cosenoidal, definindo dois outros parâmetros (a partir dos que foram mencionados acima),

$$\begin{cases} D_{\max} \equiv R + D, \\ D_{\min} \equiv R - D. \end{cases}$$

A quantidade $\Delta D (= D_{\max} - D_{\min})$ define a distância sobre a qual a função de corte vai de 1 (um) até 0 (zero).

No artigo²⁹ publicado em 1990, Brenner escreve a expressão correta para a função de corte, f^c ; já no artigo³ publicado em 2002, escreve, para a mesma função,

$$f^c = \begin{cases} 1, & \text{se } r < D_{\min}, \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[\frac{(r - D_{\min})}{\Delta D} \right] \right\}, & \text{se } D_{\min} < r < D_{\max}, \\ 0, & \text{se } r > D_{\max}, \end{cases} \quad (2.38)$$

omitindo a quantidade π . Segue demonstração de qual deve ser a forma correta da função f^e , partindo do pressuposto de que é a mesma utilizada por Tersoff,² no mesmo intervalo:

$$\begin{aligned} D_{max} &= R + D \Rightarrow D = D_{max} - R, \\ D_{min} &= R - D \Rightarrow R = D_{min} + D. \end{aligned}$$

Manipulando,

$$\begin{aligned} D &= D_{max} - (D_{min} + D), \\ 2D &= D_{max} - D_{min}, \\ D &= \frac{D_{max} - D_{min}}{2}, \\ \Delta D &= D_{max} - D_{min}. \end{aligned}$$

Usando identidade trigonométrica,

$$\begin{aligned} \sin(\theta) &= \cos\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right), \\ \sin\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{r-R}{D}\right)\right] &= \cos\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{r-R}{D}\right) - \frac{\pi}{2}\right], \end{aligned}$$

o que fornece,

$$\sin\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{r-R}{D}\right)\right] = \cos\left\{\frac{\pi}{2}\left[\frac{r - \overbrace{(R+D)}^{D_{max}}}{D}\right]\right\}.$$

Assim,

$$D_{max} = R + D \Rightarrow D = D_{max} - R,$$

$$D_{min} = R - D \Rightarrow R = D_{min} + D.$$

Manipulando,

$$D = D_{max} - (D_{min} + D),$$

$$2D = D_{max} - D_{min},$$

$$D = \frac{D_{max} - D_{min}}{2},$$

$$\Delta D = D_{max} - D_{min}.$$

Mas, recorrendo à identidade trigonométrica,

$$\sin(\theta) = \cos\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right),$$

$$\sin\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{r-R}{D}\right)\right] = \cos\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{r-R}{D}\right) - \frac{\pi}{2}\right].$$

Resultando em,

$$\sin\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{r-R}{D}\right)\right] = \cos\left\{\frac{\pi}{2}\left[\frac{r - \overbrace{(R+D)}^{D_{max}}}{D}\right]\right\}.$$

Aplica-se o a esta última equação o valor de D , a saber,

$$D = \frac{D_{max} - D_{min}}{2},$$

obtém-se,

$$\sin\left[\frac{\pi}{2}\left(\frac{r-R}{D}\right)\right] = \cos\left[\pi\left(\frac{r-D_{max}}{D_{max}-D_{min}}\right)\right].$$

Retornando à expressão para a função de corte,

$$\begin{aligned} f^c &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos\left[\pi\left(\frac{r-D_{max}}{D_{max}-D_{min}}\right)\right], \\ &= \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos\left[\pi\left(\frac{r-D_{max}}{\Delta D}\right)\right] \right\}, \\ \cos(\pi) &= -1, \\ f^c &= \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos(\pi) \cos\left[\pi\left(\frac{r-D_{max}}{\Delta D}\right)\right] \right\}. \end{aligned}$$

A última expressão acima pode ser reescrita a partir do emprego da identidade,

$$\begin{aligned} \cos(\theta + \alpha) &= \cos(\theta)\cos(\alpha) - \sin(\theta)\sin(\alpha), \\ \cos(\theta)\cos(\alpha) &= \cos(\theta + \alpha) + \sin(\theta)\sin(\alpha). \end{aligned}$$

Neste caso,

$$\begin{cases} \theta = \pi, \\ \alpha = \pi\left(\frac{r-D_{max}}{\Delta D}\right). \end{cases}$$

Obtém-se, após manipulações elementares,

$$\cos(\pi)\cos\left[\pi\left(\frac{r-D_{max}}{\Delta D}\right)\right] = \cos\left[\pi\left(\frac{r-D_{min}}{\Delta D}\right)\right],$$

ou seja,

$$f^c = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[\pi \left(\frac{r - D_{\min}}{\Delta D} \right) \right] \right\},$$

conforme o primeiro artigo de Brenner.²⁹

2.4.4 O *AIREBO*

Já foi mencionado que o potencial desenvolvido por Brenner³ foi desenvolvido para descrever interações intramoleculares. Isto é, o potencial comumente conhecido como *REBO* é incapaz de revelar se há ou não formação de uma nova estrutura quando da aproximação de duas moléculas quaisquer. O potencial descreve muito bem interações atômicas, mas é incapaz de fazer o mesmo ao nível molecular.

A formação das espécies conhecidas como *peapods* (estruturas obtidas quando da introdução de um fulereno em nanotubo) não pode ser observada com o emprego do potencial de Brenner³, somente. Como já foi comentado, este potencial permite, apenas, a descrição de interações atômicas numa *mesma* molécula. Como as distâncias intermoleculares são maiores do que as distâncias atômicas, raios de corte utilizados em potenciais intramoleculares deverão ser menores que aqueles utilizados na descrição de interações intermoleculares. Tudo isto numa aproximação de primeiros vizinhos, já que o raio de corte pode ser tão grande quanto se queira – note que alto valor para o raio de corte implica num significativo aumento no número de vizinhos e, portanto, no tempo de computação. Assim, neste trabalho foi utilizada a forma modificada do potencial de Brenner,³ também conhecida como *AIREBO*⁴. Isto é, o potencial *REBO*³ adaptado para a descrição das interações intermoleculares.

A implementação de dois potenciais distintos para a descrição de interações similares, certamente exige certos cuidados. Na condição de potencial que pretende descrever a formação e quebra de ligações químicas, o *REBO*³ realmente difere do

potencial de Lennard-Jones, cujas interações são funções unicamente das distâncias entre os pares de átomos. O problema aqui é reconhecer *quando* o potencial L-J será usado, e quando será possível descartá-lo e empregar o REBO.³ Isto equivale a determinar quando deve-se *ligar* ou *desligar* o potencial de Lennard-Jones. Em outras palavras, o cálculo da energia de interação entre átomos devido ao potencial L-J deve fazer uso de uma função que possa servir de *comutador*. Costuma-se usar, também, a expressão *função de chaveamento* para designar a fórmula matemática capaz de descrever a referida propriedade.

Stuart et al.⁴ propuseram a seguinte forma para o cálculo da energia ligante entre os átomos i e j devido às interações via Lennard-Jones:

$$E_{ij}^{LJ} = \left\{ 1 + C[t_r(r_{ij})]C[t_B(B_{ij}^*)] - C[t_r(r_{ij})] \right\} K_{ij}V_{ij}(r_{ij}), \quad (2.39)$$

onde $C(t)$ é uma *função de chaveamento universal* (ou ainda: *função de comutação universal*) ou mais simplesmente uma *spline* cúbica, dada por:

$$C(t) = H(-t) + H(t)H(1-t)[1 - t^2(3 - 2t)], \quad (2.40)$$

com $H(t)$ representando a função degrau de Heaviside, que tem a seguinte propriedade,

$$H(t) = \begin{cases} 0, & \text{se } t < 0, \\ 1/2, & \text{se } t = 0, \\ 1, & \text{se } t > 0. \end{cases} \quad (2.41)$$

Graficamente,

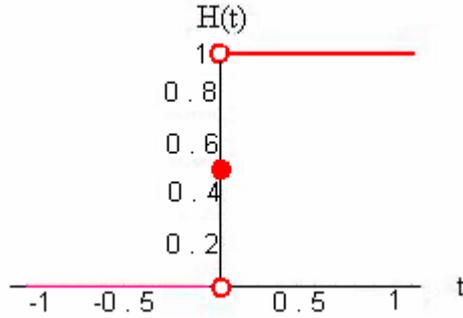


Figura 2.3 Função de Heaviside ou Função Degrau Unitário

A função de chaveamento $C(t)$ apresenta as seguintes propriedades,

$$C(t) = \begin{cases} 1, & \text{se } t < 0, \\ 0, & \text{se } t > 1, \end{cases} \quad (2.42)$$

devendo variar suavemente entre estes dois valores (*zero* e *um*) graças ao fato de ser, também, uma função *spline* cúbica. Por definição, *spline* é uma curva contínua construída de modo a passar através de um dado conjunto de pontos, tendo primeira e segunda derivadas contínuas.

Existem três funções especialmente importantes na Equação 2.39, a saber, os termos $C[t_r(r_{ij})]$ e $C[t_B(B_{ij}^*)]$ e K_{ij} . O primeiro está associado à distância entre os átomos, o segundo, à ordem de ligação, e o terceiro à chamada *conectividade* entre os mesmos. Os três termos serão analisados a seguir.

O primeiro destes termos, $C(t_r(r_{ij}))$, está ligado ao fato de que a intensidade da interação L-J (isto é, o quanto aumenta ou diminui a energia de interação entre um par de átomos) é afetada pela distância entre os átomos. Em seu artigo, Stuart et al.⁴ sugerem que a função de escalonamento, $t_r(r_{ij})$, seja dada por:

$$t_r(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{LJ}(\text{min})}{r_{ij}^{LJ}(\text{max}) - r_{ij}^{LJ}(\text{min})}. \quad (2.43)$$

Assim,

$$\begin{cases} t_r(r_{ij}) > 1, \text{ se } r_{ij} > r_{ij}^{LJ}(\text{max}), \\ t_r(r_{ij}) < 0, \text{ se } r_{ij} < r_{ij}^{LJ}(\text{max}), \end{cases} \quad (2.44)$$

de acordo com as desigualdades na Equação 2.44

$$C[t_r(r_{ij})] = \begin{cases} 0, \text{ se } r_{ij} > r_{ij}^{LJ}(\text{max}), \\ 1, \text{ se } r_{ij} < r_{ij}^{LJ}(\text{max}). \end{cases} \quad (2.45)$$

Se for assim, no primeiro caso, isto é, $r_{ij} > r_{ij}^{LJ}(\text{max})$, temos a partir da Equação 2.39,

$$E_{ij}^{LJ} = K_{ij}V_{ij}(r_{ij}), \quad (2.46)$$

pois $C[t_r(r_{ij})] = 0$. Fisicamente, significa que os átomos encontram-se tão separados que os fenômenos que caracterizam a formação das moléculas, tal como a hibridização, não afeta a energia E_{ij}^{LJ} e, portanto, a descrição entre estes pode ser feita via aplicação direta do potencial L-J.

No segundo caso, contudo, $r_{ij} < r_{ij}^{LJ}(\text{max})$ e conseqüentemente, $C[t_r(r_{ij})] = 1$.

Assim, a Equação 2.39 assumirá a forma,

$$\begin{aligned} E_{ij}^{LJ} &= \{1 + C[t_r(r_{ij})]C[t_B(B_{ij}^*)] - C[t_r(r_{ij})]\} K_{ij}V_{ij}(r_{ij}), \\ &= [1 + 1 \cdot C[t_B(B_{ij}^*)] - 1] K_{ij}V_{ij}(r_{ij}), \\ &= C[t_B(B_{ij}^*)] \cdot K_{ij}V_{ij}(r_{ij}). \end{aligned} \quad (2.47)$$

A distância entre os átomos é tal que qualquer movimento entre os mesmos altera a energia L-J, E_{ij}^{LJ} . A tabela 2.2 a seguir ilustra o comportamento do Carbono nesta região³⁰:

Ligação	Energia de Ligação (eV/átomo)	Comp./Ligação (Å)
C-C	3,584	1,54
C=C	6,235	1,34
C≡C	8,649	1,20

Tabela 2.2 Energia e comprimento de ligação para as hibridizações sp^3 , sp^2 , e sp do Carbono.

Confirmando que, dependendo da hibridização, o comprimento de ligação diminui na ordem $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$. Note, também, que a energia de ligação segue no sentido inverso: aumenta com a diminuição do comprimento de ligação. O potencial de Tersoff² não consegue diferenciar um tipo de ligação da outra, visto que não considera como relevante à hibridização associadas aos átomos.

Assim, na região entre os dois extremos, a saber,

$$\left[r_{ij}^{LJ}(\min), r_{ij}^{LJ}(\max) \right],$$

a energia L-J será calculada com o emprego da Equação 2.47. Para valores de r inferiores a $r_{ij}^{LJ}(\min)$, não é esperada a atuação do potencial L-J (de fato, a barreira de potencial gerada pela parte repulsiva seria muito intensa. Esta é a região onde espera-se atuar o potencial REBO³). Por outro lado, para valores de r superiores a $r_{ij}^{LJ}(\max)$, a energia L-J será obtida com o uso da Equação 2.46.

Os valores de $r_{ij}^{LJ}(\min)$ e $r_{ij}^{LJ}(\max)$ são,

$$\begin{cases} r_{ij}^{LJ}(\max) = 2^{1/6} \sigma_{ij}, \\ r_{ij}^{LJ}(\min) = \sigma_{ij}. \end{cases}$$

Então, identifica-se o primeiro como o valor da posição de equilíbrio entre duas moléculas interagentes e o segundo como a distância entre estas moléculas para a qual o potencial L-J é nulo (Ver a Figura 2.2, para melhor entendimento destes parâmetros).

A segunda função comutadora está associada à ordem de ligação, aqui representado pelo termo $C[t_B(B_{ij}^*)]$. Similarmente ao que foi mostrado no caso da função de *chaveamento* dependente do comprimento de ligação, a função de escalonamento será,

$$t_B(B_{ij}) = \frac{B_{ij} - B_{ij}^{LJ}(\min)}{B_{ij}^{LJ}(\max) - B_{ij}^{LJ}(\min)}. \quad (2.48)$$

Agora considera-se como variável o fator associado à ordem de ligação propriamente dita. A interpretação da Equação 2.48 guarda analogia com o que foi feito no caso anterior: se a ordem de ligação obtida a partir da Equação 2.30 apresentar valor elevado, isto é, se $B_{ij} > B_{ij}^{LJ}(\max)$, indicando que a ligação covalente ocorrerá entre os átomos i e j em questão, a quantidade t_B será maior que a unidade e as interações repulsivas devido a L-J não estarão presentes. Como os átomos estão à distâncias intermoleculares irão prevalecer as interações atrativas entre os mesmos. Por outro lado, pequenos valores para a ordem de ligação, indicando ser pouco provável que ocorra ligação covalente entre os átomos mencionados tornarão possível a inclusão das interações repulsivas L-J. A intensidade destas últimas dependerá do valor de B_{ij} , sendo tanto maior quanto menor for a ordem de ligação calculada. Stuart et al.⁴ observam que, para valores suficientemente baixos da ordem de ligação, a interação repulsiva entre os dois átomos não deverá diminuir. Em resumo, as duas moléculas cujas interações entre seus átomos serão descritas pelo potencial LJ tenderão a aproximar-se quando a ordem de ligação apresentar valor elevado, e a repelirem-se em caso contrário.

Deve-se notar existir uma diferença sutil entre os termos B_{ij} (ver Equação 2.30) e B_{ij}^* (ver Equação 2.39): enquanto o primeiro foi usado por Brenner³ para indicar a ordem de ligação à distâncias *intramoleculares*, o segundo foi usado por Stuart et al.⁴ para representar a mesma propriedade, mas a distâncias *intermoleculares*. Em razão disto, não é possível usar o termo de Brenner³ nos cálculos envolvendo o potencial L-J, o que levou os pesquisadores a propor o termo *hipotético* B_{ij}^* (de fato, a distâncias

intermoleculares não é possível esperar formação e/ou quebra de ligações entre átomos de carbono, por exemplo). Segundo Stuart et al.,⁴ o termo B_{ij}^* deve ser avaliado em r_{min} , isto é,

$$B_{ij}^* = B_{ij} \Big|_{r_{ij}=r_{ij}(\min)} \quad (2.69)$$

Como a ordem de ligação é uma quantidade que depende da vizinhança local, assume-se que esta última permaneça constante no momento da avaliação do termo B_{ij}^*

O terceiro e último termo da Equação 2.39 a ser analisado é a assim chamada *chave de conectividade*, representada por K_{ij} .

Em seu artigo, Stuart et al.⁴ explicam que o processo de dissociação de uma molécula não ocorre de forma abrupta, mas bem suave. Para tanto, o *AIREBO* faz uso de um termo que atribui pesos às ligações. O peso associados às ligações é um número que jaz no intervalo [1,0] e indica, por exemplo, se dois átomos estão ligados, fracamente ligados, ou se não constituem um par ligados. Neste trabalho, usa-se $p_{ij}(r_{ij})$ para indicar o referido peso. Assim,

$$p_{ij} = 1,$$

para um par de átomos ligados; e

$$0 < p_{ij} < 1,$$

para um par de átomos fracamente ligados; e

$$p_{ij} = 0,$$

para um par de átomos não-ligados.

Ainda de acordo com os idealizadores do *AIREBO*, a implementação desta grandeza é feita a partir de uma *função de chaveamento* (ou de *comutação*) baseada na

distância entre os átomos, a qual deve variar de um até zero numa região de ligações covalentes, fora da qual o potencial REBO será desligado,

$$p_{ij}(r_{ij}) = C^*(t_{\text{cov}}(r_{ij})), \quad (2.50)$$

com a função de escalonamento dada por,

$$t_{\text{cov}}(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{\text{min}}}{r_{ij}^{\text{max}} - r_{ij}^{\text{min}}}. \quad (2.51)$$

Os valores de r_{ij}^{max} e r_{ij}^{min} que aparecem na Equação 2.51 não devem ser confundidos com que os estão presentes na Equação 2.43. Na Equação 2.51 as posições estão associadas às distâncias intramoleculares, enquanto na Equação 2.43 as mesmas são de ordem intermoleculares.

Está claro que a função de chaveamento, $C^*(t)$, é similar à função *spline* cúbica $C(t)$, que aparece na Equação 2.40. Contudo, para uma adequação à função *spline* cúbica tri-dimensional usada por Brenner et al.,³ Stuart et al.⁴ fizeram pequena modificação na forma desta função de chaveamento, de sorte que a forma proposta é,

$$C^*(t) = H(-t) + H(t)H(1-t)\frac{1}{2}[1 + \cos(\pi t)]. \quad (2.52)$$

Com o emprego desta chave, as interações L-J serão desabilitadas para interações entre primeiros e segundos vizinhos, vistos que estas deverão ser descritas pelo potencial REBO.³

Esta propriedade do *AIREBO*⁴ em desabilitar o potencial L-J de acordo com o número de ligações feitas por um par de átomos é implementada computacionalmente usando a chave de conectividade K_{ij} , definida usando um conjunto forte (isto é, uma série de átomos fortemente ligados) envolvendo três ou menos ligações conectando os átomos i e j ,

$$K_{ij} = 1 - \max \{ p_{ij}(r_{ij}) \}, \quad (2.53)$$

ou, se houver *um* átomo intermediário,

$$K_{ij} = 1 - \max \{ p_{ij}(r_{ij}) p_{ik}(r_{ik}) p_{kj}(r_{kj}), \forall k \}. \quad (2.54)$$

Havendo *dois* átomos intermediários,

$$K_{ij} = 1 - \max \{ p_{ij}(r_{ij}) p_{ik}(r_{ik}) p_{kj}(r_{kj}) p_{kl}(r_{kl}) p_{lj}(r_{lj}), \forall k, l \}. \quad (2.55)$$

Quando os átomos i e j são vizinhos (Equação 2.53) ou estão conectados por um (Equação 2.54) ou dois vizinhos intermediários (Equação 2.55), sendo por esta razão máxima a quantidade p , o termo K_{ij} é nulo e, portanto, não existe interação L-J entre os átomos (isto é, o potencial L-J é desabilitado e a interação entre os átomos será feita via potencial REBO³).

Em resumo, os três critérios que afetam a intensidade das interações L-J são: distância entre os átomos, ordem de ligação, e a conectividade. Os idealizadores do *AIREBO*⁴ finalizam afirmando que, conforme discutido, os termos na Equação 2.39 revelam que para as interações L-J serem completamente incluídas, o par de átomos em questão não devem ser primeiros vizinhos, e as distâncias entre os mesmos devem estar acima do raio de corte, ou ter um valor desfavorável da ordem de ligação. Os pares de átomos que não satisfaçam estes critérios apresentam interações L-J que são parcialmente reduzidas, ou inteiramente ausentes.

Além de realizar cálculos das energias de Lennard-Jones fazendo uso de modificações no potencial L-J, o *AIREBO*⁴ apresenta as contribuições devido aos ângulos diedrais (ou torsionais). Conforme mencionado quando apresentado o potencial REBO,³ as contribuições para a energia do sistema devido aos ângulos diedrais consideravam, apenas, as ligações duplas entre carbono. Stuart et al.⁴ acreditam que uma melhor descrição dos sistemas podem ser obtida inserindo as contribuições para a

energia total do sistema devido aos ângulos diedrais envolvendo ligações simples (ou ligações *sigmas*).

A energia devido a todos os ângulos diedrais do sistema proposta por Stuart et al.⁴ é dada por,

$$E^{tors} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} p_{ij}(r_{ij}) \cdot p_{jk}(r_{jk}) \cdot p_{kl}(r_{kl}) \cdot V^{tors}(\omega_{ijkl}), \quad (2.56)$$

onde p_{nm} é uma função associada ao peso da ligação entre os átomos n e m e que realmente contribuem para o ângulo diedral ω , que envolve três ligações conectadas (ligações $i \rightarrow j$, $j \rightarrow k$, e $k \rightarrow l$). Quanto ao potencial torsional, V^{tors} , é implementado no *AIREBO*⁴ como se segue,

$$V^{tors}(\omega_{ijkl}) = \varepsilon_{ijkl} \left[\frac{256}{405} \cdot \cos^{10} \left(\frac{\omega_{ijkl}}{2} \right) - \frac{1}{10} \right], \quad (2.57)$$

onde ε indica a altura do poço do potencial. No *software* é implementado com o seguinte valor:

$$\varepsilon_{iCCj} = 0,3079 \text{ eV}$$

Concluindo, a energia total do sistema será dada por,

$$E_{total} = E^{REBO} + E^{LJ} + E^{tors}. \quad (2.58)$$

As tabelas 2.3 e 2.4 exibem os parâmetros utilizados pelo potencial *REBO*³ e sua forma modificada, o *AIREBO*⁴, para o carbono.

Comutador	min	max	Equação
r_{CC}	1,7	2,0	2.51
$r^{LJ}_{CC}(\)$	σ_{CC}	$2^{1/6} \cdot \sigma_{CC}$	-
B_{CC}	0,77	0,81	2.48

Tabela 2.3 Parâmetros para a função comutadora (ou de *chaveamento*) no potencial REBO e no *AIREBO*.

Parâmetros	Equação
$B_1=12388,792$ eV	2.36
$B_2=17,567065$ eV	2.36
$B_3=30,714932$ eV	2.36
$\beta_1=4,7204523127$ Å ⁻¹	2.36
$\beta_2=1,4332132499$ Å ⁻¹	2.36
$\beta_3=1,3826912506$ Å ⁻¹	2.36
$Q=0,313460$ Å ⁻¹	2.36
$A=10953,544$ eV	2.36
$\alpha=4,7465391$ Å ⁻¹	2.36
$D_{\min}=1,7$	2.38
$D_{\max}=2,0$	2.38

Tabela 2.4 Parâmetros para ligações C-C no *AIREBO*.

Embora o número de algarismos significativos que aparecem na Tabela 2.4, referentes à Equação 2.36, possa parecer desnecessário, seu uso é justificado pelo fato de que os parâmetros estão associados a funções exponenciais, alterando significativamente o cálculo das energias devido às interações intramoleculares.

A visualização das estruturas foram feitas graças aos *softwares* livres (para sistemas operacionais *LINUX*) *VMD* (*Visual Molecular Dynamics*),³¹ *XMAKEMOL* (*A program for visualizing atomic and molecular systems*)³².

Quanto aos gráficos, estes foram produzidos graças ao *software*, também livre, *MGRAPH*³³.

Capítulo 3 - Resultados

3.1 Introdução

Nesta seção são apresentados os resultados encontrados neste trabalho utilizando o *AIREBO*,⁴ discutido na subseção 2.4.4.

O problema envolvendo oscilação de molécula C_{60} no interior de nanotubos tem sido exaustivamente estudado, conforme mencionado anteriormente. Kang et al.³⁴ compararam o comportamento da C_{60} encapsulada em nanotubos baseados em carbono e em nitrito de boro, mas Liu et al.²¹ foram os que realizaram estudos detalhados sobre a oscilação de fulerenos em nanotubos tipo *armchair*; Girifalco et al.³⁵ reportaram importantes trabalhos teóricos sobre este mesmo tema.

Com algumas modificações nos sistemas, pretende-se verificar alguns dos resultados encontrados na literatura. Isto feito será discutida a inserção de moléculas C_{20} em nanotubos e, finalizando, estudaremos a formação de um *peapod* especial: uma cápsula oscilando no interior de nanotubos *armchair*.

Um fenômeno ainda não reportado pela literatura especializada, e que será discutido aqui, é o fenômeno de acoplagem, segundo a qual o nanotubo *reage* à penetração do fulereno passando a adquirir movimento oscilatório. Assim, após a formação do *peapod*, existirão duas moléculas oscilando: o nanotubo e o fulereno.

Neste trabalho fizemos variar o diâmetro do nanotubo, obtendo ampla variedade de *armchair*. Foram usadas as seguintes configurações de nanotubos, a depender do diâmetro da molécula: (7,7), (8,8),..., (15,15).

Tal qual o trabalho realizado por Liu et al.²¹ (com algumas modificações), a simulação começa à temperatura zero (sem o uso de termostato, permitindo livre variação da temperatura) e com caixa de dimensões infinitas. Cada molécula (sejam ela um fulereno ou mesmo a cápsula) encontra-se inicialmente em uma das extremidades do

nanotubo, com velocidade nula e posicionada de modo que seu centro repouse sobre o eixo deste último.

Antes de iniciar a dinâmica, foi aplicada a técnica do gradiente conjugado com o objetivo de provocar a relaxação das moléculas *individualmente*. A técnica consiste em alterar gradualmente as coordenadas dos átomos fazendo com que o sistema aproxime-se do ponto de mínimo. Isto é conseguido fazendo com que o ponto de partida de cada uma das iterações seja a configuração obtida num passo anterior. Sendo assim, para a primeira iteração é usada como ponto de partida a configuração inicial do sistema fornecida pelo pesquisador. Em outras palavras, o potencial L-J, que descreve a interação intermolecular, foi desativado. Este procedimento simula o cálculo das energias para sistemas *livres*. Em contraposição ao que foi feito por Liu et al.²¹ (fixando alguns anéis centrais do nanotubo), não foi usado nenhum mecanismo para evitar a translação do nanotubo. Outra diferença básica é que, enquanto Liu et al.²¹ permitiram a variação do passo temporal durante suas simulações, neste trabalho o mesmo foi mantido em 0,5 fs.

Enquanto sob a ação do potencial REBO, somente, as moléculas não percebem a presença uma da outra: seus átomos encontram-se a distâncias não superiores ao raio de corte.

Iniciada à dinâmica, energia potencial devido às interações de Van der Waals começa a ser convertida em energias cinética e térmica, vagarosamente a moléculas entra no tubo e vai ganhando velocidade até que, ao aproximar-se da extremidade oposta, uma força restauradora passa a agir sobre ela, contendo seu movimento e fazendo-a parar, reiniciando o processo em seguida. Durante a oscilação, a molécula necessita vencer a barreira de potencial contrária ao seu movimento, resultando em uma maior vibração dos átomos que a compõe – isto é, na elevação de sua temperatura. O surgimento da energia térmica é responsável pela diminuição da amplitude de movimento e conseqüente término da oscilação em algum ponto no *interior* do nanotubo (com a dissipação de energia, a molécula é impedida de voltar à sua posição original). Deve-se ter em mente, contudo, que esta perda pode ser grande em alguns nanotubos, e pequenas em outros. Quando às perdas são consideráveis, algumas situações podem ocorrer: a molécula poderá penetrar o nanotubo, se força atrativa (ou de Van der Waals) for superior à repulsiva, ou poderá ser impedida de penetrá-lo, se a repulsão for maior. Há interesse, então, em descobrir quais nanotubos apresentam perdas mínimas. Nestes, o fenômeno oscilatório apresenta tempo de duração máximo.

Se for possível comparar informações como velocidades, frequências e posições da molécula oscilante numa ampla variedade de nanotubos, facilmente determina-se o mais indicado entre eles. Na falta destas informações (ou mesmo de posse delas, como é o caso deste trabalho), a melhor forma de encontrar o nanotubo *ótimo* para determinada molécula, é calculando a energia de formação do possível *peapod*.

Na próxima seção será calculada a energia de formação para os *peapods* formados com as moléculas C₆₀, C₂₀ e uma cápsula. Nenhuma condição de contorno foi imposta aos sistemas analisados, de forma que a caixa em que está contida cada uma das estruturas apresenta dimensões infinitas; do ponto de vista experimental, significa existir vácuo em torno da caixa, minimizando as interações entre esta última e o meio externo. Por conseguinte, os resultados aqui apresentados são válidos somente para as estruturas analisadas.

3.2 *Peapods*: C₆₀@*Armchair*

Foi mencionado que a interação entre as macromoléculas e nanotubos (interação intermolecular) será descrita pelo potencial par de Lennard-Jones. Para a interação do par C₆₀-nanotubo foram utilizados os seguintes parâmetros³⁴,

$$\begin{cases} \varepsilon = 2,635 \cdot 10^{-3} \text{ eV}, \\ \sigma = 3,369 \text{ \AA}, \end{cases}$$

ou,

$$\begin{cases} \varepsilon = 30,5777 \text{ K}, \\ \sigma = 3,369 \text{ \AA}, \end{cases}$$

onde a profundidade do poço de potencial inicialmente dada em eV (eletron-volts) foi convertida para unidades de temperatura (em razão de ser esta última mais fácil de implementar em um programa de computador).

Conforme discutido na seção 1.5, um nanotubo fica perfeitamente caracterizado com a indicação do par (n, m) . No caso específico dos tubos *armchair*, sabe-se que $n=m$ e, portanto, os mesmos são indicados pelo par (n, n) .

Com base no diâmetro da molécula C_{60} e do tubo *armchair*, foram selecionadas algumas configurações deste último. Estas configurações variam de (8,8) à (15,15). Para cada um dos nanotubos foi realizada uma série de simulações de dinâmica molecular, onde a variável passou a ser o comprimento do tubo. Este último foi dividido em períodos, cada um dos quais tendo o valor de 2,45951 Å. Assim, ao comprimento de um dado nanotubo foi permitido variar de 5, 10, 15,..., 40 períodos espaciais. Portanto, o máximo comprimento dos nanotubos usados neste trabalho foi de, aproximadamente, 98,4 Å.

Tal qual foi encontrado por Liu et al.,²¹ nossas simulações também revelam que a molécula de C_{60} é incapaz de penetrar num nanotubo (8,8), qualquer que seja seu comprimento, mas conseguem alojar-se em tubo tipo (9,9), chegando mesmo a oscilar em alguns casos. Liu et al.²¹ não observaram estas oscilações porque trabalharam com comprimento fixo para os nanotubos (pouco maior que 73 angstroms, enquanto oscilações observadas neste trabalho ocorreram para tubos com, no máximo, 10 períodos espaciais).

Ao iniciar a simulação, os átomos da C_{60} passam a interagir com os que se encontram na extremidade aberta do nanotubo. Desta interação dependerá a formação ou não do *peapod*, conforme discutido genericamente na introdução. Como as distâncias entre os átomos são da ordem associadas às interações intermoleculares, o potencial REBO é desativado. Assim, a descrição das interações será realizada via potencial de Lennard-Jones. Se as forças repulsivas forem superiores às atrativas (que tem suas origens na interação de Van der Waals), a C_{60} não penetrará o nanotubo. Em caso contrário, haverá formação do *peapod*. A intensidade destas interações dependerá do diâmetro do nanotubo e de seu comprimento.

O diâmetro da C_{60} é inferior ao associado ao nanotubo (8,8), mas, apesar disto, a molécula é incapaz de penetrá-lo mesmo fornecendo energia cinética ao fullereno.³⁸ Em tal caso, a repulsão supera as forças atrativas de Van der Waals. Assim, está descartada a formação de estrutura *peapod* estáveis com nanotubos deste tipo.

Uma vez formado o *peapod*, o fulereno desloca-se através do nanotubo, expandindo-o, enfrentando forte repulsão ao aproximar-se das paredes deste último.

A Figura 3.1 mostra umas das configurações investigadas nesta parte do trabalho. Todas as demais configurações apresentam as mesmas características, excetuando, naturalmente, o comprimento do nanotubo.

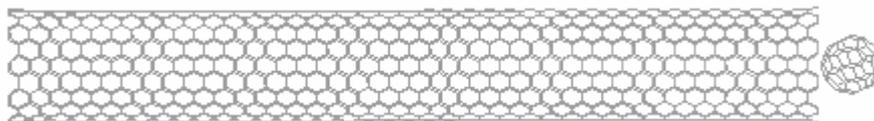


Figura 3.1 Condições iniciais e de contorno: o centro do sistema de referência coincide com o centro do nanotubo, estando o eixo deste último alinhado com a direção z; a C_{60} encontra-se em uma das extremidades abertas do nanotubo (10,10), tendo sido deslocada para a posição (0, 0, 52,08); a temperatura inicial é nula, bem como as velocidades do nanotubo e do fulereno; não há condições periódicas de contorno, isto é, a caixa que contém o sistema apresenta dimensões infinitas. O comprimento do nanotubo é de 98,4 Å e todas as coordenadas são dadas em angstroms.

A Figura 3.2 exibe a energia potencial para o sistema $C_{60}@ (8,8)$. A molécula C_{60} não consegue entrar no nanotubo em função da força repulsiva (avaliada pelo potencial L-J), conforme descrito anteriormente.

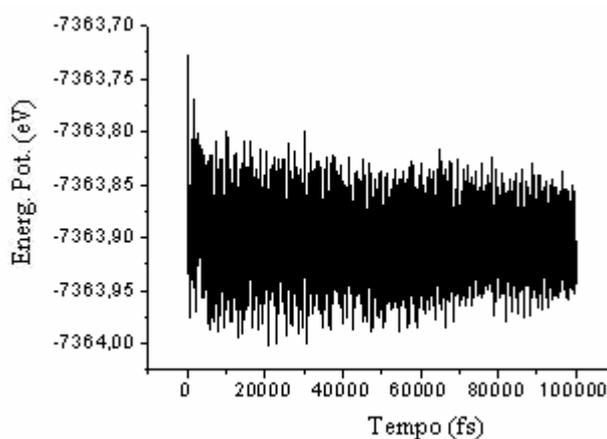


Figura 3.2 Energia potencial obtida na tentativa de formar o *peapod* $C_{60}@ (8,8)$, tendo o nanotubo, aproximadamente, 73,8 Å; o fulereno é incapaz de penetrar o nanotubo, com base nas condições propostas neste trabalho.

Neste trabalho, a oscilação da molécula C_{60} foi observada em nanotubos tipo (9,9), conforme Figura 3.3 (onde o comprimento do nanotubo é de cinco períodos

espaciais). Contudo, o fenômeno oscilatório cessa rapidamente, ficando a molécula presa no interior do tubo.

Nanotubos com comprimento superior a 10 períodos espaciais (lembrando que cada período equivale a 2,45951 Å) não oscilam. Exemplo deste último caso pode ser observado a partir da Figura 3.4, a qual mostra o comportamento da energia cinética e potencial para nanotubos com 35 períodos espaciais. A diminuição da energia potencial e conseqüente aumento na energia cinética indicam que a C_{60} penetra o tubo.

A energia de formação calculada para o *peapod* $C_{60}@ (9,9)$ foi de, aproximadamente, 1,1 eV (a Figura 3.4 exibe este resultado).

As Figuras 3.3 e 3.4 revelam que a energia de formação depende do comprimento do nanotubo (a literatura especializada reporta dependência direta com o *diâmetro*).

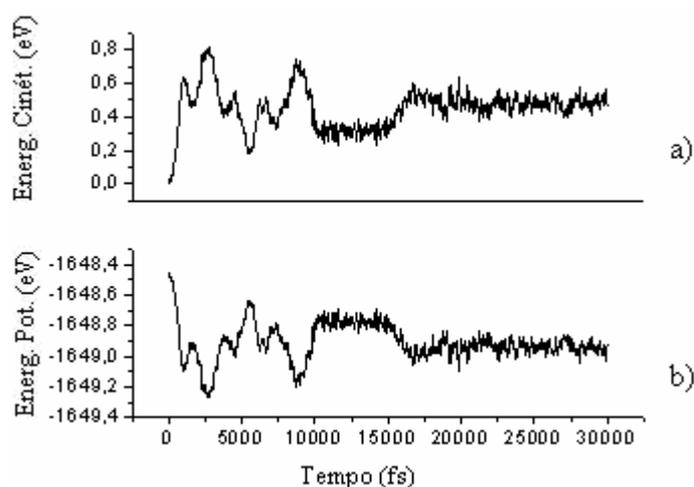


Figura 3.3 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{60}@ (9,9)$, tendo o nanotubo, aproximadamente, 12,3 Å.

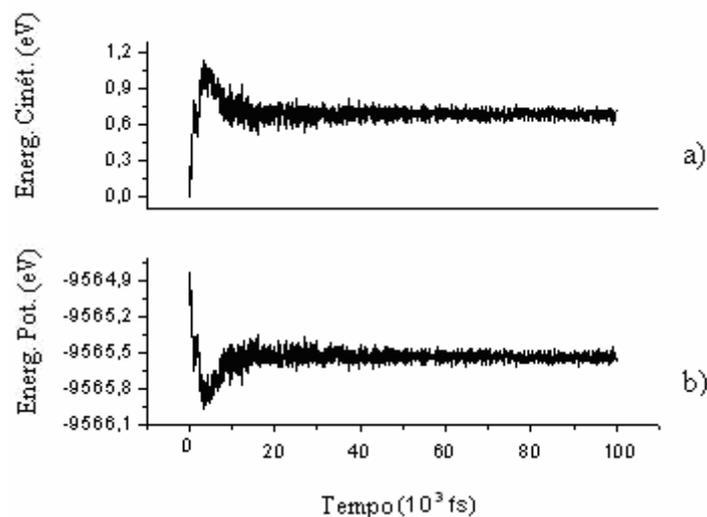


Figura 3.4 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{60}@ (9,9)$, tendo o nanotubo, aproximadamente, 86,1 Å. A molécula penetra o nanotubo, mas não oscila.

Para aplicações práticas das oscilações em estruturas *peapods*, é necessário que o sistema apresente a maior estabilidade possível, considerando as perdas de energia (a energia potencial não é inteiramente convertida em cinética: ao tentar penetrar o nanotubo o fullereno enfrenta barreira de potencial contrária a este movimento; esta barreira atua como uma *força de atrito*, ou *dispersiva*, acompanhando a C_{60} durante todo o seu percurso, e dando origem ao aumento na vibração dos átomos da molécula, o que é traduzido pelo acréscimo em sua energia térmica, conforme explicado anteriormente).

Neste trabalho foi observado que a maior energia de entrada (ou energia de encapsulamento) ocorre para nanotubos tipo (10,10), qualquer que seja seu comprimento. Outra observação de interesse é que, no citado nanotubo, a molécula oscilante apresenta velocidade superior às que foram calculadas em outros sistemas. Estas características especiais fazem com que a referida configuração, $C_{60}@ (10,10)$, seja um das mais estudadas atualmente, existindo farto material na literatura sobre o comportamento estrutural e eletrônico da molécula de C_{60} em nanotubos (10,10).^{8,10,11,19,21,34,35,36}

A Figura 3.5(b) apresenta o gráfico da energia potencial total em função do tempo de execução da dinâmica molecular para o *peapod* $C_{60}@ (10,10)$.

Observa-se que, nos primeiros 2500 fs, a energia ligante aumenta rapidamente, enquanto a antiligante decresce (uma vez iniciado o processo de encapsulamento, a

energia total envolvendo as duas moléculas decresce, implicando na estabilidade da nova estrutura, e refletindo o caráter exotérmico do *peapod* $C_{60}@ (10,10)$.

Enquanto a C_{60} permanecer na entrada do nanotubo, tendo alguns átomos mais próximos da abertura que outros, não deve haver variação significativa na energia total. À medida que a molécula é atraída para dentro do tubo, devido às interações de Van der Waals, a energia ligante aumenta, pois há maior participação dos átomos da molécula de C_{60} . Esta diferença de energia é conhecida como *energia de encapsulamento, energia de entrada, ou energia de formação da estrutura peapod*. Entre 2500 e 11000 fs, o fullereno translada-se através do nanotubo aproximando-se da outra extremidade, ora afastando-se, ora aproximando-se das paredes do mesmo, provocando as oscilações de energia observadas durante este intervalo. Durante todo o deslocamento, há formação de energia cinética e térmica. Entre 11000 e 14000 fs, a molécula de C_{60} atinge a outra extremidade aberta do tubo e é, então, submetida a uma força de restauração, obrigando-a a iniciar o processo de retorno.

Na Figura 3.5(b), os vales (e regiões próximas) estão associados às posições da molécula de C_{60} mais afastadas das extremidades (não necessariamente no *centro* do tubo); os picos (e regiões próximas) estão relacionados às posições contíguas a estas últimas (não necessariamente nas *extremidades* dos tubos). A variação da energia potencial no início do encapsulamento permiti deduzir que a energia de formação do *peapod* está em torno de 2,6 eV.

Para comparação, apresenta-se na Figura 3.5(a) a energia cinética total. Nota-se que a variação da energia cinética no início do encapsulamento corresponde aos 2,6 eV oriundos da energia potencial (deve-se ter em mente que parte da energia é usada para aumentar a vibração dos átomos de ambas as moléculas, em especial àqueles que compõe a C_{60} , fazendo com que suas temperaturas variem).

O gráfico a seguir, Figura 3.6(b), apresenta a posição da molécula de C_{60} em função do tempo de execução da simulação, fornecendo maior esclarecimento a esta questão. O nanotubo possui, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento e se considerar que a molécula C_{60} encontra-se inicialmente em uma das extremidades, a posição dos átomos mais afastados desta última em relação ao centro do tubo deve ser de, aproximadamente, 55 Å (49,2 Å é a distância do centro à extremidade aberta do nanotubo e 5,8 Å é o diâmetro aproximado da C_{60}).

Neste gráfico (Figura 3.6(b)), os picos representam pontos de retorno do fullereno (isto é, posições extremas do tubo), enquanto os vales podem ser vistos como

regiões centrais (ou próximas ao centro) do tubo. A figura também mostra decaimento da velocidade do fulereno, o que explicaria o aumento do período de oscilação.

Se for assim, considerando a Figura 3.6(b), a frequência associada às oscilações completas do fulereno no interior do tubo pode ser obtida diretamente, determinando-se a distância entre dois picos, n e $n+2$ (onde n é um número inteiro positivo, isto é, $n=1,2,3,\dots$, e indica um dado pico), e os respectivos tempos, τ_n e τ_{n+2} . Neste caso, a frequência seria dada por,

$$f \approx \frac{1}{\tau_{n+2} - \tau_n}. \quad (3.1)$$

O valor obtido para a frequência utilizando a Equação 3.1 é aproximado, em vista de existir movimento relativo entre a C_{60} e o nanotubo (ambos deslocam-se translacionalmente).

Para comparação, apresenta-se na Figura 3.6(a) o gráfico da velocidade do fulereno em função do tempo de execução da dinâmica, que passaremos a discutir em seguida.

A energia de formação para o *peapod* $C_{60}@C_{(10,10)}$ foi estimada em 2,62 eV (ver Figura 3.8).

É interessante notar que, de acordo com a Figura 3.6(a), a C_{60} apresenta comportamento singular: ora parece atingir a extremidade do nanotubo, ora parece deter *antes* de atingi-la. Considerando apenas as perdas de energia, espera-se o decréscimo da amplitude de oscilação. Mas não o seu aumento. Este comportamento aparentemente anômalo (que se torna mais evidente no estudo envolvendo a cápsula), foi mencionado por Liu et al.²¹ e está associado ao fato que não foi imposta nenhuma condição objetivando impedir o movimento (translacional) do nanotubo. A técnica utilizada por Liu et al.²¹ para evitar o movimento translacional do nanotubo, e o subsequente *efeito foguete* sofrido por este último, consiste em *congelar* alguns anéis centrais do nanotubo. À medida que a C_{60} desloca-se, o nanotubo move-se vagarosamente em sentido contrário. Quando a C_{60} atinge a extremidade oposta, e retorna, já não apresenta mais a mesma velocidade (bem como o nanotubo, cujo movimento está acoplado ao deslocamento do fulereno).

Na seção 3.5 são apresentados os resultados encontrados neste trabalho para este fenômeno, além de ser feita ampla discussão sobre o mesmo.

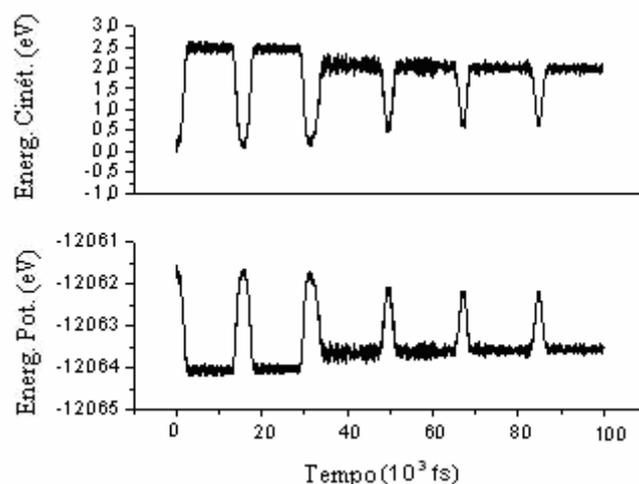


Figura 3.5 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{60}@ (10,10)$, tendo o nanotubo, aproximadamente, 98,4 Å. Os picos indicam o instante em que o fullereno atinge um dos extremos do nanotubo, enquanto aos vales estão associadas as posições ocupadas próximas ao centro deste último.

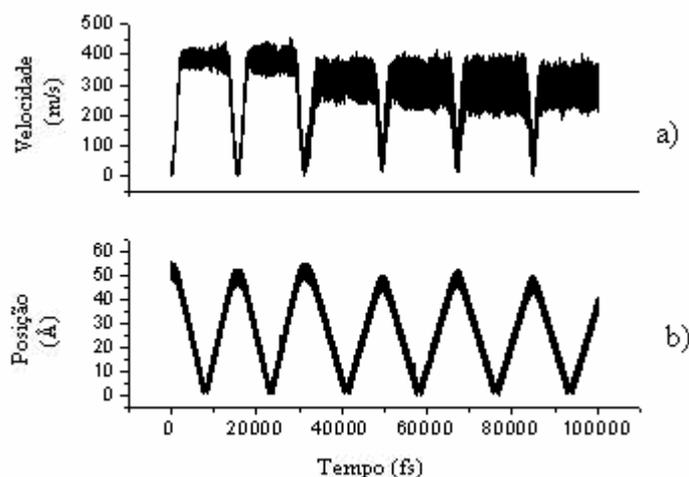


Figura 3.6 a) Velocidade e b) Posição da molécula C_{60} em função do tempo, enquanto desloca-se através do nanotubo (10,10), tendo este último, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

A Figura 3.7 mostra o movimento do centro de massa da C_{60} . Comparando-a com a Figura 3.4 nota-se não existir perdas utilizando este tipo de descrição; pelo contrário, a distribuição de velocidades crescente na primeira figura, não aparece na segunda, obviamente: em uma, há as coordenadas de sessenta átomos; na outra, apenas

de uma única *partícula*. Em função desta vantagem, doravante todos os gráficos envolvendo velocidade e posição de moléculas será escrito utilizando o formalismo do centro de massa.

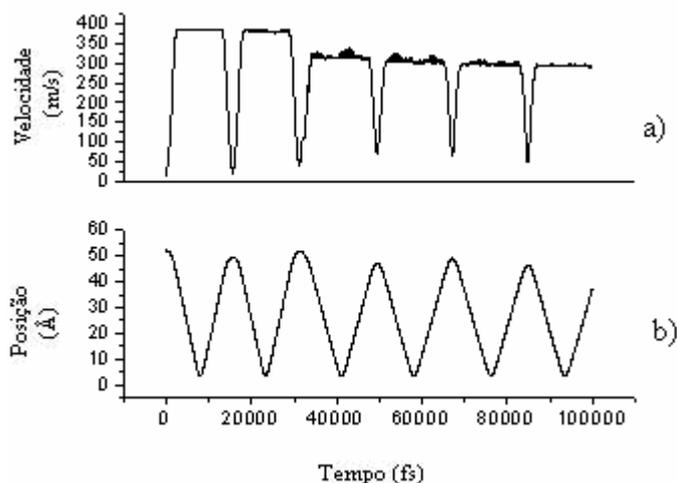


Figura 3.7 a) Velocidade e b) Posição do centro de massa da molécula C_{60} em função do tempo, enquanto desloca-se através do nanotubo (10,10), tendo este último, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

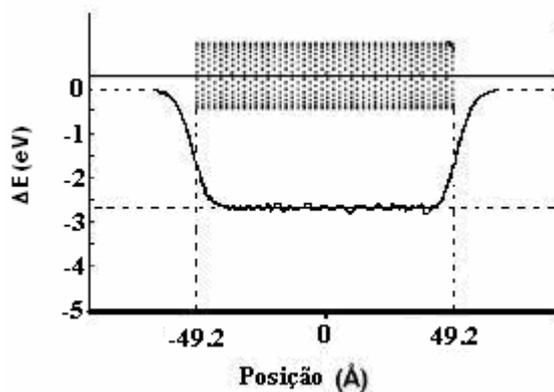


Figura 3.8 Energia de formação do *peapod* $C_{60}@ (10,10)$, ΔE . Esta Figura corresponde à variação de energia potencial durante o deslocamento inicial feito pela C_{60} de uma extremidade à outra do nanotubo, este último apresentando 98,4 Å. Para comparação, veja Figura 3.5(b).

Os picos que aparecem na Figura 3.6(a) (indicativo de velocidade máxima) mas apresentam comportamento diverso dos que podem ser observados na Figura 3.6(b) (indicando que a C_{60} encontra-se em uma das extremidades do nanotubo – tendo velocidade próxima de zero, portanto). Nesta última, os picos são bem definidos.

Realmente, há uma particularidade na Figura 3.6(a): nos extremos superiores (os picos) percebe-se que a *distribuição de velocidades* para uma dada configuração do fulereno tende a *aumentar* com o decorrer do tempo. Esta idéia fica mais clara se for permitido considerar uma secção vertical da região escurecida nos cumes (picos, extremos superiores, etc.) da Figura 3.6(a). No ponto situado na extremidade superior desta secção encontra-se um átomo da molécula analisada, apresentando velocidade superior aos 59 átomos restantes. Na extremidade inferior encontra-se o átomo com a mais baixa velocidade. Se, por outro lado, for possível cortar nova secção no próximo pico, percebe-se que o comprimento desta secção aumentou e, com isto, a distribuição de velocidades.

Foi mencionado que, durante o deslocamento da C_{60} , há conversão de energia potencial em cinética e térmica. Se o sistema fosse conservativo, estas últimas não existiriam e as oscilações continuariam ocorrendo perpetuamente. Mas isto não é verificado e, espera-se que, com o aumento gradual da temperatura, o fulereno pare de oscilar em algum tempo finito, pois o surgimento de energia térmica implica no decréscimo da energia cinética. Este fenômeno é o responsável pelas novas redistribuições das velocidades dos átomos da molécula, culminando com o *repouso* desta última. Este fenômeno pode ser observado já na Figura 3.5(a), onde é possível notar o *aumento* gradual do tempo necessário para a molécula atravessar o tubo.

Para o *peapod* $C_{60}@ (10,10)$, a velocidade máxima é de, aproximadamente, 386 m/s.

A frequência de oscilação para nanotubos (10,10) com 40 períodos espaciais é de 32 GHz.

Os próximos gráficos (Figuras 3.9 e 3.10) apresentam uma nova estrutura: $C_{60}@ (11,11)$. A fenomenologia é a mesma. Deve-se notar, contudo, que um tempo maior é requerido para que a molécula C_{60} entre em movimento (isto pode ser observado nos primeiros 1000 fs). Outro ponto de interesse é que as flutuações no interior do nanotubo tornam-se mais frequentes (rápida comparação entre os intervalos tornará óbvia esta observação); como consequência, a molécula de C_{60} necessita de mais tempo para atingir a outra extremidade do tubo.

A velocidade máxima para o sistema $C_{60}@ (11,11)$ está em torno de 320 m/s. Quanto à energia de formação, seu valor pode ser observado a partir da Figura 3.9, estando seu valor pouco acima de 1,9 eV. A frequência de oscilação para nanotubos (11,11) com 40 períodos espaciais é de 25 GHz.

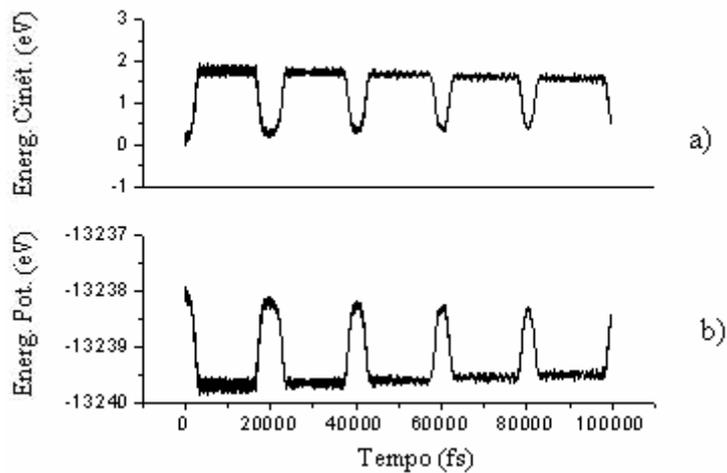


Figura 3.9 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{60}@ (11,11)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

Resultados encontrados por Liu et al.²¹ (ver Figura 3.11) para sistema similar ao que foi utilizado neste trabalho pode ser imediatamente comparado. Nota-se que os referidos autores encontram valor superior a 1000 m/s para a velocidade máxima da C_{60} , diferindo do que foi calculado nesta dissertação. Conforme mencionado, existem algumas diferenças relevantes entre as duas pesquisas: neste trabalho, considera-se que o sistema está envolto por vácuo absoluto (ou tanto absoluto quanto possível), o que do ponto de vista computacional é implementado considerando uma caixa infinita; por outro lado, Liu et al.²¹ fizeram uso da técnica de aprisionar alguns anéis centrais do nanotubo, evitando seu movimento translacional e algum outro efeito passível de ocorrer nesta região.

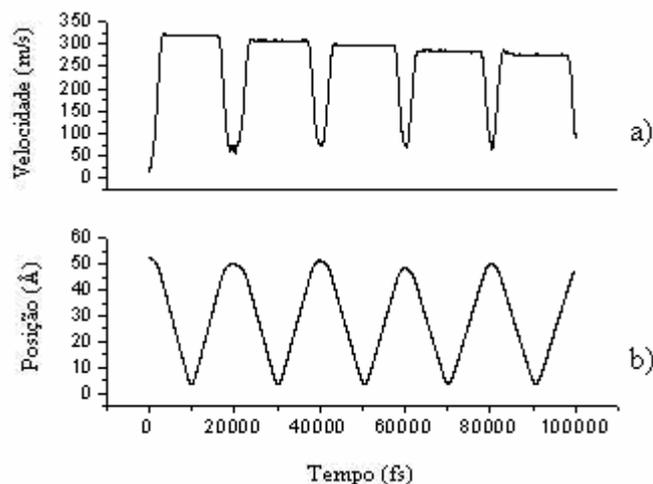


Figura 3.10 a) Velocidade e b) Posição do centro de massa da molécula C_{60} em função do tempo, enquanto desloca-se através do nanotubo (11,11), tendo este último, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

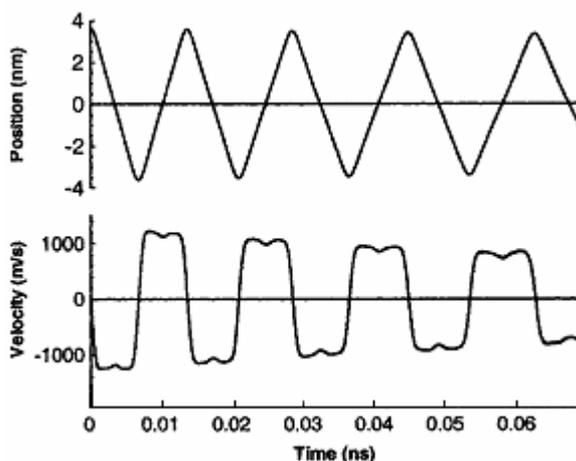


Figura 3.11 Resultados encontrados por Liu et al.,²¹ quando da análise do *peapod* $C_{60}@ (11,11)$. J. Appl. Phys. **97**, 094313 (2005).

Os sistemas que se seguirão apresentarão comportamento parecido aos que já foram avaliados. A diferença entre eles estará associada aos valores de velocidade máxima, frequência de oscilação, energia de formação e temperatura.

Em relação à frequência, esta apresenta tendência de diminuir à medida que aumenta o diâmetro do nanotubo. Por exemplo, o tempo para a C_{60} atingir o centro do nanotubo e daí a outra extremidade aumenta consideravelmente com o diâmetro, o que pode ser observado diretamente para os seguintes *peapods*: $C_{60}@ (10,10)$, cujo deslocamento até o centro é feito após – valores aproximados – 7200 fs; 8800 fs, para a

$C_{60}@(11,11)$ e 12200 fs no caso da estrutura $C_{60}@(12,12)$. Então, espera-se diminuição na frequência de oscilação.

A velocidade máxima para o sistema $C_{60}@(12,12)$ é de 275 m/s. Quanto à energia de formação, pode ser determinada a partir da Figura 3.12, estando em torno de 1,6 eV, e a frequência de oscilação para nanotubo (12,12) com 40 períodos espaciais é de 20 GHz.

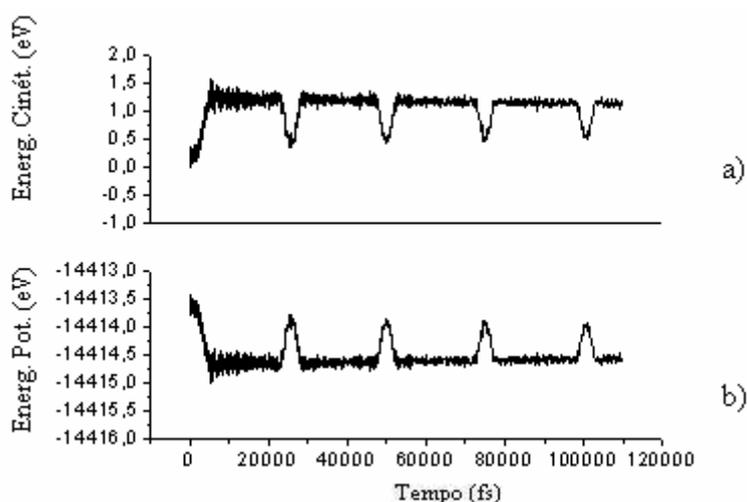


Figura 3.12 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{60}@(12,12)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

A velocidade máxima para o *peapod* $C_{60}@(13,13)$ é de 240 m/s e sua energia de formação, conforme Figura 3.13, está em torno de 1,3 eV. Quanto à frequência de oscilação para a referida configuração, com 40 períodos espaciais, seu valor é de 13 GHz.

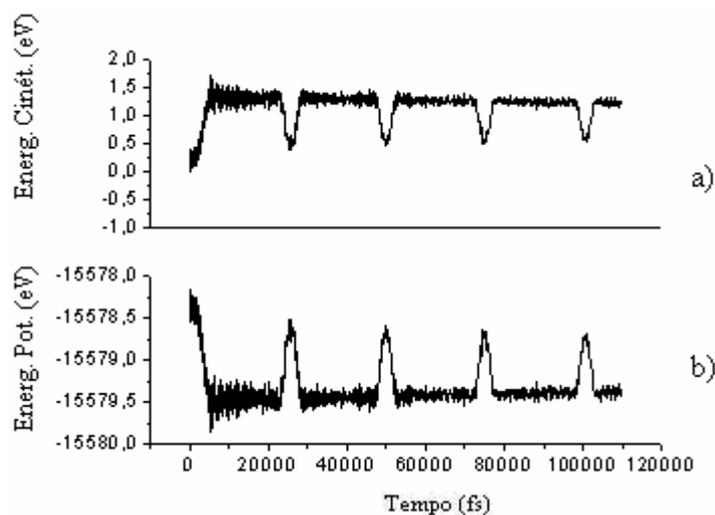


Figura 3.13 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{60}@ (13,13)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

A velocidade máxima para a estrutura $C_{60}@ (14,14)$ com 40 períodos espaciais é de 225 m/s. Quanto à energia de formação, está em torno de 1,2 eV, tendo frequência de oscilação próxima de 11 GHz (observa-se, a partir da Figura 3.14(b), que o tempo necessário para a C_{60} completar uma volta (o período), aumentou consideravelmente, refletindo no valor da frequência de oscilação).

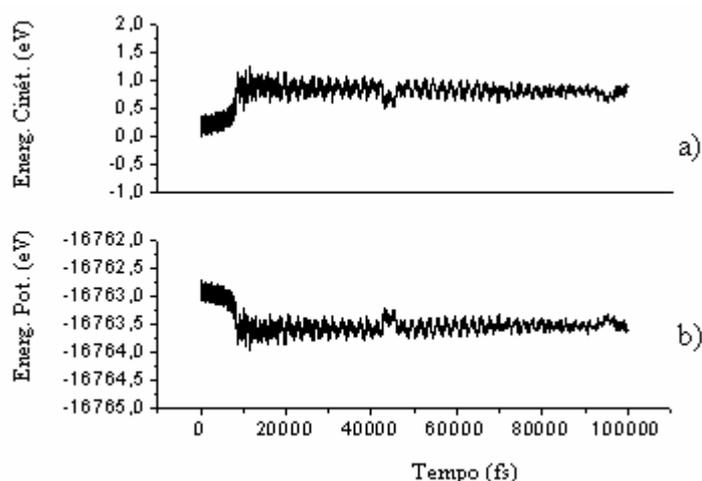


Figura 3.14 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{60}@ (14,14)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

A velocidade máxima para a estrutura $C_{60}@ (15,15)$ com 40 períodos espaciais é de 219 m/s. Quanto a energia de formação, seu valor está em torno de 1,18 eV.

A Figura 3.15(b) mostra que é necessário intervalo de tempo superior a 120000 fs para que a molécula C_{60} complete uma oscilação. Esta observação está de acordo com a Figura 3.15(a): a velocidade diminui progressivamente, chegando a atingir o patamar de 60 m/s, valor em torno do qual passa a oscilar.

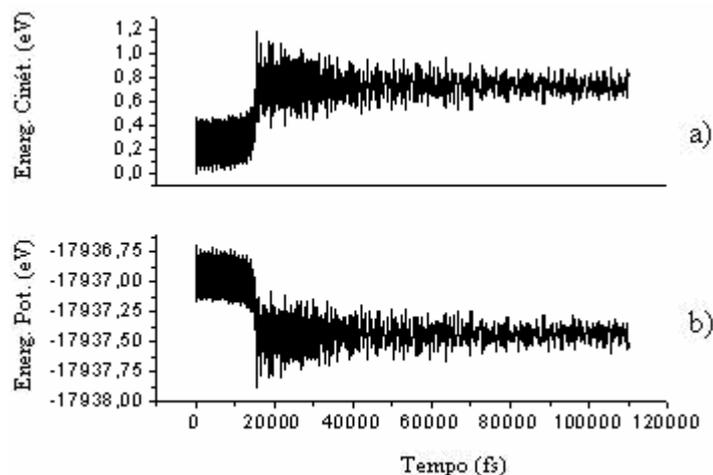


Figura 3.15 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{60}@{(15,15)}$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

3.2.1 Propriedades: $C_{60}@{Armchair}$

Já foi mencionado neste trabalho que a energia de encapsulamento tem seu valor máximo no *peapod* $C_{60}@{(10,10)}$.

A maior parte dos trabalhos envolvendo o encapsulamento de moléculas C_{60} emprega nanotubos do tipo (10,10), e a razão para esta preferência é que este último apresenta maior energia de formação. Modificando a molécula que deverá oscilar, é possível encontrar um nanotubo cuja energia de formação seja a maior possível. Um dos objetivos deste trabalho é determinar o nanotubo que forneça a maior energia de encapsulamento para a molécula C_{20} e para uma cápsula (um nanotubo fechado nas duas extremidades).

Em seguida serão apresentadas algumas tabelas que apresentam, na primeira coluna, o número de períodos espaciais (isto é, o comprimento do nanotubo); na

segunda, a energia de formação do *peapod* em eletrôn-volts (isto é, variação da energia potencial do sistema composto pelo fulereno e o nanotubo, quando o primeiro é *sugado* pelo segundo; esta variação de energia revela o caráter exotérmico da formação da nova estrutura). A partir da terceira coluna têm-se às frequências de oscilação, temperatura do sistema e velocidade máxima da molécula oscilante, respectivamente. Sempre que necessário, serão rotuladas de f_1 a frequência associada à primeira oscilação do fulereno e de f_2 , o valor de frequência para a segunda oscilação. Quando o fulereno oscilar apenas uma vez, o subíndice será omitido.

<i>P.E</i>	$\Delta E(eV)$	<i>f</i> (GHz)	$T_{max}(K)$	$V_{max}(m/s)$
5	-0,8187	97	26	190
10	-0,9984	66	18	210
15	-1,0193	-	13	219
20	-1,1311	-	11	230
25	-1,1054	-	9	226
30	-1,0435	-	8	225
35	-1,1404	-	6	224
40	-1,1680	-	6	223

Tabela 3.1 Número de períodos espaciais, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de todo o sistema, e velocidade máxima da C_{60} no *peapod* $C_{60}@ (9,9)$. Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

<i>P.E</i>	$\Delta E(eV)$	$f_1(GHz)$	$f_2(GHz)$	$T_{max}(K)$	$V_{max}(m/s)$
5	-2,1980	110	109	64	331
10	-2,3987	79	90	40	369
15	-2,4227	63	66	28	377
20	-2,4554	53	53	21	379
25	-2,4976	45	43	18	383
30	-2,5271	40	35	15	384
35	-2,5837	35	34	13	384
40	-2,6187	32	28	11	388

Tabela 3.2 Número de períodos espaciais, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de todo o sistema, e velocidade máxima da C_{60} no *peapod* $C_{60}@ (10,10)$. Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

<i>P.E</i>	$\Delta E(eV)$	$f_1(GHz)$	$f_2(GHz)$	$T_{max}(K)$	$V_{max}(m/s)$
5	-1,5526	71	91	43	283
10	-1,7056	53	64	26	307
15	-1,7353	43	46	18	313
20	-1,7981	39	44	14	314
25	-1,8053	35	37	11	317
30	-1,8346	28	32	10	318
35	-1,8876	26	28	9	319
40	-1,9325	25	25	8	320

Tabela 3.3 Número de períodos espaciais, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de todo o sistema, e velocidade máxima da C_{60} no *peapod* $C_{60}@((11,11))$. Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

<i>P.E</i>	$\Delta E(eV)$	$f_1(GHz)$	$f_2(GHz)$	$T_{max}(K)$	$V_{max}(m/s)$
5	-0,9708	81	96	31	224
10	-1,3269	54	64	17	262
15	-1,3527	44	48	12	262
20	-1,3794	36	37	9	264
25	-1,3859	30	30	8	268
30	-1,4319	25	24	7	270
35	-1,4452	22	23	6	268
40	-1,5751	20	20	5	272

Tabela 3.4 Número de períodos espaciais, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de todo o sistema, e velocidade máxima da C_{60} no *peapod* $C_{60}@((12,12))$. Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

	$\Delta E(eV)$	$f_1(GHz)$	$f_2(GHz)$	$T_{max}(K)$	$V_{max}(m/s)$
(8,8)	-	-	-	-	-
(9,9)	-1,1680	-	-	6	218
(10,10)	-2,6187	32	28	11	388
(11,11)	-1,9325	25	25	8	319
(12,12)	-1,5751	20	20	5	258
(13,13)	-1,3300	13	-	4	243
(14,14)	-1,2265	11	-	4	223
(15,15)	-1,1841	-	-	3	218

Tabela 3.5 Configuração do nanotubo, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de toda configuração, e velocidade máxima da C_{60} no *peapod* $C_{60}@((n,n))$. A configuração apresenta 40 períodos espaciais. Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

A Tabela 3.2 mostra que a temperatura do sistema decresce com o aumento do comprimento do nanotubo, embora a velocidade máxima do fulereno tenha comportamento contrário.

Comparando os valores da energia de formação mostrados nas tabelas, percebe-se que a Tabela 3.2, que fornece os dados obtidos para o *peapod* $C_{60}@ (10,10)$, apresentam os maiores valores de ΔE . Os resultados encontrados para este sistema, considerando 40 períodos para o comprimento do nanotubo, estão resumidos na Tabela 3.5. Assim, nanotubos (10,10) são os mais apropriados para estudos envolvendo o encapsulamento de molécula C_{60} .

A energia de formação encontrada neste trabalho para o *peapod* $C_{60}@ (10,10)$ é, aproximadamente, 2,62 eV. Em acordo com a literatura, a energia de formação para este sistema está em torno de 3,0 eV.

A Tabela 3.6 compara o valor calculado para a energia de formação neste trabalho com alguns outros encontrados na literatura especializada.

Ulbricht et al.³⁶ sugerem que o valor da energia de encapsulamento para uma única molécula C_{60} em nanotubos (10,10) esteja contida no intervalo de 0,43 eV à 3,26 eV. Kang et al.,³⁴ contudo, acreditam que o valor encontrado por Okada³⁷ é muito pequeno, enquanto Qian et al.³⁸ obtiveram resultado bastante alto, quando fizeram uso de cálculos LDA para a obtenção dos parâmetros associados ao potencial de Morse.

Rocheffort,³⁹ trabalhando com cadeias de C_{60} distribuídas em nanotubos (10,10), encontrou 85 Kcal/mol (ou 3,69 eV) para a energia de encapsulamento de uma única molécula.

Autores	ΔE(eV)
Okada et al. ³⁷	0,508
Este trabalho	2,62
Qian et al. ³⁸	2,950
Ulbricht et al. ³⁶	3,01
Kang et al. ³⁴	3,02
Girifalco et al. ³⁵	3,26
Rocheffort ³⁹	3,69
Qian et al.(LDA) ³⁸	11,881

Tabela 3.6 Valores encontrados por alguns autores para a energia de formação do *peapod* $C_{60}@ (10,10)$.

Liu et al.²¹ mostraram que a frequência de oscilação de uma molécula C_{60} em nanotubo (11,11) decresce quando o comprimento deste último é aumentado. A partir dos dados mostrados nas Tabelas 3.2 e 3.3, foram feitos os gráficos da frequência de oscilação da C_{60} em função do comprimento dos respectivos nanotubos (isto é, os *armchair* (10,10) e (11,11)). As Figuras 3.16(a) e 3.16(b) exibem estes resultados.

A Figura 3.16(b) pode, então, ser comparada com os resultados encontrados por Liu et al.²¹ (ver Figura 3.16(c)) para este mesmo sistema (a saber, o *peapod* $C_{60}@$ (11,11)), mostrando que as curvas comportam-se de forma bastante similar.

A curva que o conjunto de pontos parece formar assemelha-se a uma exponencial decrescente de segunda ordem. A Equação 3.2 reflete esta idéia.

A Figura 3.16(a), representando o *peapod* $C_{60}@$ (10,10), apresenta comportamento mais regular que o observado na Figura 3.16(b). A curva que o conjunto de pontos parece formar assemelha-se a uma exponencial decrescente de segunda ordem. A Equação 3.2 reflete esta idéia.

Contudo, a Figura 3.16(a) deve ser observada com certa cautela: os sistemas até então investigados não apresentam condições periódicas de contorno. Isto é, existe *um vazio* envolvendo-os. Extrapolações *além* dos limites físicos destes sistemas devem ser evitadas, portanto. Como consequência destes limites, a Equação 3.2 não poderá ser empregada, por exemplo, para nanotubos cujo comprimento esteja fora do intervalo investigado nesta dissertação para este sistema (isto é, de 12.3 a 98.4 angstroms).

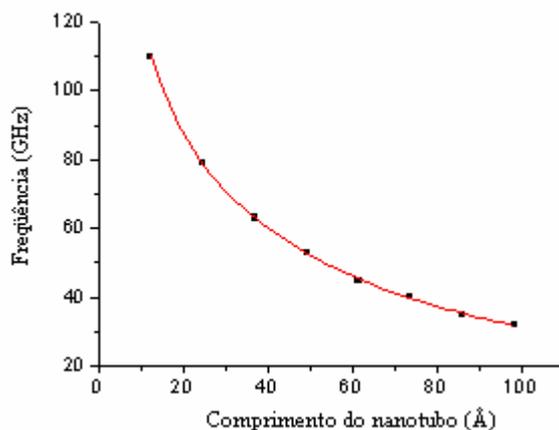


Figura 3.16(a) Variação da frequência com o comprimento do nanotubo, para o *peapod* $C_{60}@$ (10,10).

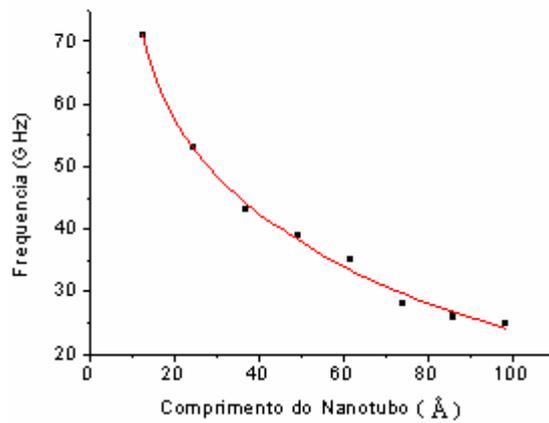


Figura 3.16(b) Variação da frequência com o comprimento do nanotubo, para o *peapod* $C_{60}@ (11,11)$.

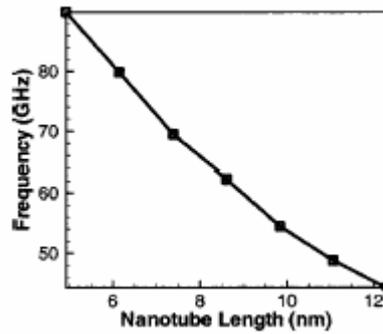


Figura 3.16(c) Variação da frequência com o comprimento do nanotubo, para o *peapod* $C_{60}@ (11,11)$.
J. Appl. Phys. **97**, 094313 (2005).

$$f(x) = f_0 + Ae^{\frac{-1}{a}x} + Be^{\frac{-1}{b}x} \quad (3.2)$$

onde,

$$\begin{cases} f_0 = 20.36817 \pm 3.13285 \\ A = 83.00036 \pm 9.5972 \\ a = 8.7661 \pm 2.40003 \\ B = 89.41598 \pm 8.04868 \\ b = 48.04715 \pm 7.93473 \end{cases}$$

onde x é o comprimento do nanotubo e f a frequência do oscilador.

3.3 Peapods: $C_{20}@Armchair$

O grande número de artigos publicados envolvendo o encapsulamento de moléculas C_{60} em nanotubos, em especial (10,10), tem levado alguns pesquisadores a investirem em pesquisas utilizando outros fulerenos. Recentemente, Zhou et al.⁴⁰ investigaram configurações de C_{20} e C_{28} encapsuladas em nanotubos de carbono através da Dinâmica Molecular. Nesta parte do trabalho, deseja-se investigar o comportamento oscilatório em *peapods* formados com C_{20} e algumas configurações de nanotubos *armchair*, tal qual foi feito com a molécula de C_{60} na seção 3.1.

A Figura 3.17 mostra umas das configurações investigadas nesta parte do trabalho. Todas as demais configurações apresentam as mesmas características, excetuando, naturalmente, o comprimento do nanotubo.

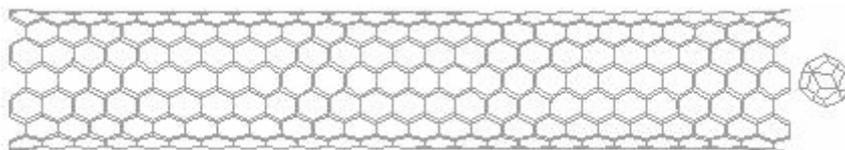


Figura 3.17 Condições iniciais e de contorno: o centro do sistema de referência coincide com o centro do nanotubo, estando o eixo deste último alinhado com a direção z ; a C_{20} encontra-se em uma das extremidades abertas do nanotubo (8,8), tendo sido deslocada para a posição $(0, 0, 32,37)$; a temperatura inicial é nula, bem como as velocidades do nanotubo e do fulereno; não há condições periódicas de contorno, isto é, a caixa que contém o sistema apresenta dimensões infinitas. O comprimento do nanotubo é de 61,49 Å e todas as coordenadas são dadas em angstroms.

Os parâmetros para o potencial de Lennard-Jones, que descreverá a interação da molécula C_{20} com o nanotubo, é o mesmo usado por Zhou et al.,⁴⁰

$$\begin{cases} \varepsilon = 4,2038 \cdot 10^{-3} \text{ eV}, \\ \sigma = 3,369 \text{ \AA}. \end{cases}$$

ou, convertendo a unidade de energia para unidade de temperatura,

$$\begin{cases} \varepsilon = 48,7826 K, \\ \sigma = 3,369 \text{ \AA}. \end{cases}$$

Em função do diâmetro da C_{20} , foram utilizadas as seguintes configurações de nanotubos *armchair*: (7,7),(8,8),..., (12,12).

Em seguida apresentam-se alguns resultados encontrados para o *peapod* $C_{20}@ (7,7)$ (para cada configuração investigada, gráficos similares poderão ser traçados) e, logo após, faz-se comentários sobre os mesmos.

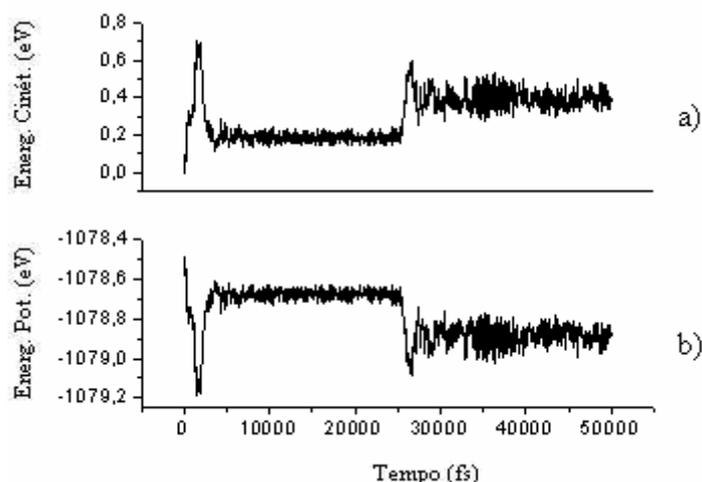


Figura 3.18 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{20}@ (7,7)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 12,3 Å de comprimento.

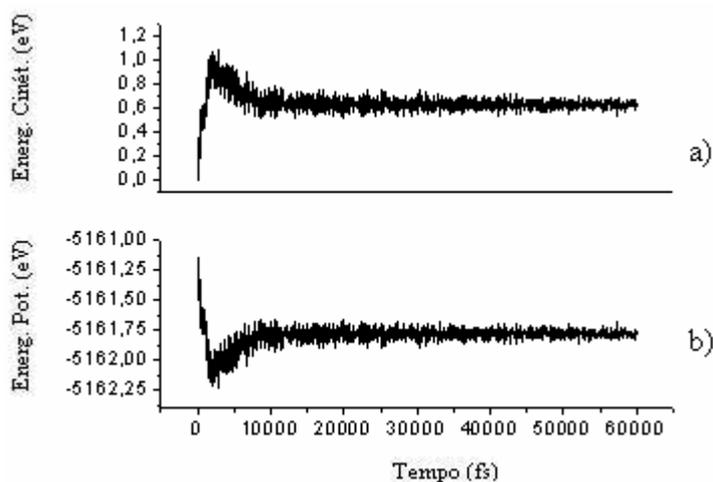


Figura 3.19 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{20}@ (7,7)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 61,5 Å de comprimento.

A Figura 3.18(b) mostra que, após entrar no nanotubo e atingir a extremidade oposta, a C_{20} necessita de tempo superior aos 20000 fs para reiniciar o movimento de retorno e completar uma oscilação. Este comportamento é um prenúncio de que o nanotubo (7,7) resistirá intensamente à passagem do fulereno. A referida figura indica uma configuração em que o nanotubo apresenta cinco períodos espaciais, a molécula C_{20} oscila com frequência próxima a 37 GHz e energia de formação está em torno de 0,7 eV. A velocidade máxima chega a 320 m/s, caindo e então passando a sofrer pequenas flutuações.

Oscilações foram observadas, ainda, em *peapod* $C_{20}@ (7,7)$ com 10 e 15 períodos espaciais. As figuras para estas configurações foram omitidas.

Comportamentos oscilatórios não foram observados em *peapods* $C_{20}@ (7,7)$ com comprimento igual ou acima dos 20 períodos espaciais.

A Figura 3.19(b) mostra que a C_{20} consegue penetrar o nanotubo, mas tem seu movimento rapidamente contido, visto que a energia de Van der Waals, convertida em cinética, não é suficiente para que atinja à outra extremidade do nanotubo.

Para a última configuração (ver Figura 3.19), o comprimento do nanotubo é de 61,5 Å (ou 25 períodos espaciais). Neste caso, a velocidade máxima adquirida pela C_{20} está em torno de 350 m/s (o que é comparável à velocidade de uma molécula C_{60} em nanotubos (10,10)), caindo rapidamente até cessar.

A energia de encapsulamento aumenta em relação à configuração anterior, chegando a 1,0 eV. Este valor pode ser avaliado diretamente a partir da Figura 3.26(a).

Comportamento diverso do que foi visto em nanotubos (7,7) foi encontrado em *peapod* $C_{20}@ (8,8)$. As figuras que se seguirão apresentam alguns dos resultados encontrados para esta nova configuração.

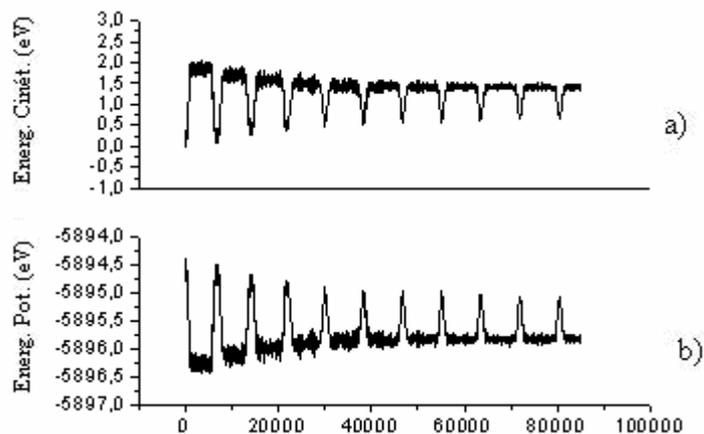


Figura 3.20 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{20}@ (8,8)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 61,5 Å de comprimento.

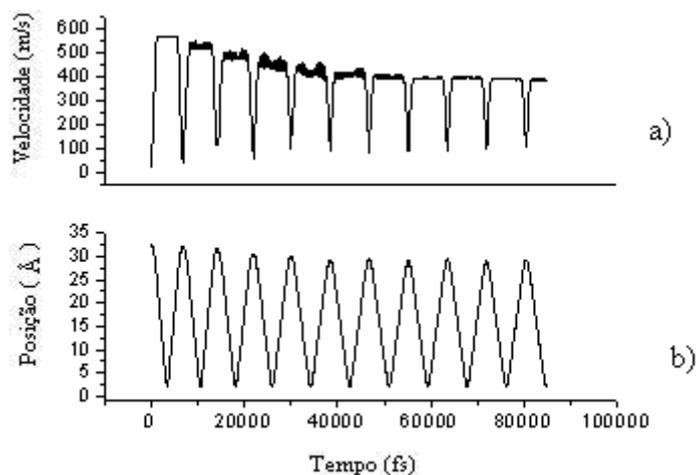


Figura 3.21 a) Velocidade e b) Posição do centro de massa da molécula C_{20} em função do tempo, enquanto desloca-se através do nanotubo (8,8), tendo este último, aproximadamente, 61,5 Å de comprimento.

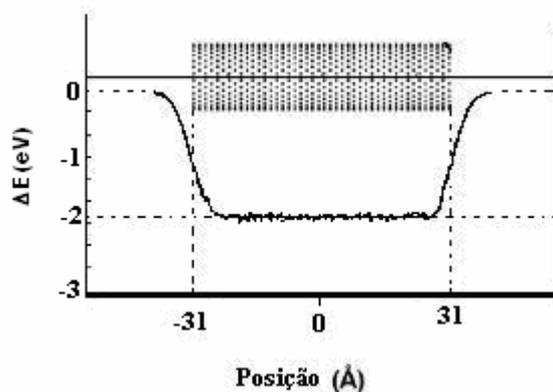


Figura 3.22 Energia de formação do *peapod* $C_{20}@ (8,8)$, ΔE . Esta Figura corresponde à variação de energia potencial durante o deslocamento inicial feito pela C_{20} de uma extremidade à outra do nanotubo. Para comparação, veja Figura 3.20(b).

As três últimas figuras apresentadas estão associadas a uma única configuração investigada nesta dissertação. Para um dado nanotubo, as configurações diferem entre si, apenas, pelo comprimento do nanotubo. Se for assim, gráficos similares podem ser igualmente traçados. Como estes últimos não apresentarão informações novas, foi selecionada a mais significativa.

A Figura 3.21(b) apresenta várias oscilações da C_{20} . É notável que, não obstante a diminuição da velocidade, o fulereno aproxima-se bastante da posição de onde foi inicialmente colocado. Deve-se notar, ainda, que a alternância dos picos difere bastante do que foi discutido para *peapods* formados com moléculas C_{60} . Realmente, foi mencionado que o movimento relativo entre o nanotubo e o referido fulereno provoca interessante alternância entre os picos associados às posições da molécula. O fato deste fenômeno não evidenciar-se em *peapods* formados com C_{20} está, provavelmente, associado ao fato de que a inércia desta molécula é inferior à apresentada pela C_{60} ; assim, quando da penetração da C_{20} , o estado do nanotubo é pouco afetado. Isto é, permanece praticamente em repouso. Discussão completa sobre este fenômeno e sua explicação será apresentada na seção 3.4.

Para esta configuração, a energia de formação para o *peapod* foi estimada em 1,99 eV, valor que pode ser avaliado a partir da Figura 3.20(a); quanto à velocidade máxima e a frequência para a primeira oscilação, chegam a 565 m/s e 71 GHz, respectivamente.

A Figura 3.21(a) indica que a velocidade da C_{20} não cai tão drasticamente quanto em nanotubos (7,7).

A Figura 3.21(b) indica que a amplitude de oscilação decresce gradualmente, enquanto o período aumenta, mas, conforme comentado, não se observa o efeito do acoplamento entre o movimento do fulereno e àquele associado ao nanotubo.

Quanto a Figura 3.22, trata-se apenas de uma representação esquemática, uma forma pictórica de entender o que ocorre durante o movimento inicial da C_{20} enquanto desloca-se através do nanotubo, de uma extremidade à outra. Portanto, deve ser entendida como equivalente aos primeiros 6700 fs, na Figura 3.20(b).

O próximo *peapod* a ter seus resultados apresentados é o $C_{20}@ (9,9)$. Como nos casos anteriores, são apresentados apenas os resultados para uma configuração. A discussão sobrevirá às figuras.

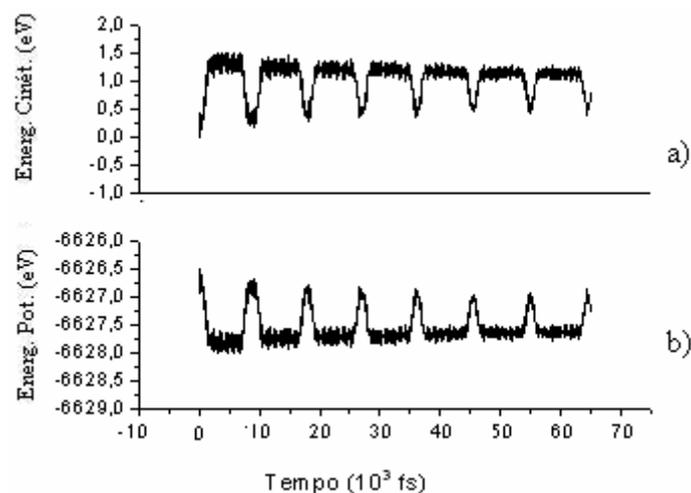


Figura 3.23 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{20}@(9,9)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 61,5 Å de comprimento.

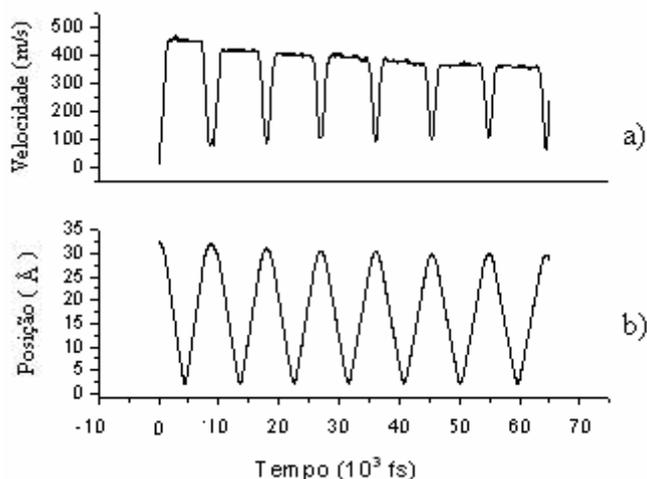


Figura 3.24 a) Velocidade e b) Posição do centro de massa da molécula C_{20} em função do tempo, enquanto desloca-se através do nanotubo (9,9), tendo este último, aproximadamente, 61,5 Å de comprimento.

A Figura 3.23(a) mostra que a semi-largura de pico aumenta com o passar do tempo. Este acontecimento é esperado: à medida que se desloca, parte da energia cinética do fulereno é convertida em energia térmica, isto provoca a diminuição de velocidade do mesmo. Então, mais tempo será requerido para a molécula mover-se de uma extremidade à outra do nanotubo.

A velocidade máxima chega a 460 m/s (inferior a alcançada no nanotubo (8,8), portanto) e a primeira oscilação está associada uma frequência de, aproximadamente, 56 GHz.

A energia de entrada do fulereno (ou a energia de formação do *peapod*) é maior que a encontrada para o nanotubo (7,7), mas inferior à obtida no caso do (8,8). Tal qual nos casos anteriores, seu valor poderá ser avaliado a partir da Figura 3.23. Foi encontrado 1,5 eV para a energia de formação do *peapod* $C_{20}@ (9,9)$.

O valor calculado para a energia de encapsulamento coloca o nanotubo tipo (9,9) como um dos *ótimos* citados no início deste trabalho para a molécula C_{20} .

O próximo *peapod* cujas propriedades foram investigadas e serão agora apresentadas é o $C_{20}@ (10,10)$.

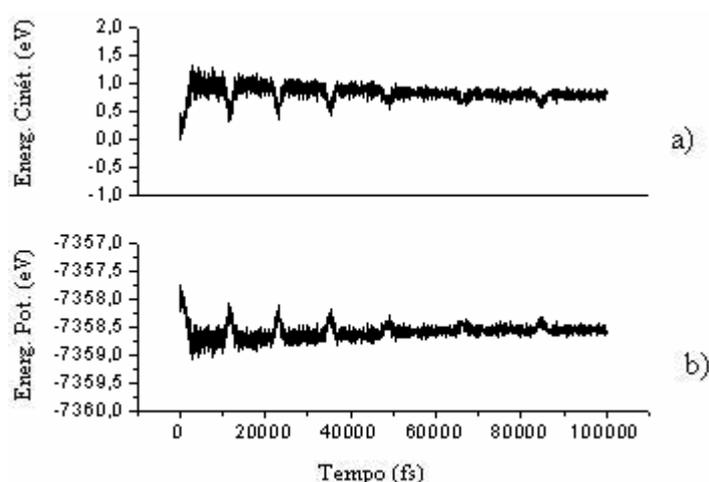


Figura 3.25 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{20}@ (10,10)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 61,5 Å de comprimento.

A Figura 3.25(b) evidencia significativa alteração no valor do período de oscilação: o tempo para a C_{20} completar uma volta completa aumenta gradualmente. Isto pode ser observado diretamente na referida Figura: nota-se que a semi-largura de pico aumenta progressivamente, o que não pôde ser observado diretamente nos sistemas anteriores. Por exemplo, o tempo requerido para a primeira oscilação é de 23000 fs (o que significa uma frequência de oscilação em torno dos 43 GHz). Já a segunda oscilação subentende uma frequência próxima de 38 GHz, e a terceira, 28 GHz. Estas observações sugerem que logo o sistema deixará de oscilar, em função das perdas de energia a que está submetido.

A velocidade máxima atingida pela molécula está em torno dos 420 m/s, mas cai rapidamente, chegando até 160 m/s e sua energia de formação está em torno de 1,3 eV.

A próxima estrutura a ser investigada é o *peapod* $C_{20}@ (11,11)$.

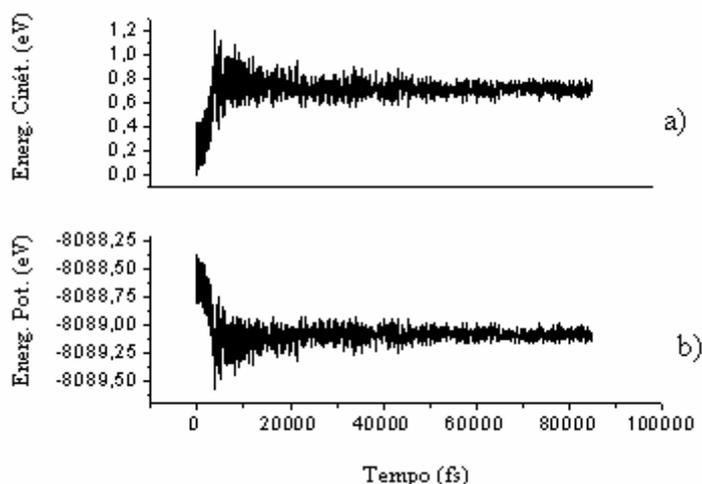


Figura 3.26 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{20}@ (11,11)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 61,5 Å de comprimento.

A Figura 3.26(b) indica que o período aumentou bastante. A C_{20} sai de sua posição inicial, consegue atingir a outra extremidade do nanotubo, e retornar ao centro do mesmo. Sua posição, a partir de então, sofre apenas flutuações. Não completa uma volta: é prenúncio de inexistência do fenômeno oscilatório, para este sistema ou de um período muito grande.

A velocidade máxima está próxima dos 370 m/s, mas diminui gradualmente, chegando a 70 m/s e a energia de formação é da ordem de 1,2 eV.

Com os últimos resultados apresentados, tornou-se óbvio que a próxima configuração de nanotubos não traria nenhuma informação nova (isto é, a molécula não deve oscilar). Com o objetivo de verificar a veracidade deste argumento, foi preparado o *peapod* $C_{20}@ (12,12)$. A Figura 3.37(b) revela não haver comportamento oscilatório para este sistema.

A velocidade máxima permanece próxima dos 350 m/s. A energia de formação para *peapod* $C_{20}@ (12,12)$ é de 1,2 eV, a mesma calculada para o sistema $C_{20}@ (11,11)$.

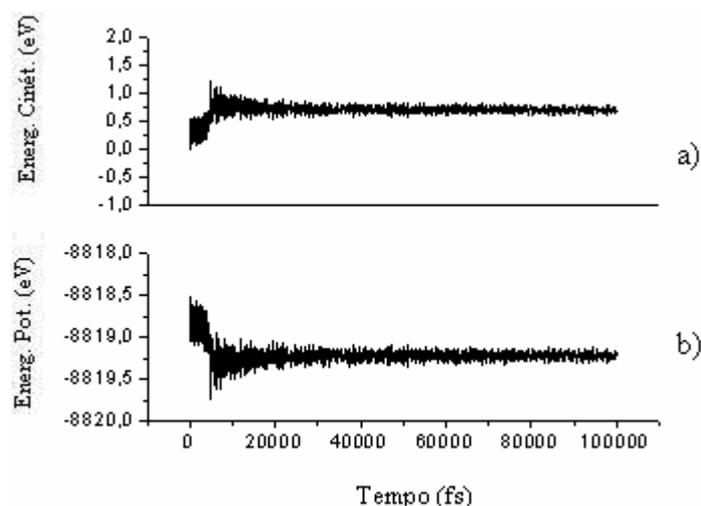


Figura 3.27 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* $C_{20}@ (12,12)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 61,5 Å de comprimento.

3.3.1 Propriedades: $C_{20}@Armchair$

Tal qual foi feito para os *peapods* envolvendo encapsulamento de C_{60} , a energia de entrada, ΔE , é usada como critério para determinar o melhor nanotubo.

Em seguida serão apresentadas algumas tabelas que apresentam, na primeira coluna, o número de períodos espaciais (isto é, o comprimento do nanotubo); na segunda, a energia de formação do *peapod* em eletrôn-volts (isto é, variação da energia potencial do sistema composto pelo fullereno e o nanotubo, quando o primeiro é *sugado* pelo segundo; esta variação de energia revela o caráter exotérmico da formação da nova estrutura). A partir da terceira coluna têm-se às frequências de oscilação, temperatura do sistema e velocidade máxima da molécula oscilante, respectivamente. Sempre que necessário, serão rotuladas de f_1 a frequência associada à primeira oscilação do fullereno e de f_2 , o valor de frequência para a segunda oscilação. Quando o fullereno oscilar apenas uma vez, o subíndice será omitido.

<i>P.E</i>	$\Delta E(eV)$	<i>f</i> (GHz)	$T_{max}(K)$	$V_{max}(m/s)$
5	-0,7056	37	33	320
10	-0,9142	87	23	363
15	-0,9592	77	16	351
20	-0,9795	-	13	360
25	-1,0878	-	11	353

Tabela 3.7 Número de períodos espaciais, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de todo o sistema, e velocidade máxima da C_{20} no *peapod* $C_{20}@ (7,7)$. Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

<i>P.E</i>	$\Delta E(eV)$	f_1 (GHz)	f_2 (GHz)	$T_{max}(K)$	$V_{max}(m/s)$
5	-1,6564	197	209	65	520
10	-1,7953	133	133	39	556
15	-1,8653	103	103	27	564
20	-1,9544	86	86	21	565
25	-1,9901	71	63	18	567

Tabela 3.8 Número de períodos espaciais, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de todo o sistema, e velocidade máxima da C_{20} no *peapod* $C_{20}@ (8,8)$. Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

<i>P.E</i>	$\Delta E(eV)$	f_1 (GHz)	f_2 (GHz)	$T_{max}(K)$	$V_{max}(m/s)$
5	-1,0854	152	170	42	430
10	-1,2684	98	117	25	458
15	-1,3681	81	85	18	466
20	-1,4268	65	67	14	468
25	-1,5072	56	55	12	458

Tabela 3.9 Número de períodos espaciais, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de todo o sistema, e velocidade máxima da C_{20} no *peapod* $C_{20}@ (9,9)$. Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

	$\Delta E(\text{eV})$	$f_1(\text{GHz})$	$f_2(\text{GHz})$	$T_{\text{max}}(\text{K})$	$V_{\text{max}}(\text{m/s})$
(7,7)	-1,0878	-	-	10	353
(8,8)	-1,9901	71	63	17	569
(9,9)	-1,5072	56	55	12	465
(10,10)	-1,3148	43	38	8	396
(11,11)	-1,2051	-	-	8	375
(12,12)	-1,2189	-	-	7	366

Tabela 3.10 Configuração do nanotubo, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de toda configuração, e velocidade máxima da C_{20} no *peapod* $C_{20}@(\text{n},\text{n})$. A configuração apresenta 25 períodos espaciais. Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

As Tabelas 3.7-3.9 indicam que o comprimento do nanotubo apresenta relação inversa com a temperatura do sistema e direta, quando colocado em função da velocidade máxima ou da energia de formação da estrutura.

A Tabela 3.10, que fornece os dados obtidos para o *peapod* $C_{20}@(\text{n},\text{n})$, tendo o nanotubo 25 períodos espaciais, revela que ao nanotubo (8,8) associa-se os maiores valores para ΔE . Assim, nanotubos (8,8) são os mais apropriados para estudos envolvendo o encapsulamento de molécula C_{20} .

A energia de formação encontrada neste trabalho para o *peapod* $C_{20}@(\text{8},\text{8})$ é, aproximadamente, 2,0 eV. Tendo realizado trabalho com agrupamento de C_{20} , Zhou et al.⁴⁰ concluíram que a configuração (8,8) é a mais estável entre os *peapods* formados a partir de distribuição em *zigzag* de moléculas C_{20} no interior do nanotubo (para cadeia lineares de C_{20} , os citados pesquisadores encontraram melhor estabilidade em nanotubos (10,10)).

Para fins práticos, é de interesse conhecer a frequência de oscilação em função do comprimento do nanotubo.

Em razão do nanotubo (8,8) ser o mais viável para estudos envolvendo o encapsulamento de moléculas C_{20} , e apresentar os maiores valores para a frequência de oscilação, foram escolhidas as várias configurações diferindo, apenas, no comprimento do nanotubo. Assim, a Figura 3.28 fornece esta importante relação.

O comportamento dos pontos obtidos sugere que não é ilícito supor que uma das muitas curvas possíveis de passarem por estes é um exponencial decrescente. Uma exponencial deste tipo, de segunda ordem, foi utilizada como aproximação. A Equação 3.3 reflete esta aproximação. Este último resultado deve ser visto com certa reserva: como os sistemas analisados não foram submetidos às condições periódicas de

contorno, o valor encontrado para a frequência de oscilação é válido somente dentro das condições definidas neste trabalho.

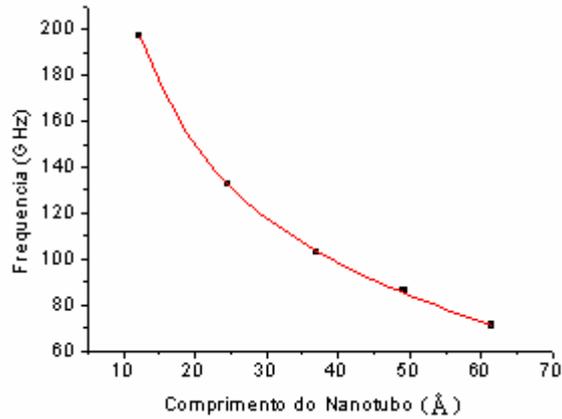


Figura 3.28 Frequência de oscilação da molécula C_{20} em função do comprimento do nanotubo (8,8).

A aproximação segundo decaimento exponencial de segunda ordem implica na seguinte expressão matemática para a curva exibida na Figura 3.28,

$$f(x) = f_0 + Ae^{\frac{-1}{a}x} + Be^{\frac{-1}{b}x}, \quad (3.3)$$

cujos parâmetros são,

$$\begin{cases} f_0 = -0,50 \\ A = 222,87 \\ a = 8,99 \\ B = 166,66 \\ b = 72,78 \end{cases}$$

3.4 *Peapods*: Cápsula@*Armchair*

O próximo sistema a ser analisado compõe-se de uma cápsula (seccionando diametralmente fulerenos, é possível vedar as extremidades abertas de um nanotubo com as mesmas; o resultado é o que rotula-se uma *nanocápsula*) colocada em um dos extremos abertos de um nanotubo *armchair*.

A cápsula considerada neste trabalho foi obtida a partir da combinação de um nanotubo (5,5) e semi-hemisférios de uma molécula C_{60} (o diâmetro da molécula C_{20} é inferior àquele associado ao nanotubo (5,5)).

Como nos sistemas anteriores, a estrutura encontra-se inicialmente à temperatura zero e nenhuma velocidade é impressa à cápsula ou ao nanotubo.

Não há condições periódicas de contorno, o que significa assumir que todo o sistema encontra-se confinado numa caixa cujas dimensões são infinitas.

A Figura 3.29 mostra umas das configurações investigadas nesta parte do trabalho. Todas as demais configurações apresentam as mesmas características, excetuando, naturalmente, o comprimento do nanotubo.

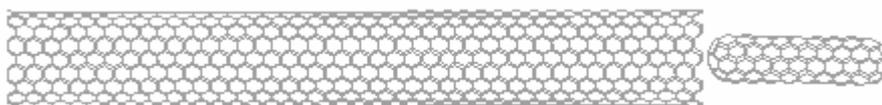


Figura 3.29 Condições iniciais e de contorno: o centro do sistema de referência coincide com o centro do nanotubo, estando o eixo deste último alinhado com a direção z ; a cápsula encontra-se em uma das extremidades abertas do nanotubo (10,10), tendo sido deslocada para a posição $(0, 0, 67,19)$; a temperatura inicial é nula, bem como as velocidades do nanotubo e do fulereno; não há condições periódicas de contorno, isto é, a caixa que contém o sistema apresenta dimensões infinitas. O comprimento do nanotubo é de 98,4 Å e todas as coordenadas são dadas em angstroms.

Os parâmetros para o potencial de Lennard-Jones, responsável pela descrição da interação intermolecular, são os mesmos utilizados para os *peapods* formados com moléculas C_{60} , a saber,³⁴

$$\begin{cases} \varepsilon = 2,635 \cdot 10^{-3} \text{ eV}, \\ \sigma = 3,369 \text{ Å}, \end{cases}$$

ou, convertendo a unidade de energia para unidade de temperatura,

$$\begin{cases} \varepsilon = 30,5777 \text{ K}, \\ \sigma = 3,369 \text{ \AA}. \end{cases}$$

O primeiro sistema a ser analisado envolve a cápsula e um nanotubo (8,8), conforme se segue.

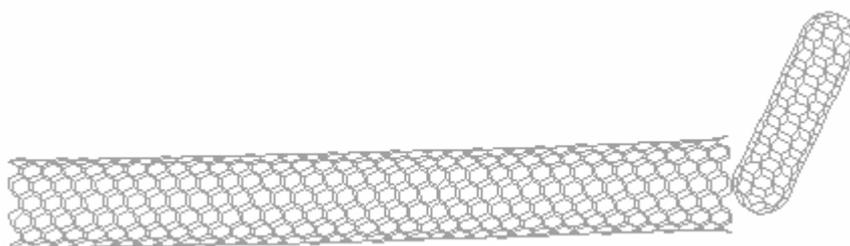


Figura 3.30 A cápsula tenta penetrar num nanotubo (8,8) mas é impedida por forças de repulsão superiores às interações de Van der Waals. O estado indicado na figura ocorreu após, aproximadamente, 31500 fs. O comprimento do nanotubo é de 86,1 Å.

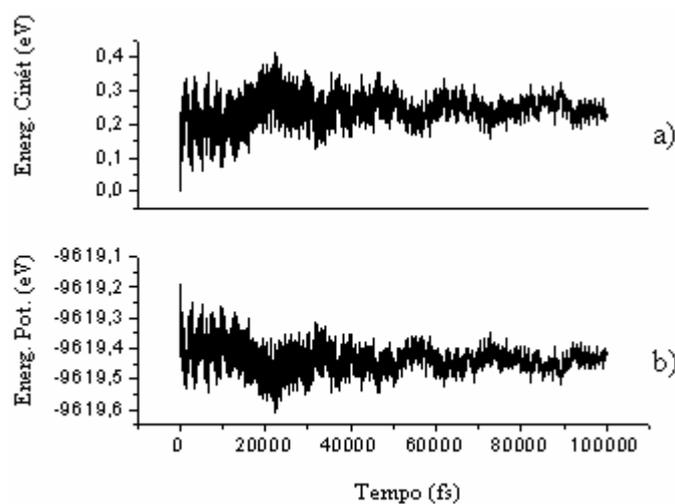


Figura 3.31 a) Variação da Energia Cinética e b) Energia Potencial em função do tempo, durante a tentativa da cápsula em penetrar o nanotubo (8,8). O nanotubo apresenta 86,1 Å de comprimento.

A cápsula não penetra em nanotubos (8,8), tal qual ocorreu com a C_{60} . A Figura 3.31, contudo, revela existir variações significativas na energia ligante e antiligante. Este fenômeno não é observado no caso da molécula C_{60} (ver Figura 3.2), onde esta

última apenas vibra na entrada do nanotubo, e a simetria do fulereno não dá ensejo há modificações significativas na energia total. No caso da cápsula, a flutuação da energia potencial (e cinética) deve-se às suas dimensões. No início da dinâmica, grande quantidade de átomos estão afastados da entrada do nanotubo (a cápsula apresenta 210 átomos, dos quais aproximadamente só uma pequena parte interage diretamente com os átomos que estão na abertura do nanotubo). Com o transcorrer do tempo, a cápsula executa movimento em que a região mais próxima da extremidade aberta do nanotubo permanece quase estática, enquanto às mais afastadas iniciam movimento de aproximação deste último, permitindo que uma maior quantidade de átomos passe a interagir com o nanotubo (ver Figura 3.30 para visualização deste fenômeno). Este comportamento leva ao aumento da energia ligante e a diminuição da antiligante, como consequência. Quando estes átomos afastam-se da entrada do nanotubo, a energia antiligante aumenta e a ligante diminui. Este comportamento é que provoca a flutuação de energia observada e que não deve ser interpretada como energia de formação.

O próximo sistema a ser avaliado é formado pela cápsula e um nanotubo (9,9).

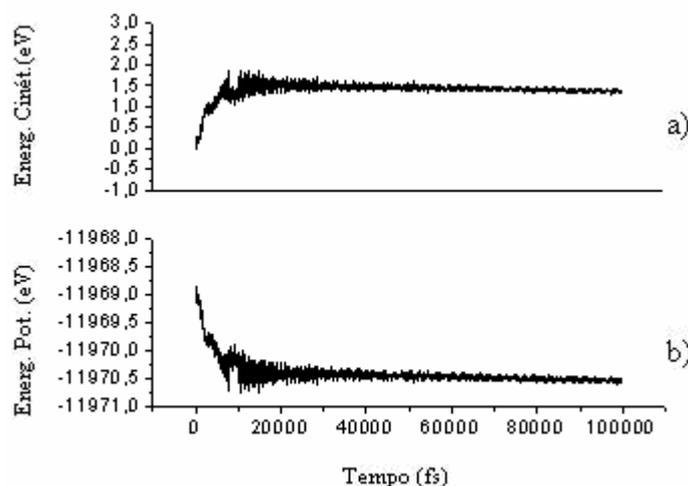


Figura 3.32 a) Variação da Energia Cinética e b) Energia Potencial em função do tempo, durante a tentativa da cápsula em penetrar o nanotubo (9,9). O nanotubo apresenta 98,4 Å de comprimento.

A Figura 3.32(b) mostra que a cápsula penetra no nanotubo (9,9), mas ainda assim, a energia de Van der Waals, que será convertida em cinética, não é suficiente para vencer o potencial repulsivo contrário à penetração, e seu movimento é contido, qualquer que seja o comprimento do nanotubo (dentro do intervalo definido neste

trabalho). Quando do estudo envolvendo oscilações da molécula C_{60} em *armchair* (ver seção 3.1), foram observados fenômenos oscilatórios em nanotubo (9,9) com até 10 períodos espaciais; em contrapartida, à medida que o diâmetro do nanotubo aumenta, o número de oscilações da C_{60} vai diminuindo rapidamente, até que nenhuma oscilação seja esperada em nanotubos (15,15). Para os *peapods* formados com a cápsula, espera-se oscilações em *armchair* (n,n), com n inteiro positivo e $n > 15$, ampliando, desta forma, o número de nanotubos possíveis de serem utilizados em aplicações práticas.

Segue apresentação das propriedades calculadas a partir da formação do *peapod* cápsula@(10,10).

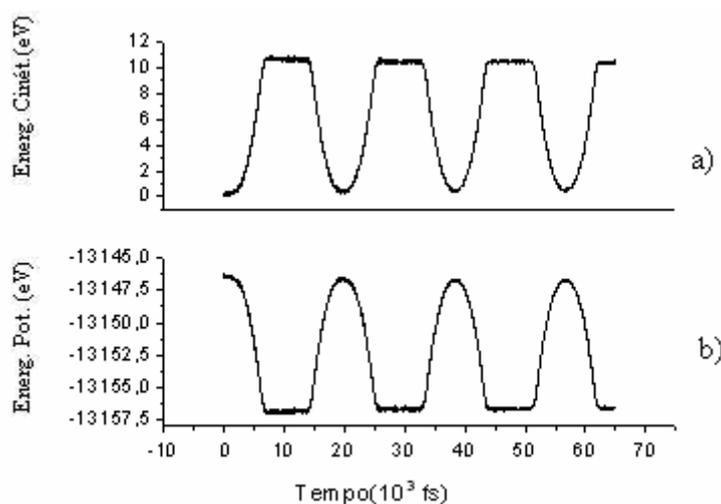


Figura 3.33 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* cápsula@(10,10) em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

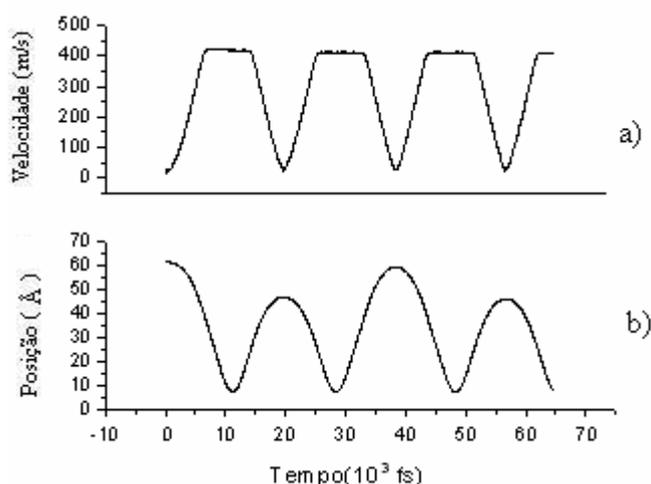


Figura 3.34 a) Velocidade e b) Posição do centro de massa da cápsula em função do tempo, enquanto desloca-se através do nanotubo (10,10), tendo este último, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

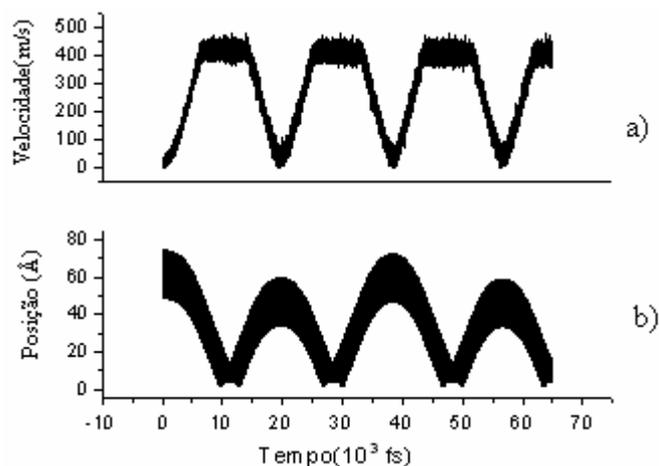


Figura 3.35 a) Velocidade e b) Posição da cápsula em função do tempo, enquanto desloca-se através do nanotubo (10,10), tendo este último, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

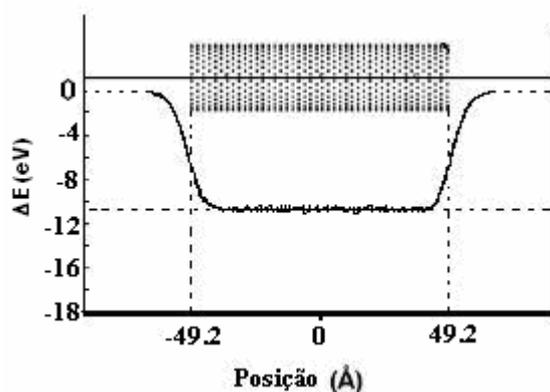


Figura 3.36 Energia de formação do *peapod* cápsula@(10,10), ΔE . Esta Figura corresponde à variação de energia potencial durante o deslocamento inicial feito pela cápsula de uma extremidade à outra do nanotubo. Para comparação, veja Figura 3.32(b).

Fenômenos oscilatórios só passaram a ser computados a partir de nanotubos (10,10), o que pode ser observado a partir da Figura 3.35.

Nota-se que as típicas flutuações da energia (potencial ou cinética) detectadas durante o deslocamento da molécula no interior do nanotubo, Figura 3.33, são menos acentuadas no caso da cápsula. Diferentemente do que ocorre com a C_{60} e a C_{20} , as quais ora afastam-se, ora aproximam-se das paredes do nanotubo, o trajeto da cápsula é bem regular, sempre tangenciando as regiões superiores do tubo. Este comportamento é o responsável pelas curvas bem definidas, que compõe a Figura 3.33. Outra propriedade de interesse observada, é que a velocidade máxima atingida pela cápsula é superior à encontrada para a C_{60} , não obstante apresentar maior inércia; a velocidade máxima do

fulereno foi de 386 m/s, enquanto a cápsula atinge os 420 m/s, não obstante esta última apresentar maior inércia. Por outro lado, a frequência de oscilação associada ao movimento da cápsula está em torno de 26 GHz (para nanotubos com 40 períodos espaciais); foi mostrado que a C_{60} atinge 32 GHz, em igual situação (isto é, considerando nanotubo tipo (10,10) com 40 períodos espaciais). Este fenômeno ocorre porque a cápsula apresenta inércia (além da dimensão) superior àquela associada a C_{60} .

São necessários menos de 40000 fs para que a cápsula complete uma oscilação, de acordo com a Figura 3.34, enquanto que o próximo sistema a ser avaliado (o *peapod* cápsula@(11,11)) requer um pouco mais (em torno de 43000 fs). Comparando com os demais sistemas (cápsula@(12,12),..., cápsula@(15,15)), percebe-se que o período no nanotubo (10,10) é bem menor. Isto é um indicativo de que o nanotubo (10,10) é o mais indicado entre os citados, se a propriedade de interesse nas aplicações práticas for o fenômeno oscilatório.

A Figura 3.34 mostra que, tão logo é iniciada a dinâmica, a cápsula penetra no nanotubo, requerendo pouco tempo até que a inércia seja superada. Este é um indicativo de que é elevada a energia de formação: está em torno de 10,7 eV, portanto, aproximadamente quatro vezes maior que àquela associada à formação do *peapod* C_{60} @(10,10).

A energia de formação, a menos da energia dissipada, pode ser avaliada diretamente a partir da Figura 3.33(a)(e, com maior precisão, considerando a Figura 3.33(b)).

O fenômeno interessante, associado ao movimento relativo dos fulerenos e os nanotubos, mencionado durante a apresentação das propriedades dos *peapods* formados com C_{20} e C_{60} , evidencia-se de forma intensa no estudo da cápsula. A Figura 3.34 exhibe a posição do centro de massa da cápsula em função tempo. Nota-se que a mesma ora parece atingir à extremidade oposta a que se encontrava inicialmente, ora não, como se a energia lhe fosse retirada (e sabe-se existir conversão de energia cinética para térmica) e, logo após, devolvida em parte. Conforme já discutido, este fenômeno está associado ao movimento relativo entre as duas moléculas e o fato de se intensificar em *peapods* formados com cápsula é porque esta apresenta dimensões superiores (maior inércia) aos fulerenos aqui introduzidos; como resultado, o nanotubo é afetado de forma mais significativo. Discussão completa sobre este fenômeno encontra-se na seção 3.4, conforme já mencionado.

A Figura 3.35 mostra o movimento dos átomos da cápsula (isto é, a evolução temporal de cada uma das configurações gerada) e não a evolução de seu centro de massa.

A Figura 3.36 é uma representação pictórica da energia de encapsulamento, ΔE , em função do comprimento do nanotubo. Esta representação foi obtida a partir da Figura 3.33(b).

O próximo sistema cujas propriedades serão apresentadas em seguidas são as do *peapod* cápsula@(11,11). Como nos casos anteriores, os gráficos referem-se à configuração deste sistema que apresenta maior comprimento do nanotubo (ou seja, 98,4 Å).

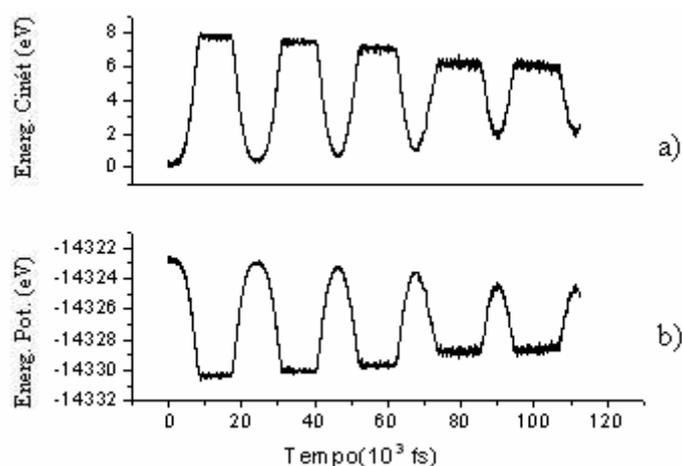


Figura 3.37 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* cápsula@(11,11) em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

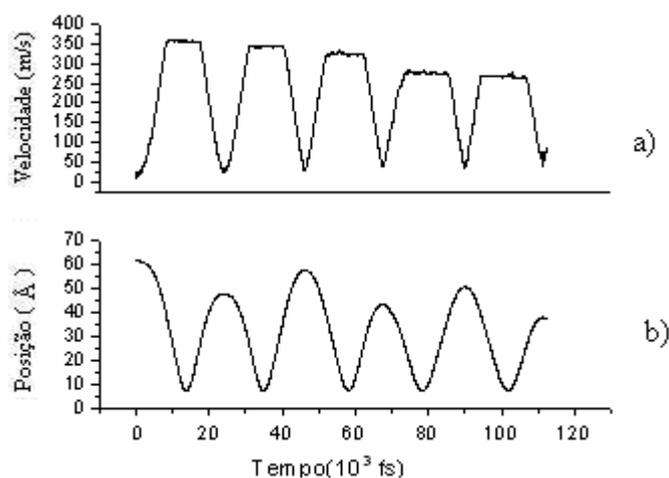


Figura 3.38 a) Velocidade e b) Posição do centro de massa da cápsula em função do tempo, enquanto desloca-se através do nanotubo (11,11), tendo este último, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

Quanto ao *peapod* cápsula@(11,11), observa-se aumento no período de oscilação. Como o comprimento do nanotubo é idêntico ao utilizado no sistema anterior, é lícito supor que a dificuldade de movimento da cápsula através do nanotubo aumente, provocando decréscimo na freqüência de oscilação, a qual está em torno de 22 GHz.

A Figura 3.38(b) mostra ser necessário transcorrer aproximadamente 2400 fs para que ocorra o encapsulamento. Para o *peapod* cápsula@(10,10), este tempo está em torno de 1400 fs. Este é outro indicativo da superioridade do nanotubo (10,10), para este sistema.

A velocidade da cápsula diminui bastante, chegando a atingir 360 m/s. Observa-se que os próximos *peapods* apresentarão velocidades máximas inferiores a este valor, o que implica ser a energia de formação, para esta estrutura, a segunda em valor. Realmente, a energia de entrada para este sistema está em torno de 7,70 eV, a qual pode ser avaliada a partir da Figura 3.37. Este valor está acima, portanto, da energia de formação de qualquer outro *peapod* com diâmetro superior ao nanotubo (11,11) (dentro da faixa definida neste trabalho).

Os gráficos que se seguem introduzem alguns dos resultados para o *peapod* cápsula@(12,12).

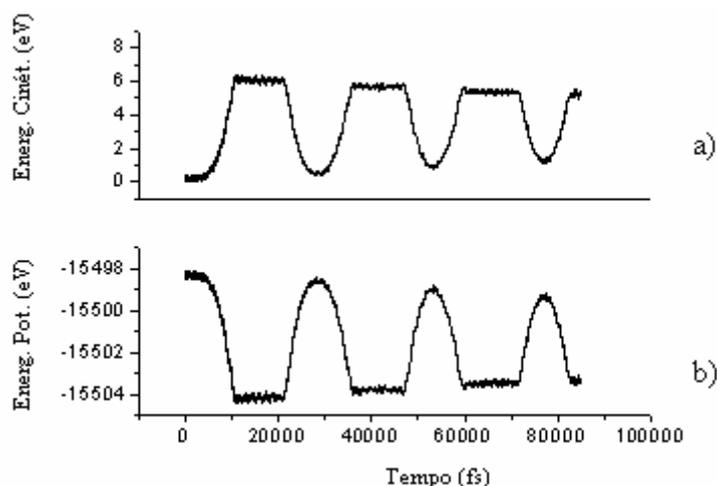


Figura 3.39 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* cápsula@(12,12) em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

A Figura 3.39(b) revela que a cápsula permanece por mais tempo (em relação às duas configurações anteriores) na entrada do nanotubo, antes de penetrá-lo. O tempo de permanência da cápsula foi de, aproximados, 3600 fs. Quanto mais tempo a molécula permanece estática na entrada do nanotubo, menor a espontaneidade da penetração (isto é, menor a energia de formação). A Figura 3.39 indica que o tempo necessário para percorrer as regiões centrais do nanotubo, onde a velocidade atinge seu máximo, sofre significativo acréscimo. Isto, como já foi discutido, tem como consequência a diminuição da freqüência de oscilação. Com efeito, a primeira oscilação do *peapod* cápsula@(12,12) apresenta freqüência em torno de 19 GHz. Como esperado, a energia de encapsulamento é inferior à encontrada no sistema anterior, estando seu valor em torno de 6,3 eV (valor este que pode ser observado diretamente a partir da Figura 3.48).

A velocidade máxima chega a 313 m/s.

Segue os gráficos para uma das configurações do *peapod* cápsula@(13,13). Como nos outros casos, esta configuração corresponde àquela cujo comprimento do nanotubo é máximo.

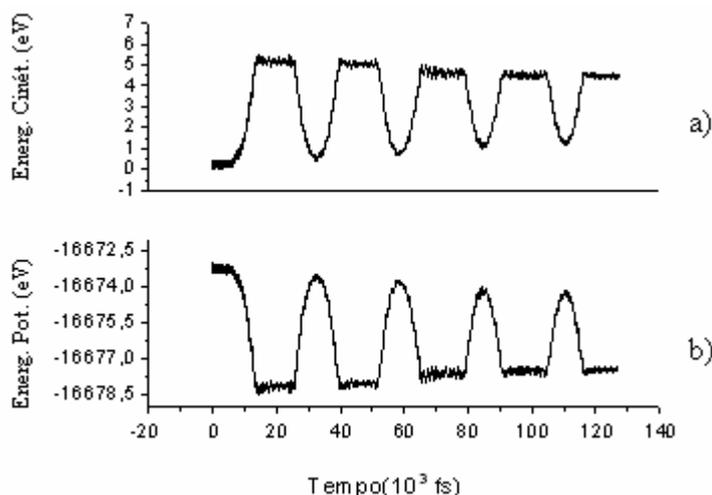


Figura 3.40 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* cápsula@(13,13) em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

A Figura 3.50(b) torna mais explícita o comentário feito quanto ao tempo de permanência da cápsula na entrada do nanotubo. Com efeito, o tempo gasto é de 5500 fs, revelando que o aumento no diâmetro de nanotubos *armchair* não é favorável à formação de estruturas *peapods*.

A energia de Van der Waals convertida para cinética diminui consideravelmente, afetando o período de oscilação do *peapod* cápsula@(13,13). Realmente, a frequência calculada para nanotubos com 40 períodos espaciais jaz em torno dos 17 GHz, com a velocidade atingindo, no máximo 286 m/s. Corroborando com estas afirmações, a energia de formação calculada para este *peapod* foi de 5,5 eV(ver Figura 3.40).

Segue os gráficos para uma das configurações do *peapod* cápsula@(14,14). Como nos outros casos, esta configuração corresponde àquela cujo comprimento do nanotubo é máximo.

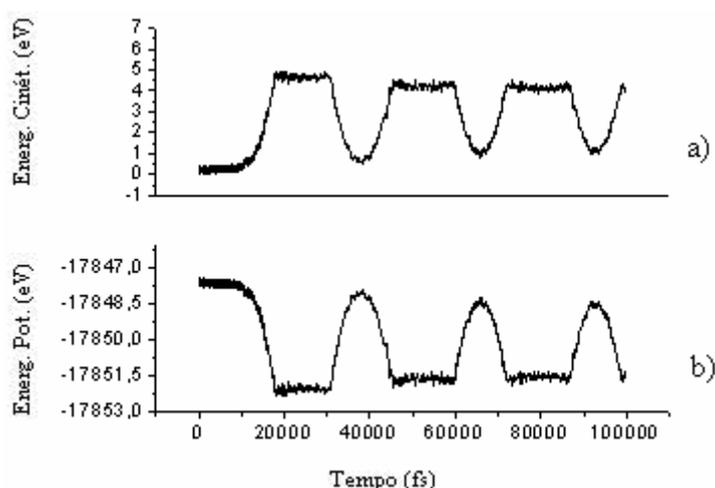


Figura 3.41 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* cápsula@(14,14) em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 98,4 Å de comprimento.

A Figura 3.41(b) indica que o tempo de permanência da cápsula na entrada do nanotubo aumentou em relação às configurações anteriores. Deve-se observar, contudo, que esta dificuldade é provisória: só é encontrada no início do movimento. Vencido este obstáculo, a cápsula passa a oscilar normalmente, não voltando a gastar a mesma quantidade de tempo em qualquer das extremidades do nanotubo. Este fenômeno contribui para o aumento do período durante a primeira oscilação, justificando o fato de que, em algumas configurações, as frequências subsequentes à primeira podem assumir valores maiores. Uma forma de “resolver” este problema é subtrair, do período, o tempo de resposta da molécula. Confirmação para este fenômeno pode ser observada na Figura 3.41(a), onde verifica-se que a cápsula permanece estática por cerca de 8800 fs, e a partir de então a velocidade começa a aumentar; a dificuldade

inicial não é observada quando a cápsula atinge a extremidade oposta, isto é, o tempo de retorno é inferior aos 8800 fs iniciais.

A energia de formação calculada para o *peapod* cápsula@(14,14) foi de 4,8 eV (avaliada com base na Figura 3.41).

Quanto à frequência e a velocidade máxima, seus valores são 18 GHz e 270 m/s, respectivamente.

As propriedades apresentadas a seguir referem-se ao *peapod* cápsula@(15,15).

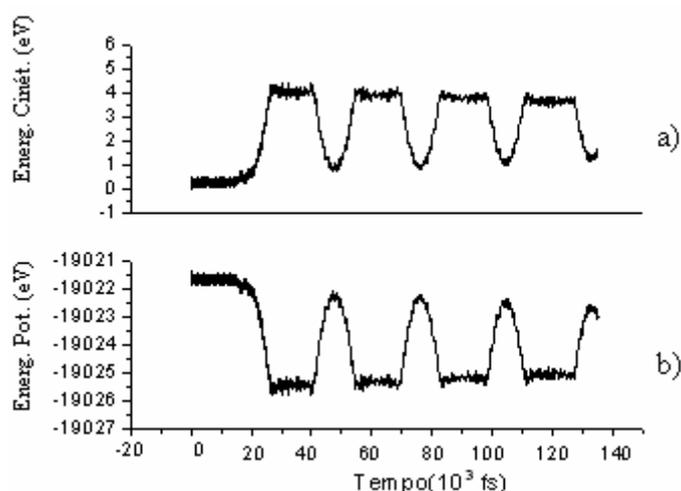


Figura 3.42 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* cápsula@(15,15) em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 48,4 Å de comprimento.

O tempo necessário para a cápsula abandonar sua posição inicial superou a marca dos 12000 fs, significando que este sistema ocorre com espontaneidade inferior aos que foram analisados anteriormente. Desta forma, a energia de formação para este *peapod* é da ordem de 4,4 eV, sendo a menor até então calculada (avaliada com base na Figura 3.42).

A frequência de oscilação e a velocidade máxima são 17 GHz e 250 m/s, respectivamente.

3.4.1 Propriedades: *Cápsula@Armchair*

Tal qual foi feito para os *peapods* envolvendo encapsulamento de C_{20} e C_{60} , conforme já discutido na seção anterior, a energia de entrada, ΔE , é usada como critério para determinar o melhor nanotubo ou o mais adequada à formação do *peapod* cápsula@(n,n), onde $n=8,9,\dots,15$.

Em seguida, são apresentados os dados obtidos para todos os sistemas analisados nesta dissertação. Em razão da cápsula não penetrar no nanotubo (8,8), nenhuma energia de formação (já que não há formação do *peapod*) será exibida nas tabelas. No nanotubo (9,9), só *parte* da cápsula consegue entrar. A queda na energia potencial observada na Figura 3.39(b) é devido a região da cápsula que consegue penetrar no nanotubo. Como uma parte fica fora deste último, a energia ligante mostrada na figura citada não reflete a energia de formação do *peapod*; portanto, o suposto *peapod* cápsula@(9,9) não existe. No caso da molécula C_{60} em nanotubos (9,9), o fulereno *penetra inteiramente* neste último, cessando de movimentar-se após breve tempo. Forma-se, neste caso, o *peapod* C_{60} @(9,9).

Em seguida serão apresentadas algumas tabelas que apresentam, na primeira coluna, o número de períodos espaciais (isto é, o comprimento do nanotubo); na segunda, a energia de formação do *peapod* em elétron-volts (isto é, variação da energia potencial do sistema composto pelo fulereno e o nanotubo, quando o primeiro é *sugado* pelo segundo; esta variação de energia revela o caráter exotérmico da formação da nova estrutura). A partir da terceira coluna têm-se às frequências de oscilação, temperatura do sistema e velocidade máxima da molécula oscilante, respectivamente. Sempre que necessário, serão rotuladas de f_1 a frequência associada à primeira oscilação do fulereno e de f_2 , o valor de frequência para a segunda oscilação. Quando o fulereno oscilar apenas uma vez, o subíndice será omitido.

Por fim, mostra-se o gráfico da frequência de oscilação da cápsula em função do tempo (Figura 3.43)

P.E	$\Delta E(eV)$	$f_1(GHz)$	$f_2(GHz)$	$T_{max}(K)$	$V_{max}(m/s)$
10	-9,6229	47	55	119	345
15	-10,7029	43	-	101	384
20	-10,6663	38	42	82	399
25	-10,7105	33	37	68	405
30	-10,6938	30	33	59	413
35	-10,7671	28	-	51	418
40	-10,7532	26	-	46	422

Tabela 3.11 Número de períodos espaciais, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de todo o sistema, e velocidade máxima da cápsula no *peapod* cápsula@(10,10). Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

P.E	$\Delta E(eV)$	$f_1(GHz)$	$f_2(GHz)$	$T_{max}(K)$	$V_{max}(m/s)$
10	-6,9784	42	53	83	296
15	-7,6247	36	51	67	330
20	-7,7764	31	36	55	341
25	-7,7275	28	32	46	346
30	-7,8107	25	29	39	352
35	-7,9812	23	26	34	356
40	-8,0017	22	23	31	357

Tabela 3.12 Número de períodos espaciais, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de todo o sistema, e velocidade máxima da cápsula no *peapod* cápsula@(11,11). Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

	$\Delta E(eV)$	$f_1(GHz)$	$f_2(GHz)$	$T_{max}(K)$	$V_{max}(m/s)$
(8,8)	-	-	-	-	-
(9,9)	-	-	-	-	-
(10,10)	-10,7532	26	-	46	422
(11,11)	-8,0017	22	23	31	358
(12,12)	-6,3272	19	-	22	315
(13,13)	-5,4651	17	19	17	288
(14,14)	-4,5838	18	-	15	273
(15,15)	4,3813	17	17	12	248

Tabela 3.13 Configuração do nanotubo, energia de formação, frequências de oscilação, temperatura máxima de toda configuração, e velocidade máxima da Cápsula no *peapod* Cápsula@(n,n). A configuração apresenta 40 períodos espaciais. Cada período espacial equivale a 2,45951 Å.

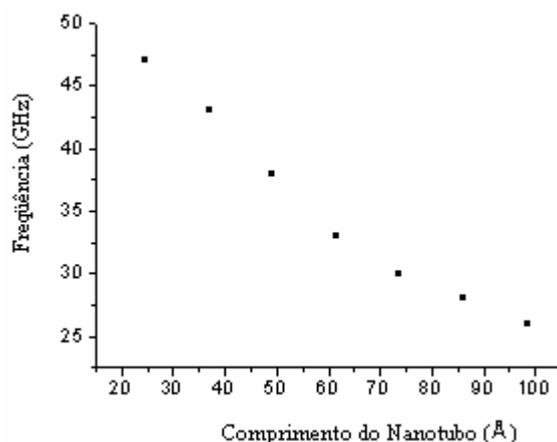


Figura 3.43 Frequência de oscilação da cápsula em função do comprimento de um nanotubo tipo (10,10).

As tabelas que se seguiram exibem, quando possível, dois valores para a frequência de oscilação. O primeiro valor está associado ao que, classicamente, exprime-se como *a frequência calculada após a primeira volta completa*. Neste sentido, ao segundo valor associa-se *uma segunda oscilação*. Nota-se que a primeira frequência, rotulada f_1 , apresenta, em todos os casos observados, valores iniciais inferiores à segunda oscilação, f_2 . Com o aumento do comprimento do nanotubo, estes valores vão se tornando cada vez mais próximos.

A Figura 3.43 tem a função de indicar qual o comprimento do nanotubo é mais adequado para determinada frequência de oscilação. A relevância desta informação reside no fato de que a velocidade adquirida pelo nanotubo é oriunda da conversão da energia de Van der Waals em cinética. Assim, a molécula oscilante necessita ter um ponto de retorno (a extremidade aberta do nanotubo, oposta àquela por onde a referida molécula entrou), para que novamente fique sujeita a ação de uma força restauradora (esta força é maximizada quando as duas moléculas tentam afastar-se uma da outra). Então, em princípio, é possível determinar o comprimento mais adequado para cada molécula oscilante (isto pode ser feito, grosso modo, fazendo pequenos cálculos do movimento oscilatório em função do comprimento do nanotubo, até observar a amplitude máxima; ou analisar o comportamento oscilatório da molécula enquanto desloca-se através de um nanotubo de dimensões consideráveis, e determinando os pontos de retorno).

3.5 Acoplamento entre Molécula Oscilante e Nanotubo

Durante a apresentação dos resultados encontrados neste trabalho, foi feita menção ao interessante comportamento da amplitude de oscilação mostrando que a molécula oscilante ora consegue atingir a extremidade do nanotubo a que se dirige, ora não consegue fazê-lo.

Enquanto desloca-se através do nanotubo, a molécula perde parte de sua energia cinética (transformada em energia térmica) e, por conseguinte, espera-se diminuição da amplitude de oscilação, não se cogitando o aumento desta última. Mas é precisamente isto que é observado na Figura 3.44(a). Este comportamento singular será discutido nesta seção.

A Figura 3.44 permite comparar as posições da C_{60} e do nanotubo durante a dinâmica. Como o nanotubo apresenta comprimento igual a $36,9 \text{ \AA}$, com seu centro repousando na posição $(0,0,0)$, a C_{60} encontra-se à distância de $21,3 \text{ \AA}$ (considerando o diâmetro do fulereno).

Nota-se, a partir da Figura 3.44, que ambas as moléculas apresentam, no início do processo, movimentos contrários. Ao atingir o centro do sistema de coordenadas, a velocidade da C_{60} torna-se máxima (conforme Figura 3.45(a)) e já é possível perceber deslocamento relativo entre as moléculas. Ao ser detida na extremidade do nanotubo, cessa o movimento translacional da C_{60} (o nanotubo também pára: cessada a causa, cessado o efeito). A partir de então o fulereno inicia o processo de retorno sob o efeito de forças restauradoras. Mas, em função do citado deslocamento, a distância que a separa da outra extremidade do nanotubo decresce, isto é, a amplitude de oscilação diminui. Isto pode ser observado na Figura 3.44(a), nos primeiros 10000 fs. O retorno do fulereno tem efeito imediato sobre o nanotubo: este, que também parara, fica sujeito a uma força restauradora que modifica o sentido de seu movimento. Então, ambos viajam em sentidos contrários, submetidos às mesmas forças: como a inércia do nanotubo é maior, sua velocidade é menor que a da C_{60} . Ao iniciar a viagem de volta o fulereno será obrigado a percorrer distância superior ao comprimento do nanotubo (isto é, o deslocamento total a ser feito pela C_{60} será igual ao comprimento mais o percurso feito por este no início do processo oscilatório). Finalmente a C_{60} atinge o centro do

nanotubo, onde sua velocidade é máxima. Pouco depois, o centro do nanotubo volta a ocupar a posição (0,0,0), onde sua velocidade também é máxima. Enquanto isto, a C_{60} atinge a outra extremidade do nanotubo. A amplitude máxima sofrerá acréscimo em relação a anterior. Estes últimos acontecimentos poderão ser observados a partir das Figuras 3.44 e 3.45, entre 10000 e 20000 fs.

Estas considerações poderão ser facilmente estendidas para os demais sistemas.

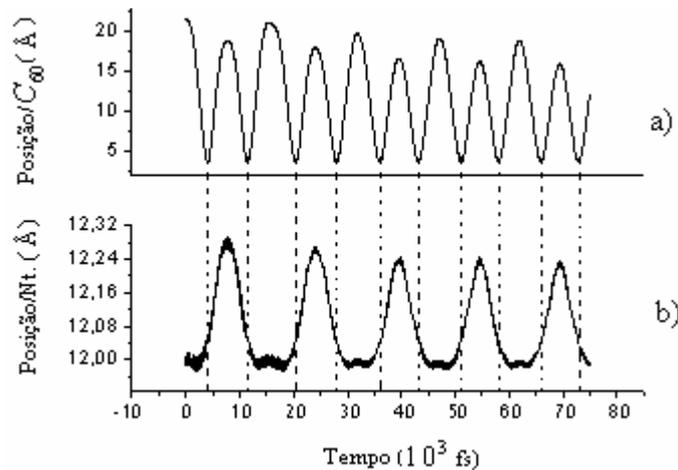


Figura 3.44 Comparação entre a) Posição da C_{60} e b) Posição do nanotubo (10,10) em função do tempo; o comprimento do nanotubo é de 36,9 Å.

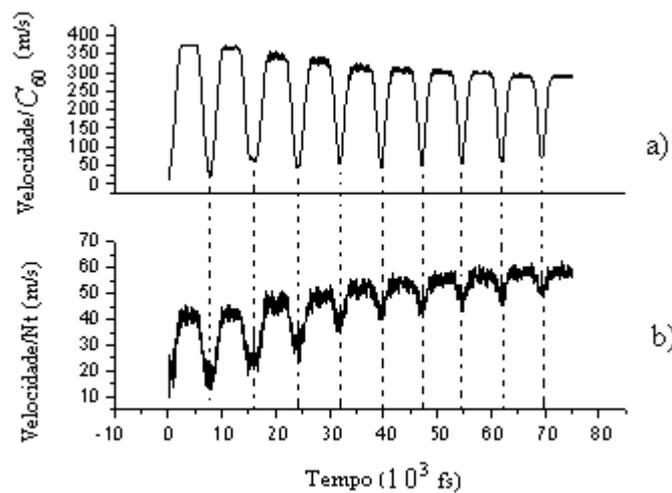


Figura 3.45 Comparação entre a) Velocidade da C_{60} e b) Velocidade do nanotubo (10,10) em função do tempo; o comprimento do nanotubo é de 36,9 Å.

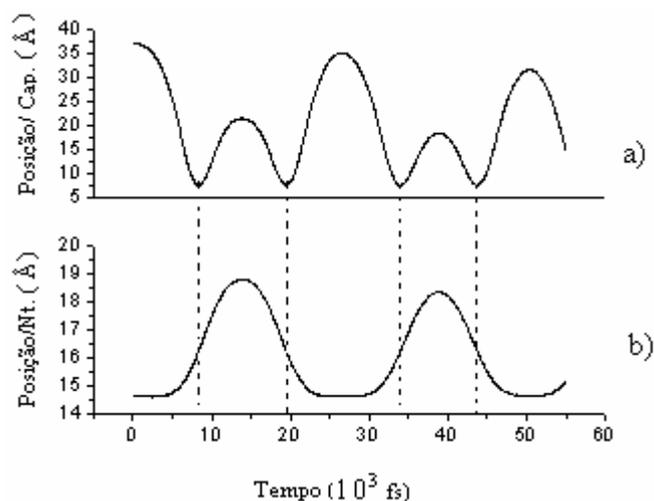


Figura 3.46 Comparação entre a) Posição da Cápsula e b) Posição do nanotubo (10,10) em função do tempo; o comprimento do nanotubo é de 49,2 Å.

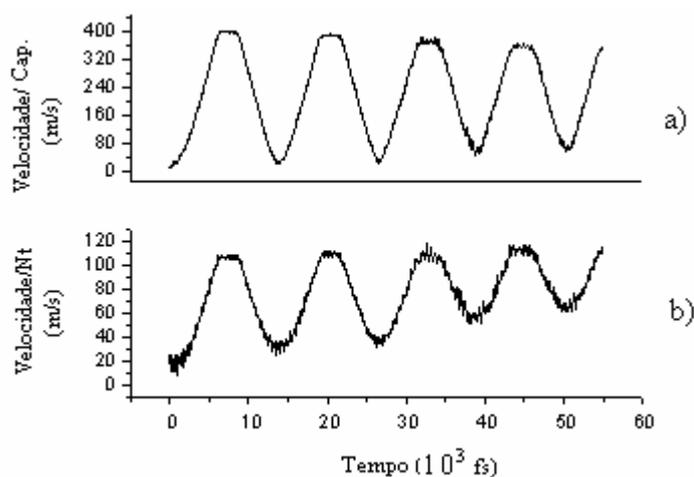


Figura 3.47 Comparação entre a) Velocidade da Cápsula e b) Velocidade do nanotubo (10,10) em função do tempo; o comprimento do nanotubo é de 49,2 Å.

3.6 Desalojando a C_{60}

Talvez tão importante quanto saber COMO as denominadas estruturas *peapods* são formadas, é reconhecer que é possível substituir uma dada molécula oscilante por outra. Por exemplo, considere ser desejável substituir a molécula C_{20} que encontra-se

oscilando num nanotubo (10,10) por uma C_{60} e alterar, com esta mudança, propriedades estruturais e mesmo eletrônica do sistema.

A presente seção deste trabalho propõe executar esta substituição. Para tanto, considera-se um nanotubo (10,10) aberto em ambas as extremidades, tendo 30 períodos espaciais de comprimento (equivalente a 73,79 Å, segundo a convenção usada nesta dissertação), e cujo centro é assumido estar na posição (0,0,0). Nesta mesma posição é colocada uma molécula C_{60} e, a uma distância de 0,367 Å de uma das extremidades, encontra-se uma cápsula (isto é, a cápsula é deslocada até a posição (0,0,55); as coordenadas são dadas em angstroms). A cápsula e a molécula C_{60} foram distribuídas em suas posições com velocidades iniciais nula. Assim, a velocidade adquirida pela cápsula é devido às forças atrativas atribuídas as interações de Van der Waals. A cápsula é, literalmente, *sugada* para o interior do nanotubo. A Figura 3.48 mostra as condições iniciais descritas acima, de forma pictórica.

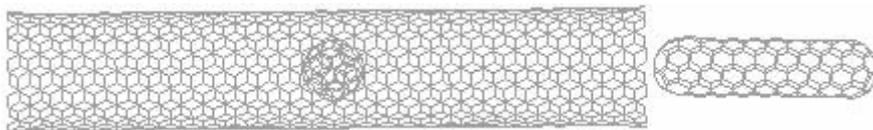


Figura 3.48 Condições iniciais e de contorno: o centro do sistema de referência coincide com o centro da C_{60} e do nanotubo, estando o eixo deste último alinhado com a direção z; a cápsula encontra-se em uma das extremidades abertas do nanotubo (10,10), tendo sido deslocada para a posição (0, 0, 55); a temperatura inicial é nula, bem como as velocidades da C_{60} , do nanotubo e da cápsula; não há condições periódicas de contorno, isto é, a caixa que contém o sistema apresenta dimensões infinitas. O comprimento do nanotubo é de 73,8 Å e todas as coordenadas são dadas em angstroms.

Ao liberar a cápsula em uma das extremidades abertas, as forças de Van der Waals encarregam-se de atraí-la para o interior do nanotubo. A energia ligante aumenta à medida que um número maior de átomos da cápsula passa a interagir com o nanotubo, fenômeno que pode ser observado a partir da Figura 3.49(b). Quando a cápsula encontra a molécula C_{60} , estacionada no centro do nanotubo, ocorre a *colisão*. A cápsula transfere *momentum* para a C_{60} , que sai de sua condição estacionária e inicia seu movimento através do nanotubo. A quebra da condição de equilíbrio faz surgir um pico, ou um aumento instantâneo da energia antiligante: a interação entre a C_{60} e a cápsula é repulsiva (o potencial de Lennard-Jones é o responsável pela descrição das interações intermoleculares, assim, durante a aproximação, o potencial é inteiramente repulsivo; é

esta contribuição repulsiva a responsável pelo pico observado na Figura 3.49(b), o que ocorre após os 8000 fs).

Após a colisão, ambas as moléculas, a cápsula e a C_{60} , deslocam-se no mesmo sentido, aproximando-se da extremidade aberta do nanotubo. Durante este percurso, a energia ligante sofre, apenas, pequenas flutuações. A C_{60} tem menor inércia e chega primeiro à extremidade aberta do nanotubo. Quando isto acontece, a energia antiligante aumenta consideravelmente, (ou, dito de outra forma, a energia ligante diminui) conforme pode ser observado na Figura 3.49(b), logo após transcorrer 10000 fs. Isto ocorre porque átomos da C_{60} , que antes interagem fortemente com as paredes do nanotubo, passam a interagir fracamente quando o fulereno aproxima-se da extremidade aberta. Quando a C_{60} escapa sua contribuição à energia ligante total desaparece – é isto que pode ser interpretado como aumento da energia antiligante. A expulsão da C_{60} do nanotubo significa que a energia transferida pela cápsula foi suficiente para que fosse vencida a barreira de potencial contrária (quando a C_{60} tenta sair do nanotubo, o potencial de Lennard-Jones passa a ser atrativo, pois as moléculas estão se afastando: é esta barreira de potencial que o fulereno deverá transpor).

Com a saída da C_{60} , a cápsula passa a oscilar normalmente.

A energia transferida pela cápsula à C_{60} pode ser calculada simplesmente obtendo a energia de todo o sistema (no início da dinâmica, esta energia diminui enquanto a cápsula afasta-se da extremidade onde foi depositada, sofre pequenas flutuações nas regiões próximas ao centro, e tem um pico durante a colisão entre as moléculas, voltando a normalizar-se) logo após a colisão (transcorrem-se, aproximados, 9300 fs), e extraído deste último a energia observada após a saída da C_{60} (quando somente a cápsula passa a oscilar)

Energia	Valores(eV)
$E^{(i)}$	-10633,6221
$E^{(f)}$	-10631,0161
$\Delta E = E^{(f)} - E^{(i)}$	+2,606

Tabela 3.14 Calculando a energia transferida pela cápsula à C_{60} .

onde $E^{(i)}$ e $E^{(f)}$ são, respectivamente, as energias inicial (isto é, a energia do sistema após a colisão, quando a C_{60} ainda encontrava-se no interior do nanotubo dirigindo-se a uma das extremidades abertas) e final do sistema (energia que o sistema adquire logo após a expulsão da C_{60}). A Tabela 3.14 mostra que a energia transferida pela cápsula, ΔE , é igual 2,606 eV. Sabe-se que, a partir de resultados obtidos neste trabalho, a energia de formação do *peapod* $C_{60}@ (10,10)$, para um nanotubo com comprimento de 30 períodos espaciais, é de 2,53 eV. Com isto, verifica-se que a energia transferida pela cápsula é, realmente, suficiente para que a C_{60} supere a barreira de potencial na entrada do nanotubo, e escape. Decorre, deste raciocínio, uma incongruência: se é verdade que a C_{60} faz uso de grande parte da energia absorvida escapar da atração exercida pelo nanotubo, então porque a velocidade do fullereno não é próxima de zero após a fuga? Ao contrário, o gráfico da velocidade (Figura 3.51(a)) mostra que a C_{60} escapa com velocidade alta. Este fenômeno pode ser facilmente explicado quando considera-se que, enquanto a C_{60} percorre o nanotubo, a cápsula a segue de perto, empurrando-a. Quando o fullereno atinge a extremidade aberta do nanotubo encontrando a barreira de potencial aí presente, a energia perdida durante a interação é logo substituída, visto que a cápsula a “empurra”, repondo o que é dissipado.

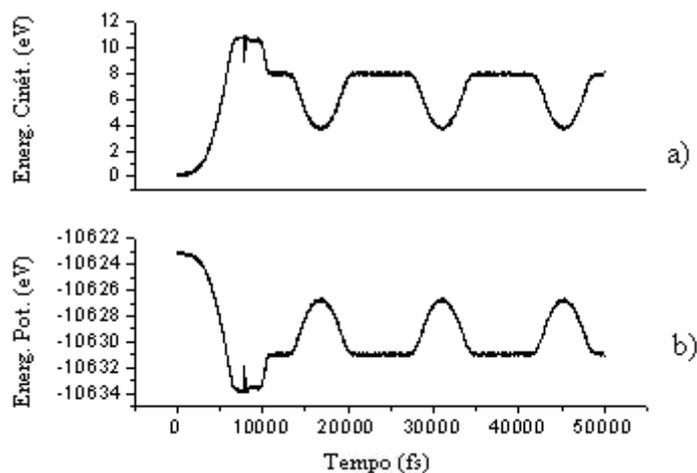


Figura 3.49 a) Energia Cinética e b) Energia Potencial do *peapod* (C_{60} +cápsula) $@(10,10)$ em função do tempo, tendo o nanotubo, aproximadamente, 73,8 Å de comprimento.

A Figura 3.50 exibe os gráficos da velocidade e posição da molécula C_{60} em todas as fases da dinâmica. Como estas propriedades estão associadas aos 60 átomos da molécula, e não ao movimento do centro de massa (o mesmo gráfico, considerando o

movimento do centro de massa, é exibido na Figura 3.51), observa-se flutuações tanto na posição quanto na velocidade inicial do fullereno. Nota-se, da Figura 3.50(a), que a molécula é rapidamente acelerada de seu estado inicial, próximo à 0 m/s (ao iniciar a dinâmica, durante os primeiros passos temporais, a velocidade sofre ligeiro acréscimo passando a 22 m/s) até cerca de 610 m/s. Quando abandona o nanotubo, a velocidade é reduzida para, aproximadamente, 452 m/s, permanecendo constante a partir de então (todo o sistema está contido numa caixa que não apresenta condições periódicas de contorno, o que implica ter dimensões infinitas; como não está mais interagindo, seu movimento passa a ser uniforme).

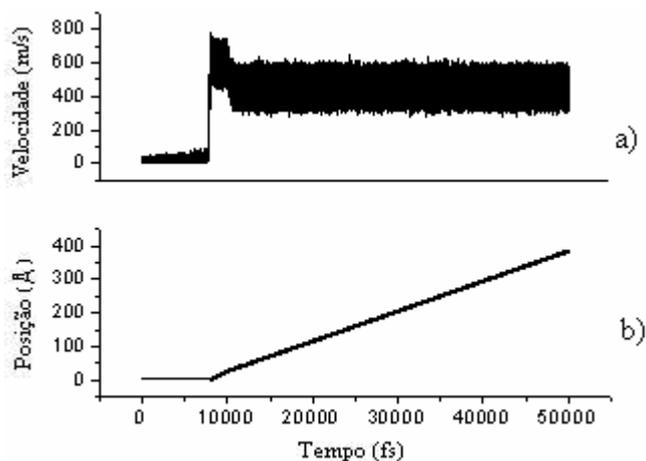


Figura 3.50 a) Velocidade e b) Posição da molécula C_{60} antes, durante, e após a *colisão* com a cápsula. Esta última encontrava-se, inicialmente, em uma das extremidades abertas do nanotubo (10,10), ocupando a posição (0,0,55). Os centros do nanotubo e da C_{60} jaziam na posição (0,0,0). Verifica-se que a energia transferida pela cápsula para a C_{60} é suficiente para permitir que esta última escape à barreira de potencial presente na extremidade do nanotubo. Após a fuga, em conformidade com as leis da Física Clássica, a velocidade do fullereno permanece invariável.

A Figura 3.51 exibe a velocidade e posição do centro de massa da cápsula antes, durante e após a colisão. Nota-se o instante exato em que ocorre a *colisão* com a C_{60} , indicado pela abrupta diminuição da velocidade. Atenção especial deve ser dada à variação da amplitude de oscilação. Em nenhum dos sistemas até então apresentados, a diferença entre as amplitudes foi tão grande.

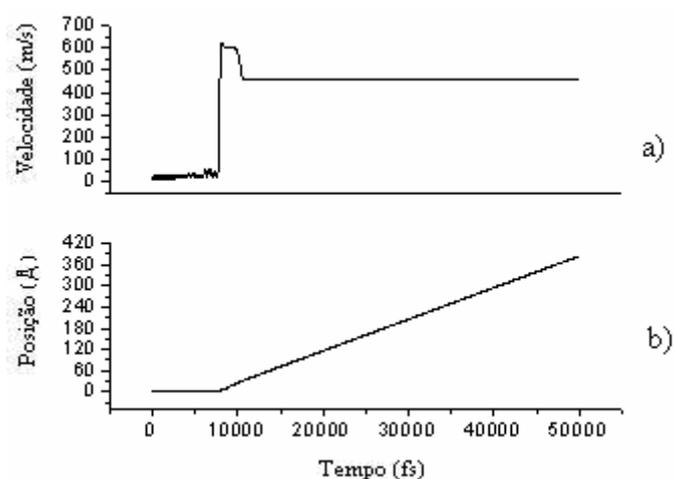


Figura 3.51 a) Velocidade e b) Posição do centro de massa da molécula C_{60} antes, durante, e após a colisão com a cápsula. Esta última encontrava-se, inicialmente, em uma das extremidades abertas do nanotubo (10,10), ocupando a posição (0,0,55). Os centros do nanotubo e da C_{60} jaziam na posição (0,0,0). Verifica-se que a energia transferida pela cápsula para a C_{60} é suficiente para permitir que esta última escape à barreira de potencial presente na extremidade do nanotubo. Após a fuga, em conformidade com as leis da Física Clássica, a velocidade do fullereno permanece invariável.

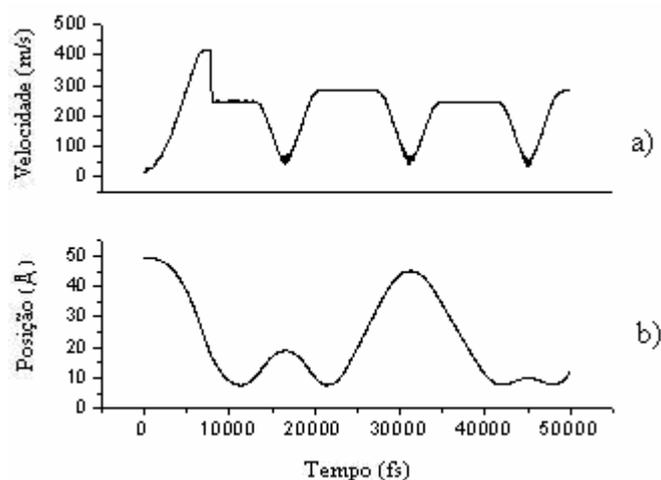


Figura 3.52 a) Velocidade e b) Posição do centro de massa da cápsula antes, durante, e após a colisão com a C_{60} . Verifica-se que a energia transferida pela cápsula para a C_{60} provoca brusca diminuição da velocidade, em função da transferência de *momentum*. Nota-se o efeito da velocidade relativa e da expansão sofrida pelo nanotubo durante a translação da cápsula, alternando a amplitude de oscilação.

4. Discussões Finais, Conclusões e Perspectivas Futuras

Com o uso de nanotubos *armchair*, dos fulerenos C_{20} e C_{60} , e de uma cápsula preparada a partir dos dois primeiros, foram explicados os mecanismo de formação das estruturas conhecidas como *peapods*. Foram realizadas simulações de dinâmica molecular para obter algumas das propriedades básicas inerentes a estas estruturas, tais como velocidades e frequências máximas adquiridas pelas moléculas, bem como a energia de formação associada a cada *peapod*.

O cálculo da energia de formação permitiu determinar o nanotubo mais indicado para cada sistema (conforme mencionado na introdução deste trabalho, foram realizadas simulações com três sistemas distintos: $C_{20}@(\text{n},\text{n})$, $C_{60}@(\text{n},\text{n})$ e cápsula $@(\text{n},\text{n})$).

Foi mostrado que nanotubos (10,10) apresentam a maior energia de formação entre as configurações investigadas, para o C_{60} e a cápsula. Que há na literatura especializada vários artigos envolvendo *peapods* $C_{60}@(\text{10},\text{10})$, não constitui novidade. Assim, os resultados obtidos nesta dissertação, para este sistema em especial, puderam ser prontamente comparados com os mais recentes trabalhos.

Valores encontrados para esta propriedade (a energia de formação) por mais alguns pesquisadores constam da Tabela 3.6.

Girifalco et al.³⁵ estavam interessados em conhecer a relação entre a energia de formação e o raio do nanotubo (nanotubos ocos com raio infinito pode ser visto como um plano, ou uma rede de grafeno; sendo assim, a energia de formação deste *peapod*, nestas condições, deve estar próxima a energia de equilíbrio entre uma molécula de C_{60} e uma rede de grafeno). As Figuras 4.1 e 4.2 mostram o comportamento da energia de formação como uma função do raio do nanotubo. Girifalco et al.³⁵ observam que a energia de formação é a mesma associada ao grafeno, quando o raio do nanotubo é superior a 35 Å. Nesta dissertação, o maior nanotubo apresenta raio pouco acima de 10 Å.

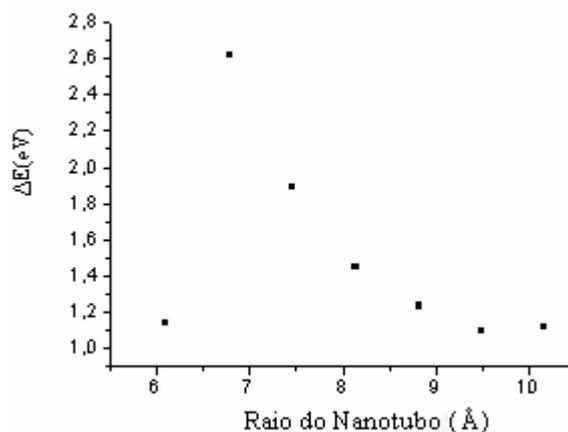


Figura 4.1 Energia de formação dos *peapods* $C_{60}@ (n,n)$ como uma função do raio do nanotubo. Considere $n=9,10,\dots,15$.

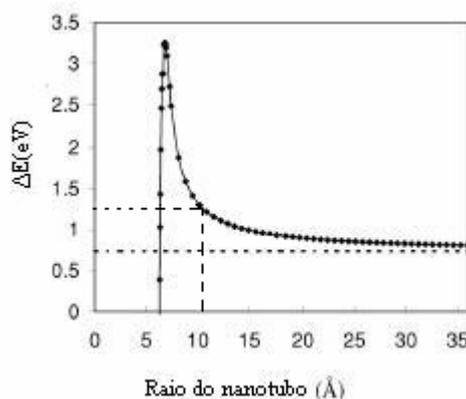


Figura 4.2 Energia de formação dos *peapods* $C_{60}@ (n,n)$ em função do raio do nanotubo. Este gráfico pode ser encontrado em Phys. Rev. B **62**, 13104 (2000).

No presente trabalho foi encontrado energia de formação igual 1,99 eV para o encapsulamento da molécula C_{20} em nanotubos (8,8), constatando ser esta a configuração que apresenta maior energia de encapsulamento, em comparação com os demais sistemas analisados.

Os valores encontrados por Zhou et al.⁴⁰ diferem sensivelmente do que foi obtido neste trabalho e uma das razões para esta diferença é que as C_{20} não só interagem entre si, mas também com os átomos do nanotubo. Sendo também contabilizada na energia de formação (a energia de formação do sistema composto é, precisamente, a energia de interação entre as moléculas que o compõe, razão pela qual subtrai-se as energias das moléculas livres durante seu cálculo), a energia de interação entre os fulerenos provoca aumento na energia de formação do sistema. Os citados autores

distribuíram os fullerenos no nanotubo a distância tal que pudessem interagir entre si (se as distâncias que os separavam fossem superiores ao raio de corte do potencial, então não haveria interação entre os mesmos, e a energia de formação por molécula seria menor do que a calculada, aproximando-se mais do valor encontrado neste trabalho). Explica-se, assim, a diferença entre os valores calculados.

A interação entre uma molécula C_{20} e uma rede de grafeno infinita, pode ser determinada construindo o gráfico da energia de formação em função do raio (ou do diâmetro) do nanotubo (ver Figura 4.3). Quando a molécula oscilante era a C_{60} , foi mostrada comparação entre a curva obtida neste trabalho e aquela encontrada por Girifalco et al.³⁵ (ver Figuras 4.1 e 4.2), o que permitiu verificar que o número de pontos é fundamental para a observação do comportamento assintótico da mesma.

Deve-se notar que a Figura 4.3 é, em muito, parecida com Figura 4.2, isto é, existe um valor mínimo inicial, logo após um máximo na energia é atingido e, em seguida, esta última diminui até assumir o comportamento assintótico citado por Girifalco et al.³⁵

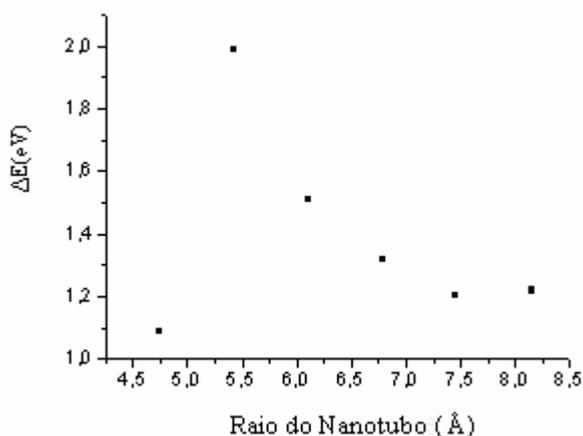


Figura 4.3 Energia de formação dos *peapods* $C_{20}@(\text{n},\text{n})$ como uma função do raio do nanotubo. Considere $\text{n}=7,8,\dots,12$.

Para fins práticos, é de interesse conhecer a frequência de oscilação em função do comprimento do nanotubo. Assim, a Figura 3.28 fornece esta importante relação para a oscilação da C_{20} em nanotubo (8,8).

Os resultados obtidos para o *peapod* cápsula $@(\text{n},\text{n})$ não foram comparados a trabalhos similares, porque simplesmente estes inexitem na literatura especializada (na impossibilidade de encontrar parâmetros para o potencial de Lennard-Jones, foram

empregados os mesmos utilizados na descrição da interação entre a C_{60} e o nanotubo *armchair*). Contudo, o comportamento esperado para a cápsula enquanto desloca-se através do nanotubo não deve diferir muito do que foi observado para as moléculas C_{20} e C_{60} . Ambos, a cápsula e a C_{60} , apresenta maior estabilidade para a mesma configuração de nanotubo, conforme discutido nas respectivas seções (tubos *armchair*, (10,10)). Deve-se notar que a energia de formação para a estrutura Cápsula@(10,10) é, como já foi mencionado, quatro vezes superior à associada a C_{60} @(10,10, conforme

<i>peapod</i>	ΔE (eV)	f (GHz)	V_{\max} (m/s)
C_{60} @(10,10)	2,6187	32	388
Cápsula@(10,10)	10,7532	26	422

Tabela 4.1. Energia de formação, frequência de oscilação e velocidade máxima para os *peapods* formados com a cápsula e a molécula C_{60} ; o comprimento do nanotubo é de 40 períodos espaciais, cada período igual a 2,45951 Å.

É interessante comparar o comportamento da energia de formação dos *peapods* obtidos com a cápsula, Figura 4.4, com àqueles originados com o emprego das moléculas C_{60} e C_{20} . A Figura 4.3 revela decaimento exponencial da energia de encapsulamento, ΔE , em função do raio do nanotubo para a C_{20} . Este comportamento é similar ao que foi encontrado para a C_{60} , conforme Figura 4.1, com pequena diferença. A forma assintótica da curva, entretanto, deve indicar a energia de equilíbrio entre a cápsula e a rede de grafeno para um adequado número de pontos.

O que difere esta curva daquelas traçadas para os *peapods* formados com moléculas C_{20} e C_{60} , é que nenhum mínimo é observado para a energia, antes de o máximo ser pesquisado. Nesta dissertação foi mostrado que a cápsula, para as condições iniciais aplicadas a este sistema (os parâmetros de Lennard-Jones são os mesmos que descrevem a interação da molécula C_{60} com os nanotubos), é incapaz de penetrar em nanotubos (8,8) e (9,9), qualquer que seja o comprimento dos mesmos (a cápsula penetra *parcialmente* em *armchair* (9,9)).

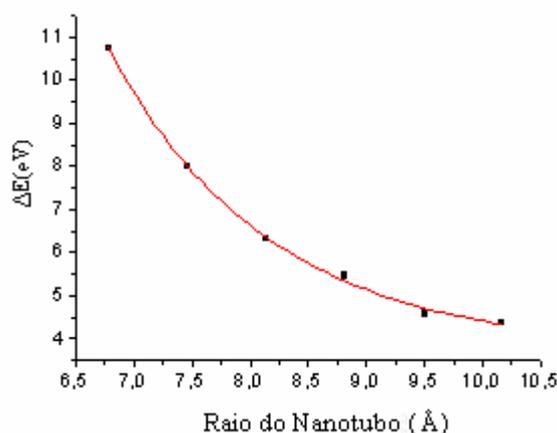


Figura 4.4 Energia de formação dos *peapods* Cápsula@(n,n) como uma função do raio do nanotubo. Considere $n=10,11,\dots,15$.

Ao penetrar o nanotubo, a molécula (um fulereno, por exemplo) faz com que o mesmo abandone seu estado de repouso e ganhe velocidade. Passa a existir, então, movimento relativo entre os dois. Ou, para usar uma expressão preferida, as moléculas comportam-se como dois osciladores *acoplados*. Em função de sua inércia, a velocidade do nanotubo verificou-se ser inferior à calculada para a C_{20} , a C_{60} e a nanocápsula (os efeitos da acoplagem são mais intensos nesta última visto que suas dimensões são comparáveis com as dos nanotubos trabalhados nesta dissertação).

O deslocamento relativo entre a molécula e o fulereno afeta a amplitude máxima deste último, fazendo com que oscile, ora aumentando, ora diminuindo a amplitude. O decréscimo da amplitude máxima é esperado e está diretamente ligado às perdas: a energia cinética é transformada em energia térmica. Mas o aumento, não. Se ocorrer, deve-se supor a existência de agentes externos; como tal não ocorre, a única explicação é o movimento relativo entre as moléculas.

Finalmente, foi verificada a possibilidade de desalojar a C_{60} inserida num nanotubo (10,10) utilizando a cápsula. A energia transferida pela cápsula à C_{60} durante a colisão foi de 2,60 eV (supondo mínimas as energias transferida pelo fulereno às paredes do nanotubo supondo haver colisões com este, e as perdas devido a conversão de energia cinética em energia térmica). A energia de formação para o *peapod* C_{60} @(10,10) foi de 2,53 eV (o comprimento do nanotubo é de, aproximados, 73,79 Å). Assim, a C_{60} apresentava energia suficiente para *escapar* à barreira de potencial presente na entrada do nanotubo. Este fato demonstra a validade dos resultados encontrados neste trabalho, dentro das aproximações citadas.

O trabalho reportado por Byun et al.¹⁹ mostraram que é possível fabricar nanodispositivos simples capazes de armazenarem dados fazendo uso de estruturas *peapods*. Para tanto, as moléculas de C_{60} deverão ser forçadas a entrar ou sair dos nanotubos (as propriedades eletrônicas destes últimos serão modificadas ou não, dependendo de haver ou não moléculas de C_{60} no interior dos mesmos; assim é possível criar uma relação lógica associando, por exemplo, o valor *zero* para o caso de não haver fulerenos no nanotubo e o valor *um* quando houver; um amperímetro pode ser usado para medir a corrente de condução). Nesta dissertação mostra-se que os nanotubos têm seu estado de movimento alterado ao ser penetrado pela C_{60} . O uso de várias moléculas de C_{60} na confecção de um nanodispositivo está, provavelmente, relacionado ao efeito que as mesmas provocarão no nanotubo; uma única cápsula seria suficiente para provocar o efeito de três moléculas C_{60} , por exemplo. Por outro lado, foi mostrado que a molécula C_{20} em nanotubos (8,8) apresenta velocidades superiores àquelas encontradas para a C_{60} (por exemplo, em nanotubo (8,8), a velocidade da C_{20} foi de 567 m/s enquanto a C_{60} , em nanotubos (10,10), mostrou ser de 383 m/s. O comprimento do nanotubo, em ambos os casos, é de 61,49 Å). Este fato revela que o dispositivo proposto por Byun et al.¹⁹ poderia ser, *a priori*, melhorado usando moléculas C_{20} .

Alguns autores, trabalhando com *peapod* $C_{60}@{(n,n)}$, dotaram a C_{60} com velocidades iniciais não nulas,³⁸ com o objetivo de forçar a entrada desta molécula em algumas configurações de nanotubos *armchair*. A forma proposta por este trabalho para dotar a C_{60} de velocidade inicial considerável, é utilizando a cápsula como agente impulsionador. Conforme mostrado, a C_{60} mantém velocidade de 600 m/s após abandonar o nanotubo nas condições mencionadas; em princípio, colocando a C_{60} em outras posições que não a central, é possível aumentar ou diminuir esta velocidade. Isto poderia ser verificado considerando dois nanotubos com diâmetros compatíveis com a C_{60} . O eixo de ambos os nanotubos estariam alinhados, guardando pequena distância entre suas extremidades abertas. É imposto que a direção z , do sistema de coordenadas, passe pelo centro de ambos. A C_{60} seria colocada no interior de um dos nanotubos, próximo à extremidade aberta, tendo o outro nanotubo logo à sua frente. No extremo oposto do nanotubo em que se encontra a C_{60} , a cápsula seria depositada, em repouso (ou com a velocidade desejada...). Com este mecanismo, espera-se obter uma espécie de arma, cujo projétil é uma molécula C_{60} . Ao entrar no nanotubo oco, este fulereno poderia encontrar, por exemplo, uma molécula de menor inércia, como a C_{20} , forçando

esta última a abandonar o nanotubo e entrando num terceiro. Em outras palavras, seria possível provocar uma reação em cadeia com o mecanismo mencionado.

Todos os sistemas analisados neste trabalho estavam impedidos de interagir com o meio externo. Assim sendo, os resultados encontrados são válidos, apenas, para estruturas que apresentem as mesmas condições iniciais aqui reportadas.

O incremento de tempo Δt utilizado no cálculo das posições e termos de ordens superiores para esta última não pode ser muito “grande”, pois implicaria em mudanças bruscas entre um estado e outro, nem muito pequeno já que a este procedimento estaria associado tempo computacional elevado. O valor utilizado neste trabalho (0,5 fs) fornece boa descrição dos sistemas, conforme resultados apresentados. E se fosse usado incremento de tempo um pouco acima de 0,5 fs? Ou um valor inferior? Existiria um valor “ideal” para Δt , dadas às condições iniciais? Atualmente muitos pesquisadores têm procurado inserir defeitos em nanotubos (como buracos na superfície, ou a substituição de um átomo carbono por outro átomo tetravalente), e calculando verificando o comportamento das propriedades mecânicas. Isto tem sido feito para *peapod* $C_{60}@ (10,10)$, principalmente. Algo similar poderia ser realizado para o $C_{20}@ (8,8)$ (ou mesmo para a cápsula $@ (10,10)$).

Um outro trabalho interessante seria fixar o nanotubo usando a técnica de congelar alguns anéis centrais do nanotubo e dotar as moléculas oscilantes de velocidades iniciais não-nulas. Para este fim é possível empregar a técnica de “desalojar fulerenos”, descrita neste trabalho, para fornecer as referidas velocidades iniciais.

Por fim, uma perspectiva interessante de trabalho seria conectar vários nanotubos de diferentes diâmetros (formando um semicírculo, por exemplo) e depositar, em uma das extremidades abertas, um dos fulerenos empregados neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- ¹ Tersoff, J. *New Empirical Model for the Structural Properties of Silicon*. Phys. Rev. Lett. **56**, 632 (1986)
- ² Tersoff, J.. *New empirical approach for the structure and energy of covalent systems*. Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988)
- ³ Brenner, D. W. et al. *A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons*. J. Phys. Condens. Matter **14**, 783-802 (2002)
- ⁴ Stuart, Steven J.; Tutein, Alan B.; Harrison, Judith A. *A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions*. J.Chem.Phys. **112**, 6472-6486
- ⁵ Feynman, Richard. *There's plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of Physics*. Disponível em: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> Acesso em: maio 2006
- ⁶ Bacon, Roger. *Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers* J. Appl. Phys. **31**, 283 (1960)
- ⁷ Abrahamson, J.; Willes, P. G.; Rhoades, B. L. *Structure of carbon fibres found on carbon arc anodes*. J. Carbon **37** 1873-1874 (1999)
- ⁸ Kroto, H. W. et al. *C₆₀: Buckminsterfullerene*. Nature **318**, 162-163 (1985)
- ⁹ Iijima, S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature **354**, 56-58 (1991)
- ¹⁰ Yoon, Mina; Berber, Savas;Tománek, David. *Energetics and packing of fullerenes in nanotube peapods*. Phys. Rev. B **71**, 155406 (2005)
- ¹¹ Berber, Savas;Kwon, Y-K.; Tománek, David. *Microscopic Formation Mechanism of Nanotube Peapods* Phys. Rev. Lett. **88**, 185502 (2002)
- ¹² Metropolis, Nicholas et al. *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. J. Chem. Phys. **21**, 1087-1092 (1953)
- ¹³ Alder, B. J.; Wainwright, T. *Phase Transition for a Hard Sphere System*. J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957)
- ¹⁴ Gibson, J.B. et al. *Dynamics of Radiation Damage*. Phys. Rev. **120**, 1229-1253 (1960)
- ¹⁵ Dunlap, I. Brett, *Relating carbon tubules* Phys. Rev. B **49**, 5643 (1994)
- ¹⁶ Erkoç, S.; Özkaymak, S. *Energetics of carbon nanotubes*. Eur. Phys. J. D **4**, 331-333 (1998)
- ¹⁷ Mateos, Simone Biehler. **Título:** Pensar grande... é "nano pensar". Disponível em: www.cni.org.br. Acesso em: 12 dez. 2005.
- ¹⁸ Embrapa Instrumentação Agropecuária. *Língua Eletrônica*. Disponível em: www.cnpdia.embrapa.br/menuleft_desenv_produtos/lingua2.jpg. Acesso em: 12 dez.2005
- ¹⁹ Byun, K. R.; Kang, J. W.; Hwang, H. J. *Nanoscale Data Device of Metallofullerene Peapods*. J. Korean Phys. Soc. **45**, 416-422 (2004)
- ²⁰ Dillon, A. C. et al. *Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotube*. Nature **386**, 377-379 (1997)
- ²¹ Liu, P.; Zhang, Y. W.; Lu, C. *Oscillatory behavior of C₆₀-nanotube oscillators: A molecular-dynamics study*. J. Appl. Phys. **97**, 094313 (2005)
- ²² Keating, P. N. *Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure*. Phys. Rev. **145**, 637- 645 (1965)
- ²³ Ercolessi, Furio. *International School for Advanced Studies (SISSA-ISAS)*. Trieste, Italy. Disponível em: www.sissa.it/furio . Acesso em: maio 2004
- ²⁴ Verlet, Loup. *Computer "Experiments" on Classical Fluids* Phys. Rev. **159**, 98-1209 (1967)
- ²⁵ Nordsieck, Arnold. *On numerical integration of ordinary differential equations*. Math. Comp. **16**, 22-49 (1962)
- ²⁶ Gear, C. W. *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1971
- ²⁷ Dodson, B. W. *Development of a many-body Tersoff-type potential for Silicon*. Phys. Rev. B **35**, 2795-2798 (1987)
- ²⁸ Abell, G.C. *Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic Bonding*. Phys. Rev. B **31**, 6184-6196 (1984)
- ²⁹ Brenner, D. W. *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the Chemical vapor deposition of diamond films*. Phys. Rev. B **42**, 9458-9471 (1990)

-
- ³⁰ Huheey, pps. A-21 to A-34; T. L. Contrell, "The Strengths of Chemical Bonds," 2nd ed., Butterworths, London, 1958; B. dB. Darwent, "National Standard Reference Data Series," National Bureau of Standards, N° 31, Washington, DC, 1970; Benson, S. W. J. Chem. Educ., **42**, 502 (1965). Disponível em: http://wulfenite.fandm.edu/Data/Table_6.html. Acesso em: 20 maio 2006.
- ³¹ Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *VMD-Visual Molecular Dynamics*. J. Molec. Graphyics. **14.1** 33-38 (1996)
- ³² Hodges, M. P. *XMakemol: a program for visualizing atomic and molecular systems*. Version 5 (2001) Disponível em: <http://www.nongnu.org/xmakemol/>
- ³³ Gonzalez, L.; Deroo, C. *Laboratoire d'Optique Atmosphérique Université des Sciences et Technologies de Lille*. U.F.R. de Physique Fondamentale, 59655, Villeneuve d'Ascq Cedex, France. Disponível em: <http://www-loa.univ-lille1.fr/Mgraph/>
- ³⁴ Kang, Jeong Won; Hwang, Ho Jung. *Comparison of C₆₀ encapsulations into carbon and boron nitride nanotubes*. J. Phys. Condens. Matter **16**, 3901–3908 (2004)
- ³⁵ Girifalco, L. A.; Hodak, Miroslav; Lee, Roland S. *Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential*. Phys. Rev. B **62**, 13104-13110 (2000)
- ³⁶ Ulbricht, Hendrik; Hertel, Tobias. *Interaction of C₆₀ with Carbon Nanotubes and Graphite*. J. Chem. Phys. **107**, 14185-14190 (2003)
- ³⁷ Okada, Susumu; Saito, Susumu; Oshiyama, Atsushi. *Semiconducting form of the first-row elements: C₆₀ chain encapsulated in BN nanotubes*. Phys. Rev. B **64**, 201303 (2001).
- ³⁸ Qian Dong; Liu, W. K.; Ruoff, R. S. *Mechanics of C₆₀ in Nanotubes*. J. Phys. Chem. B **105**, 10753-10758 (2001)
- ³⁹ Rochefort, A. *Electronic and transport properties of carbon nanotube peapods*. Phys. Rev. B **67**, 115401 (2003)
- ⁴⁰ Zhou, L. et al. *Stable configurations of C₂₀ and C₂₈ encapsulated in single wall carbon nanotubes* Nanotechnology. **17**, 1891–1894 (2006)