



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**ESTUDO COMPUTACIONAL DAS
POLIMERIZAÇÕES INDUZIDAS EM
DWCNTs SOB CONDIÇÕES EXTREMAS
DE TEMPERATURA E PRESSÃO.**

Mário Rocha dos Santos

TERESINA/2018

ESTUDO COMPUTACIONAL DAS POLIMERIZAÇÕES INDUZIDAS EM DWCNTs SOB CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO.

Dissertação de Pós Graduação em Física
apresentada na Universidade Federal do
Piauí como parte dos requisitos para a ob-
tenção do Título de Mestre em Física.

Orientando:

Mário Rocha dos Santos

Orientador:

Prof. Acrísio Lins de Aguiar

Teresina

Março de 2018

Dissertação sob o título *ESTUDO COMPUTACIONAL DAS POLIMERIZAÇÕES INDUZIDAS EM DWCNTs SOB CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO.*, defendido por Mário Rocha dos Santos em 26 de Março de 2018, em Teresina - Piauí, com banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar
Departamento de Física - UFPI
Orientador

Prof. Dr. Eduardo Costa Girão
Departamento de Física - UFPI

Prof. Dr. José Moreira
Instituto Federal do Piauí - IFPI

Prof. Dr. Antônio Gomes de Sousa Filho
Departamento de Física - UFC

”Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.

Madre Teresa de Calcutá

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter dado além de minha vida, a oportunidade de escrever essa dissertação, mostrando que para um trabalho bem feito é preciso dedicação e amor para tudo aquilo que se faz na vida. Agradeço a Deus também, aos anjos que me enviou quando eu passava por momentos difíceis na minha vida. Em especial, Frei João Maria. Agradeço a Deus por todas essas dificuldades que eu tenho passado, na qual estas, me tornaram uma pessoa bem melhor para com os outros.

Agradeço minha família, especialmente meus pais que sempre me apoiaram e nunca deixaram de acreditar em mim. Mesmo em momentos difíceis, nunca deixaram nada faltar, para que hoje aqui, eu possa retribuir com esta formação na qual meu pai sempre sonhava.

Agradeço a minha esposa Beatriz por estar ao meu lado sempre, mesmo quando eu estava por baixo, nunca desacreditou da minha força em continuar a construir bons frutos juntos. Hoje peço a Deus que a proteja e que ele possa nos conceder ficar juntos até quando nosso pai celestial permitir.

Agradeço a todos os amigos que me proporcionaram momentos felizes e que ajudavam a tirar todo o estresse que muitas vezes me consumia.

Agradeço à todos os professores da UFPI que contribuíram para minha formação.

Aos amigos da UFPI, Fernando Juliano, David Joseph, Gil, Luís Paulo, Lucas Oliveira, Lucas Marinho, Francisco José, Alexandre, Romário, Maria Lúcia, William e a todos os outros.

Aos alunos do grupo de pesquisa, Ramon Sampaio, WJefferson, Orlando, Valber, Marcelo, Lívio, João Valter, Anderson e Ana.

Agradeço ao professor Acrísio Lins de Aguiar pelos ensinamentos em estudos de nanomateriais, pela paciência que teve comigo desde o início, no TCC, até a conclusão da dissertação. Pelas oportunidades que me foram dados. Agradeço também aos conselhos que foram dados, as opiniões e principalmente sua como profissional e como pessoa. Muito obrigado e espero que essa parceria não pare por aqui, pois preciso muito ainda aprender com este grande profissional.

Agradeço a Universidade Federal do Piauí pelo espaço e materiais que por mim foram usados. Agradeço a Capes pela ajuda de custo que me proporcionaram terminar este trabalho.

“A persistência é o menor caminho do
êxito”

Charles Chaplin

Resumo

Com o surgimento dos nanomateriais, novas aplicações para estes materiais vem sendo projetadas e implementadas na área da nanotecnologia. Estudamos os Nanotubos de Carbono de Parede Dupla (*Double Wall Carbon Nanotubes* – DWCNTs) no que diz respeito à sua estabilidade estrutural quando submetidos a condições extremas de pressão e temperatura. Este trabalho tem como objetivo mostrar o comportamento das polimerizações induzidas sob altas pressões e temperaturas. No estudo das propriedades estruturais dos nanotubos, usamos simulações de Dinâmica Molecular com potenciais reativos para átomos de carbono semi-empíricos (REBO) e Lennard-Jones, com condições periódicas de contorno. Utilizamos arranjos em feixes (*bundles*) de *DWCNTs* do tipo *armchair* (5,5)@(10,10) e *zigzag* (9,0)@(17,0), com diâmetros de 6,78 e 13,57 Å para nanotubos *armchair* e diâmetros de 7,05 e 13,32 Å para nanotubos *zigzag*. Observamos que, com a aplicação de pressão os nanotubos adquirem formas circulares (até 2GPa), poligonais (até 6GPa) e colapsadas (após 7GPa). Com o aumento da temperatura, estas estruturas passam para forma polimerizada, grafitizada e, por fim, amorfizada. Concluimos que a pressão nos nanotubos de carbono é uma variável fundamental para a grafitização nos nanotubos de carbono e que quanto maior a pressão, menor é a temperatura na qual o material se grafitiza. Encontramos que o intervalo de temperatura onde obtemos estruturas polimerizadas é bem larga, e, que o aumento de temperatura acima de 4500K determina o início do processo de amorfização dos nanotubos. Concluimos também que quanto maior a pressão menor é a temperatura na qual os tubos começam a polimerização entre nanotubos diferentes, na qual mostramos que após o resfriamento das estruturas, elas permanecem com o número de ligações equivalentes aos formados após o banho térmico, ou seja, os átomos com configuração sp^3 não se desfazem com o resfriamento. Por fim, sugerimos uma possibilidade de podermos aumentar a resistência dos nanotubos de carbono, desde que essa conversão de átomos sp^2 para sp^3 tenha um percentual razoável.

Palavras chave: Polimerização. Nanotubos de Carbono. Dinâmica Molecular.

Abstract

With the emergence of nanometric materials, new applications for these materials have been designed and implemented in the field of nanotechnology. We studied Double Wall Carbon Nanotubes (DWCNTs) with respect to their structural stability when subjected to extreme conditions of pressure and temperature. This work aims to show the behaviour of the polymerizations induced under high pressures and temperatures. In the study of the structural properties of nanotubes, we used Molecular Dynamics simulations with semi-empirical potentials (REBO) and Lennard-Jones, with periodic contour conditions. We used armchair type (5.5)@(10.10) and zigzag (9.0)@(17.0), with diameters of 6.78Å and 13.57Å for armchair tubes and diameters of 7.05Å and 13.32Å for zigzag tubes. We observe that with the application of pressure the tubes acquire circular (up to 2GPa), polygonal (up to 6GPa) and collapsed (após 7GPa) shapes. With the increase in temperature, these structures pass to a polymerized, graphitized and, finally, amorphized form. We conclude that the pressure in the carbon nanotubes is a fundamental variable for the graphitization of the carbon nanotubes and that the higher the pressure, the lower the temperature at which the material is graphed. We find that the temperature range where we obtain polymerized structures is very wide, and that the temperature increase above 4500K determines the beginning of the amorphization process of the tubes. We also conclude that the higher the pressure the lower the temperature at which the tubes begin to polymerize between different tubes, in which we show that after the cooling of the structures, they remain with the number of connections equivalent to those formed after the thermal bath, the atoms having the sp^3 configuration do not dissolve with the cooling. Finally, we suggest a possibility that we can increase the resistance of carbon nanotubes, provided that the conversion of atoms sp^2 to sp^3 has a reasonable percentage.

Key-words: Polymerization. Carbon Nanotubes. Molecular Dynamics.

Lista de Figuras

2.1	Orbitais s , p_x , p_y e p_z para o nível energético hidrogenóide $n=2$. Figura adaptada de [2].	p. 19
2.2	Junção dos orbitais s e p_x , onde os orbitais p_y e p_z não estão hibridizados. Figura adaptada de [12].	p. 19
2.3	Hibridização dos orbitais s , p_x e p_y formando o poliacetileno, onde o orbital p_z (fora do plano) é não híbrido. Figura adaptada de [2, 13].	p. 20
2.4	(a) Estrutura atômica do metano CH_4 . (b) Estrutura cristalina do diamante. Figura adaptada de [2]	p. 21
2.5	Dois arranjos de grafite α e β na qual diferem apenas pelo empacotamento de suas camadas. Figura retirada de [14].	p. 22
2.6	Artigo original da descoberta da molécula C_{60} denominada buckminsterfullereno que é semelhante uma bola de futebol, com isso recebeu o apelido de buckyball [??].	p. 23
2.7	(a) Novoselov et al [6], estudaram pela primeira vez propriedades de transporte eletrônico em grafeno de poucas camadas. (b) Estrutura atômica em forma de um favo de mel do grafeno. Figura retirada de [16].	p. 23
2.8	Esquema conceitual do processo de construção dos nanotubos de Carbono. Uma célula unitária do tubo é construída pela união dos pontos O e O' seguido da união dos pontos Z e Z'.	p. 24
2.9	Nanotubos (a) <i>armchair</i> ; (b) <i>zigzag</i> ; (c) quiral. Figura adaptada de [17].	p. 25

2.10	Seção transversal dos SWCNTs com o aumento da pressão aplicada. (a) Pressão ambiente permanecem na forma circular; (b) Estruturas SWCNTs em <i>bundles</i> com diâmetros maiores ficam em forma poligonal com aumento da pressão; (c) Para <i>SWCNTs</i> com pequenos diâmetros a seção transversal pode transitar para forma oval; (d) Com um grande aumento da pressão aplicada, os nanotubos tendem a colapsar em forma de amendoim (<i>peanut</i>). Figura adaptada da Ref. [11].	p. 28
2.11	(a) Pressão de colapso dos nanotubos de carbono para diferentes diâmetros [23]. (b) Durante a ovalização e o colapso das estruturas, os tubos de pequeno diâmetro tendem a se ligarem mesmo sem aplicação de temperatura. Figura adaptada de [24].	p. 29
2.12	<i>SWCNTs armchair</i> (10,10) e (4,4) a duas diferentes taxas de compressão com o aumento de temperatura. Figura adaptada de [8].	p. 30
2.13	<i>SWCNTs</i> arranjados periodicamente experimentando duas taxas diferentes de compressão e aumento de temperatura. Adaptado do artigo[8].	p. 31
2.14	Hibridização sp^3 entre os tubos para diferentes pressões e temperatura. Observa-se também uma forte redução do volume médio por partícula. Adaptado do artigo[9].	p. 31
2.15	À esquerda, temos as transições de fase dos tubos (5-5), para o caso com temperatura de 1500K e pressão de 2 GPa (i). No segundo caso, com temperatura de 2000K e pressão de 1.5 GPa (ii). Para o terceiro caso, com temperatura de 3000K e pressão de 1.5 GPa (iii). À direita um diagrama de fase dos tubos para determinadas pressões e temperatura do tubos (5-5) e (10-10). Adaptado do artigo[9].	p. 32
3.16	Interação eletrostática entre dois átomos, na qual o movimento eletrônico no átomo gera um momento de dipolo \vec{p}_1 , produz um campo elétrico em todo o espaço, induzindo um momento de dipolo \vec{p}_2 . A interação entre os dois momentos de dipolo dá origem a uma força atrativa entre os átomos. Figura adaptada de [38].	p. 37
3.17	Parâmetros de rede da caixa de simulação de um feixe <i>DWCNTs</i> para cálculo da energia devido a variação dos parâmetros a_x e a_y , com a_z constante. Aqui, D_{graf} é a distância entre as paredes dos tubos externos e D_t é o diâmetro do tubo.	p. 42

3.18	Rampa de aquecimento e resfriamento aplicada para a obtenção de polimerizações cruzadas entre os tubos.	p. 43
3.19	(a) Estrutura inicial em 0.0GPa do <i>DWCNTs</i> (5,5)@(10,10) e numeração dos tubos na caixa de simulação. (b) Matriz organizacional para identificar as ligações entre os <i>DWCNTs</i>	p. 44
4.20	Estruturas iniciais para as pressões antes do processo de passagem pela rampa de aquecimento dos nanotubos do tipo <i>armchair</i> (10, 10)@(5, 5) e <i>zigzag</i> (17, 0)@(9, 0).	p. 47
4.21	Volume em função da pressão para os nanotubos do tipo a) <i>armchair</i> e b) <i>zigzag</i>	p. 48
4.22	<i>DWCNTs</i> a pressão 0.0GPa, após passagem pela rampa de temperatura com temperaturas de banho térmico em 600K, 2400K, 4500K e 4800K.	p. 49
4.23	<i>DWCNTs</i> a pressão 6GPa, após passagem pela rampa de temperatura com temperaturas de banho térmico em 600K, 1200K, 2400K, 3600K, 4200K, 4500K e 4800K.	p. 49
4.24	<i>DWCNTs</i> a pressão 10GPa, após passagem pela rampa de temperatura com temperaturas de 600K, 900K, 2100K, 3000K, 3600K, 4500K e 4800K.	p. 50
4.25	Novas ligações formadas após passagem pela rampa de aquecimento à pressão de 0GPa e temperatura de banho térmico de 3000K em função do tempo de simulação.	p. 52
4.26	Novas ligações formadas após passagem pela rampa de aquecimento à pressão de 0GPa e temperatura de 4500K em função do tempo de simulação.	p. 53
4.27	Novas ligações formadas para os nanotubos <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> após passagem pela rampa de aquecimento à pressão de 4GPa e temperatura de 3000K em função do tempo de simulação.	p. 55
4.28	<i>DWCNTs</i> a pressão 4GPa, após passagem pela rampa de temperatura nas temperaturas de 600K, 1200K, 2700K, 3600K, 4200K, 4500K e 4800K.	p. 56
4.29	Novas ligações informadas para os nanotubos <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> após passagem pela rampa de aquecimento à pressão de 6GPa e temperatura de 2700K em função do tempo de simulação.	p. 57

4.30	Novas ligações formadas para os nanotubos <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> após passagem pela rampa de aquecimento à pressão de 10GPa e temperatura de 2100K em função do tempo de simulação.	p. 58
4.31	Mapa das ligações entre os nanotubos externos.	p. 60
4.32	Mapa das ligações entre os nanotubos externos-internos.	p. 62
4.33	Região delimitada de polimerização somente entre os nanotubos externos dos DWCNTs. As estruturas com maior número dessas ligações é mostrado nos nanotubos <i>armchair</i> pressão de 3GPa e temperatura de 2100K e no <i>zigzag</i> pressão de 2GPa e temperatura de 1500K	p. 63
4.34	Gradiente de cores das ligações que ocorrem ao mesmo tubo.	p. 64
4.35	Paredes externas dos <i>DWCNTs</i> na qual surgem defeitos de Stone-Wales no mesmo tubo para temperaturas extremas, mas que ainda possuem a forma tubular.	p. 65
4.36	Gradiente de cores dos átomos com configuração sp^2 dos nanotubos do tipo a) <i>armchair</i> e b) <i>zigzag</i> . Gradiente de cores dos átomos com configuração sp^3 do nanotubos do tipo c) <i>armchair</i> e d) <i>zigzag</i>	p. 67
6.37	Coordenadas dos dois osciladores.	p. 71

Sumário

1	Introdução	p. 15
2	Fundamentos e Revisão Bibliográfica	p. 18
2.1	O Carbono	p. 18
2.2	Alótropos de Carbono	p. 21
2.2.1	Grafite, Diamante, Fulereo e Grafeno	p. 21
2.2.2	Nanotubos de Carbono: Propriedades Estruturais	p. 24
2.2.3	Nanotubos de Carbono sob Altas Pressões e Altas Temperaturas	p. 28
3	Metodologia	p. 34
3.1	Modelagem Atomística	p. 34
3.1.1	Potencial Reactive Empirical Bond - Order (REBO)	p. 34
3.1.2	Potencial Lennard-Jones	p. 35
3.2	Dinâmica Molecular (MD)	p. 37
3.2.1	Definindo as equações de movimento	p. 38
3.2.2	Algoritmo Predictor-Corrector	p. 38
3.2.3	Termostato de Berendsen	p. 40
3.3	Detalhes da simulação	p. 41
3.3.1	Mensura das polimerizações cruzadas	p. 44
4	Resultados	p. 46
4.1	Mudança estrutural dos <i>DWCNTs</i> submetidos a altas pressões	p. 46
4.2	Mudança estrutural dos <i>DWCNTs</i> submetidos a altas temperaturas . .	p. 48

4.3	Mensura e comportamento das polimerizações cruzadas entre os <i>DWCNTs</i>	p. 51
4.3.1	Evolução Temporal das polimerizações formadas	p. 51
4.3.2	Ligações entre os nanotubos externos	p. 60
4.3.3	Ligações entre os nanotubos externo-interno	p. 61
4.3.4	Ligações no mesmo tubo (defeitos)	p. 64
4.4	Transição de fase Polimerização - Grafitização	p. 66
5	Conclusões e Perspectivas	p. 69
6	Apendice A - Interação de van der Waals	p. 71
	Referências	p. 75

1 Introdução

Os materiais à base de carbono são importantes pela necessidade da obtenção de compostos com propriedades especiais tais como melhor resistência mecânica e maior estabilidade térmica. Um conjunto de átomos de carbono ligados entre si costuma se enquadrar nestas propriedades devido ao forte compartilhamento dos seus elétrons. Com a facilidade de compartilhamento desses elétrons, o átomo de carbono pode formar alguns alótropos com estruturas diferentes e bem peculiares.

Um dos primeiros a investigar as propriedades do carbono foi Thomas Edison, observando que esses materiais teriam grandes propriedades térmicas, que ficou famoso posteriormente pela invenção da lâmpada elétrica que, originalmente, se baseava no aquecimento de um filamento de bambu e outros materiais carbonizados [1]. Mais tarde, estes materiais foram substituídos pelo Tungstênio, que era muito mais fino e mais resistente que o filamento de bambu.

Na busca de fibras mais leves e mais resistentes, estudos sobre os filamentos de carbono foram conduzidos posteriormente dentro do campo de estruturas com dimensões menores ainda (nanociência). Um importante acontecimento da nanociência foi a palestra de Richard Feynman em 1959, especulando a respeito dos nanomateriais, quando sugeriu uma possível visualização e manipulação dos próprios átomos constituintes da matéria no futuro próximo. Com o aprimoramento dos instrumentos, foi possível se observar o comportamento dos átomos com o Microscópio de Varredura por Tunelamento (Scanning Tunnelling Microscope - STM) e o Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscope - AFM) na década de 80 [2]. Estes foram alguns acontecimentos que deram início às descobertas e aos avanços na área da nanotecnologia.

Com esses progressos experimentais, veio a descoberta dos fulerenos (1985) por Kroto e Smalley que ganharam o prêmio Nobel de Química de 1996 por tal feito [3]. Com estudos voltados aos fulerenos, estes pesquisadores sugeriram uma simetria diferente para outros alótropos de carbono, onde estes teriam uma forma mais alongada, cilíndrica e

nas pontas poderiam ser fechados com hemisférios de fulereno. A observação dos nanotubos de carbono veio por Sumio Iijima, em 1991, que relatou a existência de arranjos cilíndricos de carbono com dimensões nanométricas e multicamadas através de uma observação experimental usando o Microscópio Eletrônico de Transmissão (Transmission Electron Microscope - TEM) [4]. Este trabalho preencheu a lacuna entre a observação experimental e os fundamentos teóricos previstos para os nanotubos de carbono baseados em fulerenos. A partir de então, houve um grande progresso no estudo dos nanotubos de carbono e no desenvolvimento de suas aplicações na nanotecnologia [5]. Antes da observação dos nanotubos, já se conhecia conceitualmente o grafeno, mesmo que ainda não se pudesse manipulá-lo experimentalmente. Entretanto, em 2004, Novoselov e Geim conseguiram este feito ao realizar experimentos de transporte eletrônico em grafeno de poucas camadas, ganhando o prêmio Nobel de Física de 2010 [6].

A possibilidade de agrupar covalentemente estes alótropos de carbono, formando novas estruturas híbridas, dá origem um novo conjunto de materiais com propriedades mecânicas e/ou eletrônicas muitas vezes superiores aos seus precursores. Dentre as formas de se criar novas estruturas híbridas de carbono está o processo de polimerização.

O processo de polimerização é um dos tipos mais importantes de composição de macromoléculas e, em geral, ocorre entre compostos que se combinam quimicamente [7]. É de grande importância para o entendimento deste trabalho devido à polimerização em nanotubos ser o agrupamento lateral entre os nanotubos arranjados em feixes (bundles), produzindo assim ligações entre dois materiais que inicialmente não estavam conectados.

A polimerização dos nanotubos pode ocorrer devido ao efeito da temperatura e/ou pressão e se dá pela reibridização dos átomos de carbono da superfície dos nanotubos. É um processo importante pois um material pode ter um aumento significativo na resistência mecânica e mudança drástica nas propriedades eletrônicas. Isto pode ser observado no diamante, que é um material com alta dureza, devido ao seu arranjo cristalino ser 100% formado por átomos com orbitais do tipo sp^3 . Vários trabalhos sugerem ser possível a polimerização de nanotubos de parede simples (*SWCNTs*) sob efeito de pressão e temperatura, contabilizando a porcentagem de átomos que inicialmente se encontravam com arranjos sp^2 e passaram para configuração sp^3 [8, 9]. Um trabalho recente mostrou que o grau de polimerização de um tubo, ou seja, a porcentagem de átomos que mudaram suas hibridizações devido as ligações cruzadas entre os nanotubos, pode chegar até 10% para nanotubos do tipo armchair (4,4) e (3,3) a uma temperatura de 1000K, por estes possuírem diâmetros muito pequenos. E para diâmetros maiores, esse grau chega a 0,4%

para nanotubos do tipo armchair (10,10) [10].

Neste trabalho, iremos estudar nanotubos de parede dupla do tipo *armchair* (5,5)@(10,10) e *zigzag* (9,0)@(17,0) sob o efeito da pressão no intervalo de (1-10)GPa e para temperaturas até 4800K, a fim de promover um maior número de polimerizações cruzadas entre os nanotubos. Um outro ponto interessante do trabalho seria encontrar uma região de temperatura e pressão onde polimerizamos os nanotubos externos e deixamos preservados os nanotubos internos.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento das polimerizações induzidas por variações na pressão e temperatura, ou seja, mostrar que com o efeito da pressão e temperatura os átomos de carbono de um tubo tendem a se ligarem a outros nanotubos que inicialmente não estavam ligados e assim mudarem a hibridização local. Assim, estes estando inicialmente em arranjo sp^2 passam a ter arranjo sp^3 . Os átomos após receberem energia térmica, tendem a se agruparem, criando assim uma estrutura mecanicamente mais estável. Interessante ainda verificar se existe preferência de polimerização entre nanotubos externos ou interno-externo.

2 Fundamentos e Revisão Bibliográfica

2.1 O Carbono

O átomo de carbono é formado por seis elétrons no seu estado natural, onde dois destes elétrons estão fortemente ligados ao núcleo e se encontram no primeiro orbital $1s$. Estes, são chamados de elétrons de caroço e, efetivamente, não participam das ligações químicas. Os outros quatro elétrons são os que estão fracamente ligados ao núcleo, sendo chamados de elétrons de valência e ocupam os orbitais $2s$ e $2p$. Portanto, a distribuição eletrônica do átomo de carbono é dada por $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$. Estes quatro elétrons são os que se ligam à outros átomos através de ligações simples, duplas e triplas produzindo uma infinidade de novos compostos [11].

Os quatro elétrons de valência podem eventualmente alterar suas ocupações, aumentando assim a energia de ligação dos átomos de carbono com seus átomos vizinhos. Esta mistura de orbitais $2s$ com $2p$ é chamada de hibridização. Ela ocorre devido aos níveis de energia dos orbitais $2s$ e $2p$ estarem muito próximos. A Figura 2.1 mostra uma representação geométrica dos orbitais:

As possibilidades de mistura dos orbitais no átomo de carbono são dados em geral por sp , sp^2 , sp^3 [2].

- **Hibridização sp**

A hibridização sp acontece pela junção do orbital s com um orbital p (p_x , p_y ou p_z), onde temos a formação de dois orbitais híbridos sp . A função de onda de dois orbitais híbridos é dada pela combinação linear dos orbitais $2s$ com $2p_x$:

$$|sp\rangle_a = A_1 |2s\rangle + A_2 |2p_x\rangle;$$

$$|sp\rangle_b = A_3 |2s\rangle + A_4 |2p_x\rangle.$$

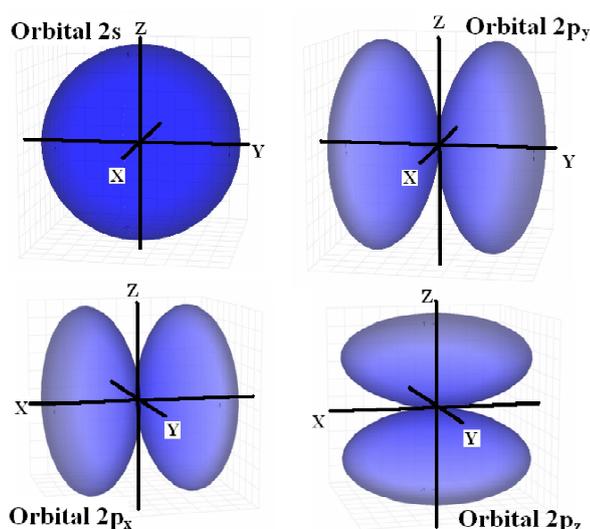


Figura 2.1: Orbitais s , p_x , p_y e p_z para o nível energético hidrogenóide $n=2$. Figura adaptada de [2].

Podemos encontrar o valor das constantes A_1 , A_2 , A_3 e A_4 usando as condições de ortonormalidade $\langle sp_a | sp_b \rangle = 0$, $\langle sp_b | sp_b \rangle = 1$ e $\langle sp_a | sp_a \rangle = 1$. O ângulo entre os orbitais híbridos sp é de 180° . Assim, as ligações do átomo de carbono são divididas em três tipos: a ligação σ (sigma) que é uma ligação formada pela sobreposição axial dos orbitais híbridos sp , onde esta é uma ligação forte e as outras duas ligações são chamadas de ligação π (pi) que são ligações mais fracas pois existe pouca sobreposição entre os orbitais não híbridos p_y e p_z [5]. A Figura 2.2 mostra uma ligação tripla do acetileno onde ocorre a hibridização sp .

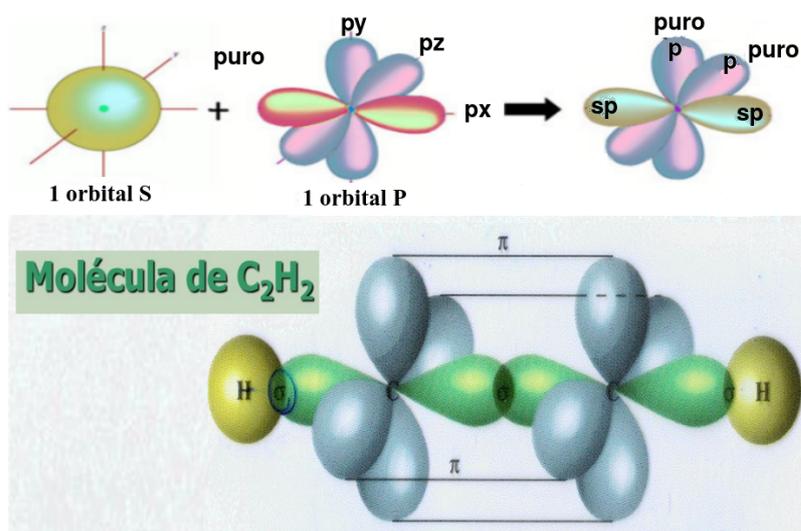


Figura 2.2: Junção dos orbitais s e p_x , onde os orbitais p_y e p_z não estão hibridizados. Figura adaptada de [12].

- **Hibridização sp^2**

A hibridização sp^2 é formada pela junção dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ onde estes podem formar três ligações σ num plano e fazem um ângulo de 120° . O orbital p_z não hibridizado pode fazer uma ligação π . As funções de onda são dadas por:

$$|sp^2\rangle_a = A_1 |2s\rangle + A_2 |2p_x\rangle + A_3 |2p_y\rangle,$$

$$|sp^2\rangle_b = A_4 |2s\rangle + A_5 |2p_x\rangle + A_6 |2p_y\rangle,$$

$$|sp^2\rangle_c = A_7 |2s\rangle + A_8 |2p_x\rangle + A_9 |2p_y\rangle.$$

E pelas mesmas condições de ortonormalidade, podemos encontrar os valores de todas as constantes [2], e encontrar assim a representação matemática e geométrica dos orbitais híbridos.

A Figura 2.3 ilustra essas misturas dos orbitais, no caso do poliacetileno, onde geralmente aparecem ligações duplas entre os carbonos.

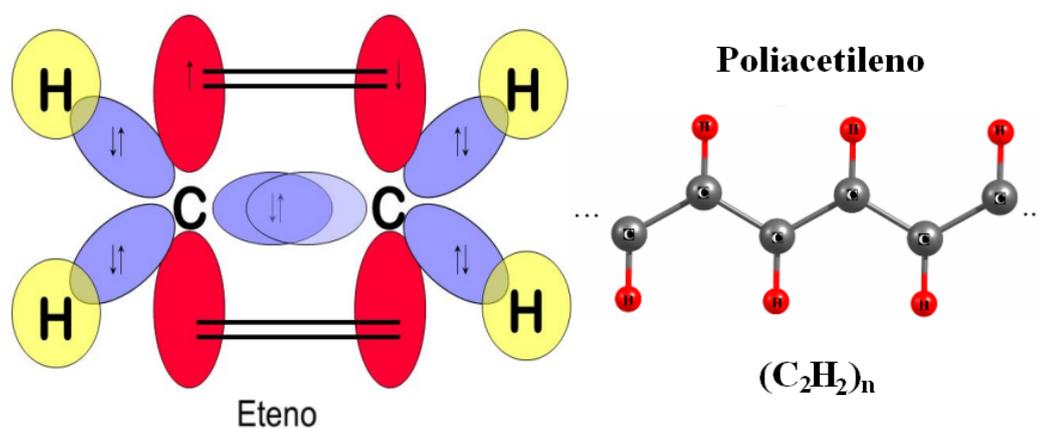


Figura 2.3: Hibridização dos orbitais s , p_x e p_y formando o poliacetileno, onde o orbital p_z (fora do plano) é não híbrido. Figura adaptada de [2, 13].

- **Hibridização sp^3**

Nesta hibridização, acontece o rearranjo de todos os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ e estes formam um ângulo de $109,5^\circ$ entre si. Analogamente, a função de onda é dada por:

$$|sp^3\rangle_a = A_1 |2s\rangle + A_2 |2p_x\rangle + A_3 |2p_y\rangle + A_4 |2p_z\rangle,$$

$$|sp^3\rangle_b = A_5 |2s\rangle + A_6 |2p_x\rangle + A_7 |2p_y\rangle + A_8 |2p_z\rangle,$$

$$|sp^3\rangle_c = A_9 |2s\rangle + A_{10} |2p_x\rangle + A_{11} |2p_y\rangle + A_{12} |2p_z\rangle,$$

$$|sp^3\rangle_d = A_{13} |2s\rangle + A_{14} |2p_x\rangle + A_{15} |2p_y\rangle + A_{16} |2p_z\rangle.$$

Estes novos orbitais híbridos sp^3 formam uma estrutura tetraédrica com quatro ligações σ . Portanto, podemos entender que carbono pode criar uma molécula bastante estável devido todas as suas quatro ligações serem fortes (do tipo σ). O diamante e o metano (CH_4) são respectivamente exemplos de estruturas cristalinas e moleculares formadas por estas ligações, como pode ser visto na Figura 2.4.

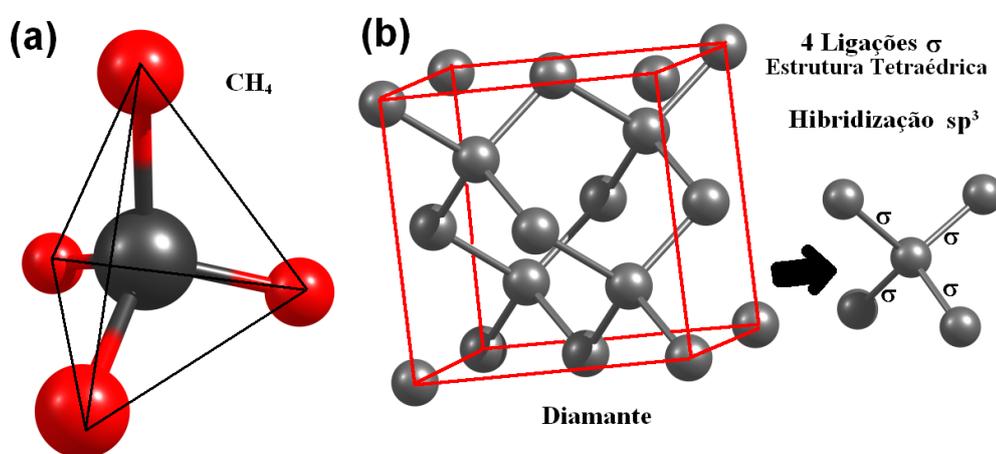


Figura 2.4: (a) Estrutura atômica do metano CH_4 . (b) Estrutura cristalina do diamante. Figura adaptada de [2].

2.2 Alótropos de Carbono

Devido aos diversos orbitais híbridos que o carbono pode formar, temos que este pode gerar vários tipos de ligações com outros átomos. Com isso, as estruturas dos materiais à base de carbono podem ser geometricamente as mais diversas, dependendo apenas do arranjo de suas ligações [5].

2.2.1 Grafite, Diamante, Fulereo e Grafeno

O grafite é a estrutura mais estável desde os alótropos de carbono conhecidos e pode ser entendido como o empilhamento de planos de átomos de forma paralela. Estes planos são fracamente ligados entre si pelas fracas forças de van der Waals, permitindo um maior deslocamento de suas camadas, que torna o grafite capaz de produzir materiais maleáveis, podendo ser usados para a fabricação de lápis e materiais lubrificantes. O grafite se divide

em dois arranjos chamados de grafite α e β , (Figura 2.5). Essas formas alotrópicas do grafite se diferem pela sequência de empacotamento de camadas na rede cristalina [2, 14].

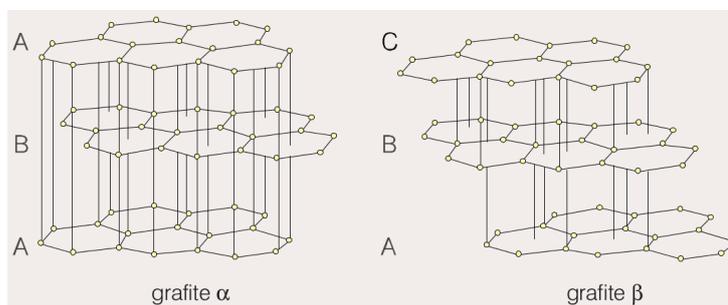


Figura 2.5: Dois arranjos de grafite α e β na qual diferem apenas pelo empacotamento de suas camadas. Figura retirada de [14].

O diamante é uma das estruturas de carbono mais duras conhecidas. Por conta disso, é muito usado para gerar altas pressões e na fabricação de instrumentos para corte de outros materiais, bem como em joias e roupas devido sua beleza e brilho. No diamante, cada átomo de carbono está rodeado tetraedricamente por quatro vizinhos equidistantes (distância $C - C$ aproximadamente $1,54\text{\AA}$), resultando numa célula unitária cúbica, como mostra a Figura 2.4 b. A lonsdaleíta, uma forma muito rara de diamante hexagonal, foi encontrada pela primeira vez no Meteorito do Canyon Diablo, Arizona, em 1967. Neste tipo de diamante, apesar de cada carbono ser tetraédrico, o arranjo dos tetraedros é tal que a estrutura é hexagonal, em vez de cúbica [2, 14].

O fulereno C_{60} (Figura 2.6) foi descoberto em 1985 e possui um arranjo esférico. É formado por pentágonos e hexágonos e a hibridização é principalmente sp^2 , mas devido a sua curvatura, é considerado uma estrutura com uma hibridização intermediária entre sp^2 e sp^3 . É formado por 60 átomos de carbono, possui um diâmetro em torno de $0,71\text{ nm}$ e é constituído por 12 pentágonos e 20 hexágonos. Esta molécula foi descoberta por Kroto e Smalley que receberam o prêmio Nobel de Química de 1996. Mais tarde, foram descobertos outros tipos de fulerenos maiores com mais átomos, mas que possuíam basicamente estabilidade similar. Também foram descobertos mais tarde estruturas fechadas com menos átomos de carbono [??15].

O grafeno foi manipulado experimentalmente pela primeira vez em 2004 por K. Novoselov e A. Geim [6], que ganharam o prêmio Nobel de Física de 2010. Essa manipulação pode ser explicada através da esfoliação mecânica, que é um processo da retirada das camadas de um cristal de grafite, por meio de uma fita adesiva. (Figura 2.7 (a)) O grafeno consiste na ligação de átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com um formato de um favo de mel, onde predomina as ligações σ do tipo (sp^2) que o torna um material

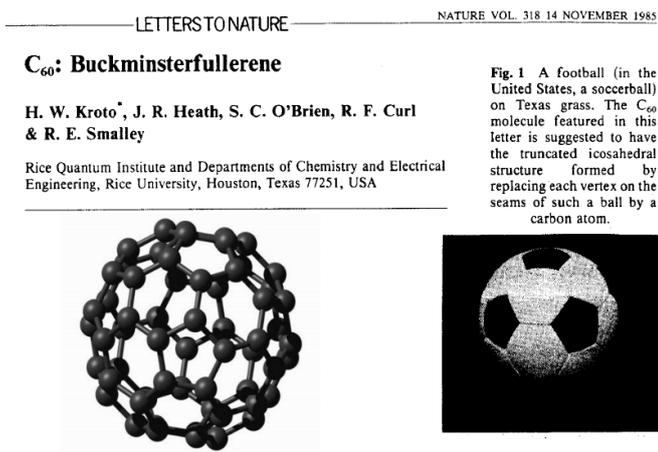


Figura 2.6: Artigo original da descoberta da molécula C_{60} denominada buckminsterfullereno que é semelhante uma bola de futebol, com isso recebeu o apelido de buckyball [??].

estruturalmente flexível, mas forte. Possui a espessura de apenas um único átomo. A estrutura do grafeno é a base de outros materiais como grafite e os próprios nanotubos de carbono. A distância a_{cc} das ligações de dois átomos de carbono (C-C) é aproximadamente 1.42\AA [5]. A Figura 2.7 (b) mostra visualmente como podemos entender a estrutura de uma folha de grafeno.

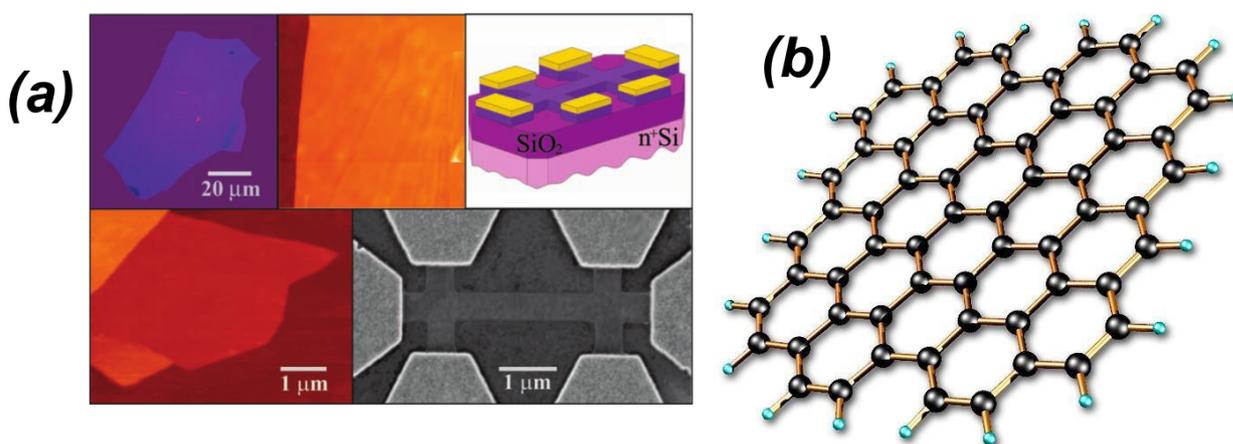


Figura 2.7: (a) Novoselov et al [6], estudaram pela primeira vez propriedades de transporte eletrônico em grafeno de poucas camadas. (b) Estrutura atômica em forma de um favo de mel do grafeno. Figura retirada de [16].

Do ponto de vista conceitual, os fulerenos podem formar as extremidades da estrutura tubular dos nanotubos fechados e as folhas de grafeno geram a estrutura tubular e unidimensional dos nanotubos. Isto será discutido a seguir.

2.2.2 Nanotubos de Carbono: Propriedades Estruturais

Os nanotubos podem ser entendidos como sendo uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro. Estes são considerados cristais unidimensionais, por possuírem diâmetros muito pequenos, na faixa de (0,4 à 10,0 nm) e comprimentos muito grandes (micrômetros) comparados com o seu diâmetro. Como a folha de grafeno é formada por átomos numa rede hexagonal com espessura de um átomo, podemos dizer que as paredes dos nanotubos possuem também a espessura de um átomo.

As principais características estruturais dos Nanotubos de Carbono podem ser descritas através dos seguintes parâmetros geométricos: vetor quiral, ângulo quiral, diâmetro e vetor translacional. Todas as equações a seguir sobre esses parâmetros foram retirados da referência [5]

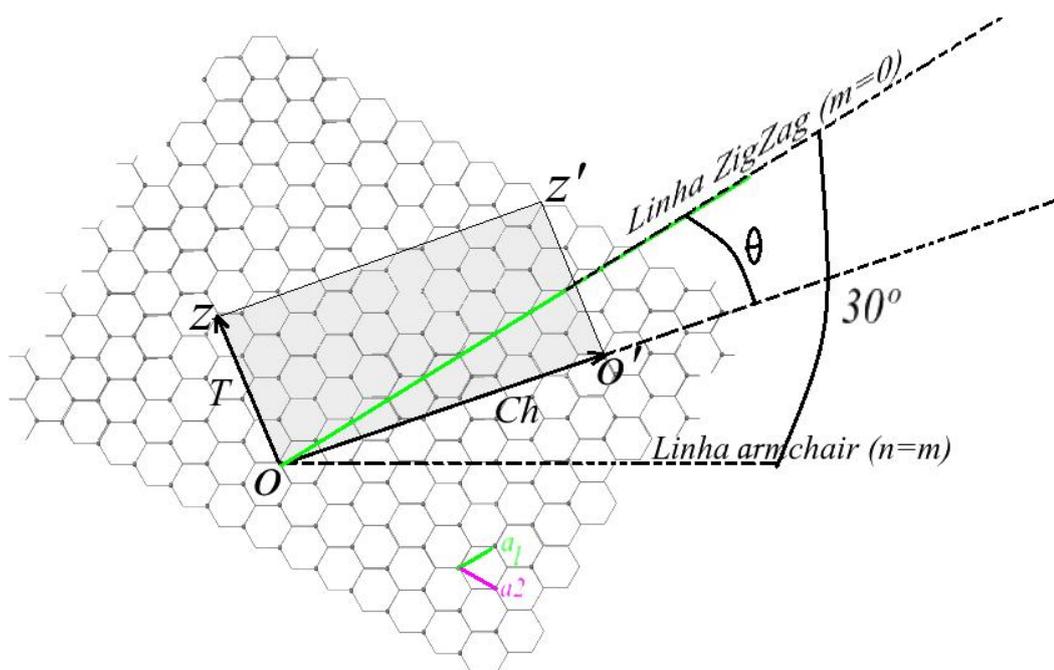


Figura 2.8: Esquema conceitual do processo de construção dos nanotubos de Carbono. Uma célula unitária do tubo é construída pela união dos pontos O e O' seguido da união dos pontos Z e Z'.

- **Vetor Quiral - \vec{C}_h**

O vetor quiral é perpendicular ao eixo principal do nanotubo e este é definido por:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (2.1)$$

onde n e m são números inteiros e os vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 formam a base da rede hexagonal. O diâmetro do nanotubo é dado, portanto, por:

$$d = \frac{|C_h|}{\pi}. \quad (2.2)$$

Logo, pela definição de diâmetro, podemos notar que $|C_h|$ é o comprimento da circunferência $|C_h| = L = 2\pi r$ onde r é o raio do cilindro. Calculando $|C_h|$ temos:

$$|C_h| = \sqrt{n^2(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1) + m^2(\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2) + mn(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2)}. \quad (2.3)$$

Sabendo que $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = a^2$ e $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = a^2 \cos \theta$ e o ângulo desta última expressão é dado por $\theta = 60^\circ$, temos:

$$d = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}{\pi}, \quad (2.4)$$

onde a constante $a = \sqrt{3}a_{cc} \cong 2.46 \text{ \AA}$.

Os Nanotubos de Carbono podem ser classificados de acordo com a sua simetria, sendo **quiral** (se colocarmos a frente de um espelho, a imagem seria idêntica à imagem real) e **quiral** (se colocarmos em frente à um espelho, veríamos uma imagem que não é idêntica à real)[5].

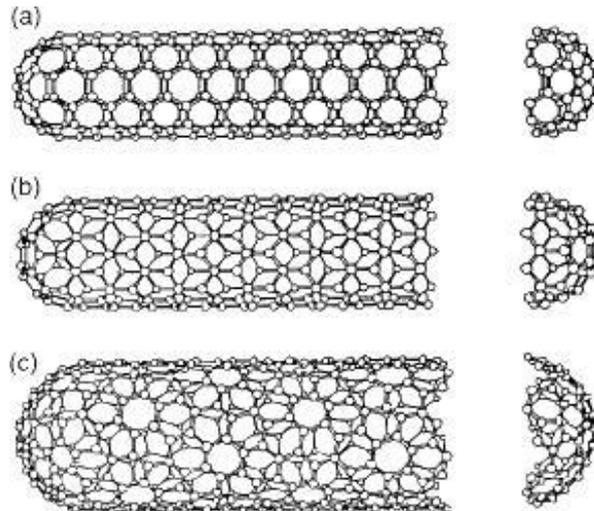


Figura 2.9: Nanotubos (a) *armchair* ; (b) *zigzag*; (c) quiral. Figura adaptada de [17].

Existem basicamente dois **tipos de nanotubos aquirais**:

- **Armchair**: Na Figura 2.9 (a) observamos o corte da ponta do nanotubo, que pode

ser considerado como um hemisfério do fulereno. Podemos imaginar a estrutura formada pelas ligações $C - C$ do corte da ponta do nanotubo como uma poltrona, por isso o nome *armchair*, e este é definido com os índices n e m iguais. ($n=m$).

- **Zigzag:** É dado por $\mathbf{m}=\mathbf{0}$ e como observamos na Figura 2.9 (b), podemos identificar pelo corte da ponta do nanotubo se comportando como uma estrutura formada pelas ligações $C - C$ em zigue-zague.

Para os **nanotubos quirais**, (Figura 2.9 (c)), temos que $n > m$ e estes não possuem uma simetria especular. Portanto, estes nanotubos tem variações na geometria, na quiralidade, nas estrutura das bordas e no diâmetro.

Outra forma de caracterizar um nanotubo é através do ângulo quiral, o qual é o ângulo entre o vetor quiral \vec{C}_h e a direção do vetor \vec{a}_1 (ver Figura 2.8). Podemos calcular este ângulo usando a definição de produto interno entre o vetor quiral \vec{C}_h e vetor \vec{a}_1 . Assim,

$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}. \quad (2.5)$$

Podemos associar o ângulo quiral para qualquer um dos tipos de nanotubos. Para os nanotubos *armchair* ($n = m$), obtemos, $\cos\theta = \frac{\sqrt{3}}{2}$. Portanto, para os nanotubos *armchair* o ângulo quiral é de 30° . Para calcularmos o ângulo quiral dos nanotubos *zigzag* temos $m = 0$, obtemos, $\cos\theta = 1$. Logo θ é 0° . Para os nanotubos quirais podemos observar que o ângulo quiral se comportará de acordo com a relação $0 \leq m \leq n$, portanto o ângulo quiral θ varia de 0° a 30° .

- **Vetor Translacional \vec{T}**

O vetor translacional é definido sendo ortogonal ao vetor quiral \vec{C}_h e sempre está na mesma direção do eixo principal do nanotubo. Podemos definir o vetor translacional em termos dos vetores da rede hexagonal como

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2, \quad (2.6)$$

onde t_1 e t_2 são números inteiros. Para relacionar t_1 e t_2 com os índices n e m , temos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , logo, usamos duas condições para o vetor translacional, $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e que o vetor translacional seja o menor possível (definição de cela unitária). Da primeira condição, temos:

$$(n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot (t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2) = 0. \quad (2.7)$$

Calculando, encontramos a seguinte relação:

$$\frac{t_1}{t_2} = -\frac{2m+n}{2n+m}. \quad (2.8)$$

Pela segunda condição, o vetor translacional deve ser o menor possível. Para isso é preciso que t_1 e t_2 sejam pequenos. Então, estes dois valores devem ser divididos por um número máximo e que seja comum para os dois. Portanto, obtemos os seguintes valores para t_1 e t_2 :

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}; t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}, \quad (2.9)$$

onde d_R é o maior divisor comum de $2m+n$ e $2n+m$. Podemos calcular o módulo de $|\vec{T}|$:

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{n^2+m^2+mn}}{d_R} = \frac{\sqrt{3}}{d_R}|\vec{C}_h|. \quad (2.10)$$

Sabendo que uma cela unitária é formada pelo vetores \vec{C}_h e \vec{T} e a área do hexágono é dada pelos vetores da base da rede hexagonal \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , podemos calcular o número de hexágonos que contém em uma célula unitária pela seguinte relação:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}, \quad (2.11)$$

pois a área ocupada por \vec{a}_1 e \vec{a}_2 é a área do hexágono. Usando a definição de produto vetorial;

$$\vec{C}_h \times \vec{T} = |C_h||T|\text{sen}\alpha \rightarrow \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 = |a_1||a_2|\text{sen}\beta. \quad (2.12)$$

Como os vetores \vec{C}_h e \vec{T} são ortogonais, então α é de 90° graus, já para \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , β é de 60° , logo;

$$N = \frac{2(n^2+m^2+mn)}{d_R} = \frac{2|\vec{C}_h|^2}{a^2d_R}. \quad (2.13)$$

Para calcularmos o número de átomos em uma cela unitária, basta multiplicarmos N por dois, já que cada um hexágono contém $1/3$ átomos de carbono, totalizando $6 \cdot 1/3 = 2$ átomos de carbono por hexágono.

Portanto, o número de átomos em uma célula unitária é finalmente dada por:

$$N_{at} = \frac{4(n^2 + m^2 + mn)}{d_R} = \frac{4|\vec{C}_h|^2}{a^2 d_R}. \quad (2.14)$$

2.2.3 Nanotubos de Carbono sob Altas Pressões e Altas Temperaturas

O estudo de materiais carbonosos sob o efeito de altas pressões e temperaturas vem se desenvolvendo intensamente nos últimos anos devido ao fato desses materiais, quando submetidos a tais condições extremas, adquire propriedades ainda mais interessantes. Nanotubos de carbono submetidos a tais condições podem sofrer uma transição de fase estrutural para determinada pressão e temperatura. SWCNTs arranjados em *bundles* possuem algumas peculiaridades em relação a mudança de fase [18–20].

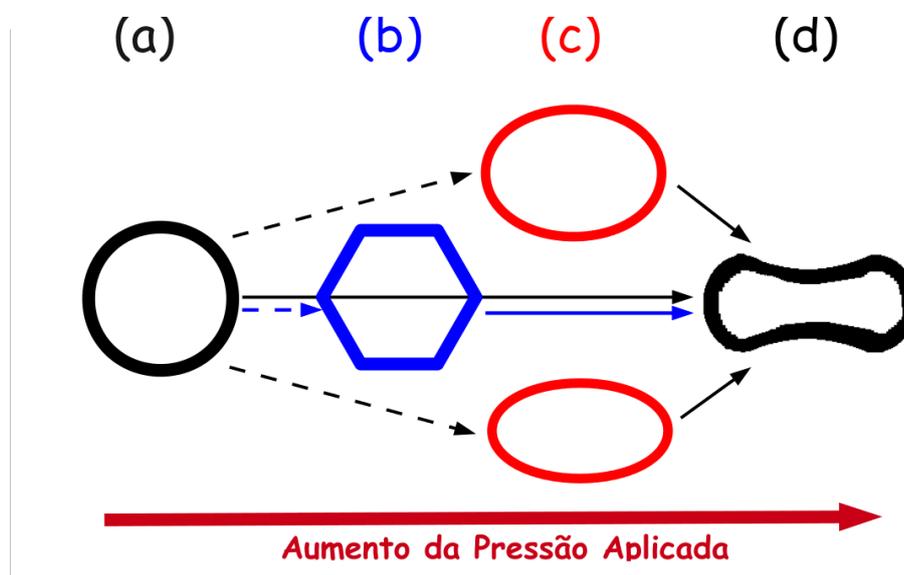


Figura 2.10: Seção transversal dos SWCNTs com o aumento da pressão aplicada. (a) Pressão ambiente permanecem na forma circular; (b) Estruturas SWCNTs em *bundles* com diâmetros maiores ficam em forma poligonal com aumento da pressão; (c) Para SWCNTs com pequenos diâmetros a seção transversal pode transitar para forma oval; (d) Com um grande aumento da pressão aplicada, os nanotubos tendem a colapsar em forma de amendoim (*peanut*). Figura adaptada da Ref. [11].

Na Figura 2.10 ilustramos como os nanotubos sob condições extremas de pressão pas-

sam por diversas mudanças de fase estrutural. Na pressão ambiente, os nanotubos tendem a permanecer de forma circular. Com o aumento da compressão, os tubos de diâmetros maiores no feixe tendem a ficarem de forma poligonal devido as interações de van der Waals entre os tubos adjacentes. Nanotubos com diâmetros menores tendem a experimentar uma ovalização. Com grande compressão, os tubos mudam de forma a ficarem colapsados na qual esta forma é chamada de *peanut* devido ao aspecto ao amendoim. A forte atração entre as paredes opostas dos tubos após o colapso, mudando a curvatura, se dá devido à atração de Van der Waals ser mais favorável energeticamente em altas pressões, pois com aumento deste parâmetro termodinâmico, ocorre maior aproximação entre as paredes opostas dos nanotubos [21, 22].

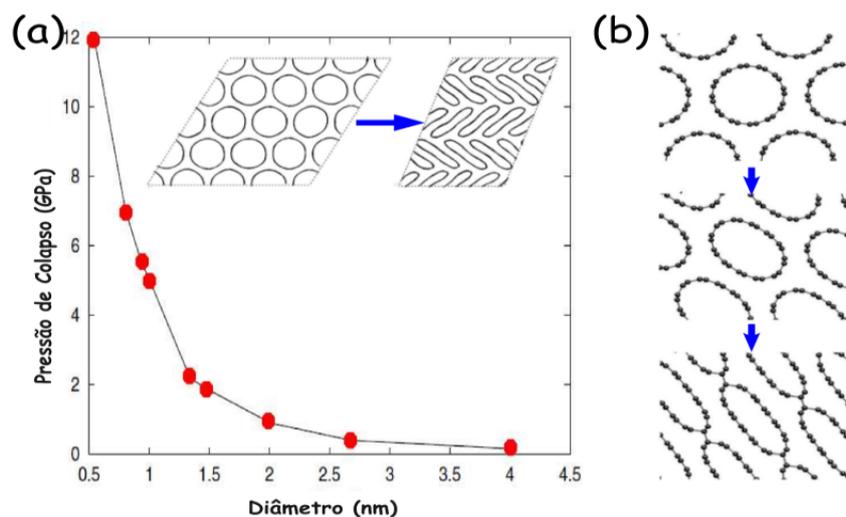


Figura 2.11: (a) Pressão de colapso dos nanotubos de carbono para diferentes diâmetros [23]. (b) Durante a ovalização e o colapso das estruturas, os tubos de pequeno diâmetro tendem a se ligarem mesmo sem aplicação de temperatura. Figura adaptada de [24].

Teoricamente, sabe-se que a pressão de colapso é dependente do diâmetro das estruturas, ou seja, quanto maior o diâmetro menor é a pressão de colapso, enquanto para diâmetros menores necessita-se uma maior pressão. Logo, podemos observar na Figura 2.11 (a), que a pressão de colapso cai com o inverso do diâmetro. No entanto, atualmente estima-se que a pressão de colapso dependa do inverso do cubo diâmetro d^{-3} [23, 25].

Os primeiros estudos através de simulação computacional da polimerização induzida entre *SWCNTs* deu-se a partir do trabalho de Braga *et al.*[8], que estudaram os fatores que influenciam uma polimerização de *SWCNTs* em feixes. Neste trabalho os autores mos-

traram resultados de simulações de Dinâmica Molecular usando potenciais semi-clássicos REBO e Lennard-Jones aplicados em *SWCNTs* em *bundles* com diâmetros pequenos e grandes (3 – 17)Å e encontraram que o aumento da pressão e temperatura geram um aumento nas polimerizações cruzadas entre os tubos. Eles também observaram que o diâmetro dos tubos influencia na formação dessas novas ligações, já que tubos de grande diâmetro precisam de valores de temperaturas maiores para polimerizar, enquanto que os pequenos diâmetros (cerca de 5 Å) polimerizam mesmo à temperatura ambiente (Figura 2.12). Um resultado interessante é que para taxas de compressão mais acentuadas, os tubos passam pelas mesmas transições de fase discutidas anteriormente. Inicia-se na forma convencional, passa para a forma colapsada, mas devido às altas temperaturas, passam para processo de polimerização e por fim, ocorre grafitização, na qual o número de polimerizações induzidas diminuem como mostra a Figura 2.13.

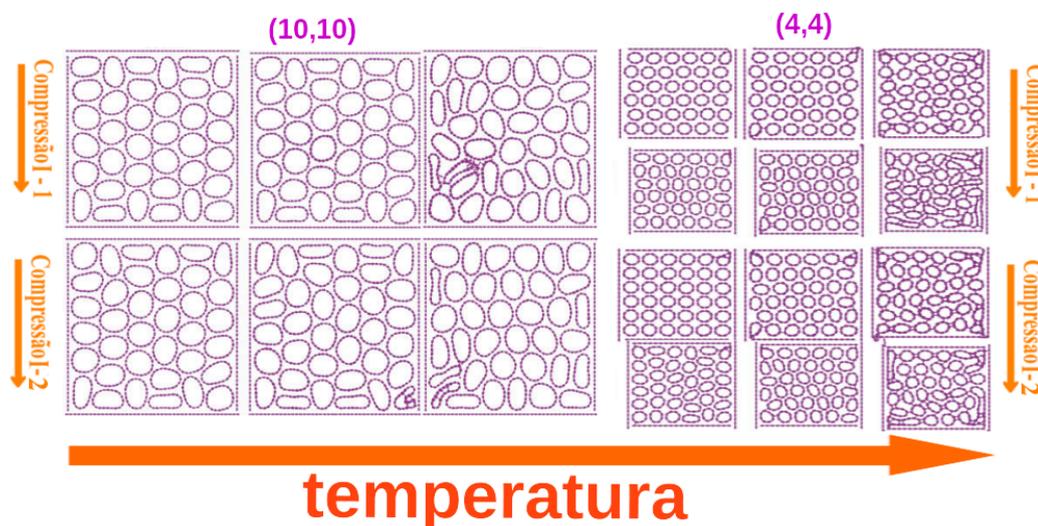


Figura 2.12: *SWCNTs armchair* (10,10) e (4,4) a duas diferentes taxas de compressão com o aumento de temperatura. Figura adaptada de [8].

Outro trabalho recente com *SWCNTs* com efeito da pressão e temperatura que discute o comportamento da mudança de fase dos tubos foi publicado por Colonna et al. [9]. Neste trabalho, os autores usaram simulações de Monte Carlo, para o estudo dos *SWCNTs* (5,5) e (10,10) em *bundles*, sob efeito de pressão (até 20 GPa) e temperatura (até 4000K). Foram usados potenciais reativos de interação (LCBOPII) que também descrevem interações covalentes e interações não-covalentes (van der Waals) entre os tubos. A Figura 2.14 mostra a evolução dos tubos em transformação estrutural com temperaturas de 1500K-3000K e pressão de 2GPa - 3GPa. Os gráficos mostram o aumento significativo de ligações sp^3 entre os tubos que está correlacionado com a redução abrupta do volume, mostrando que a ocorrência da grafitização é dado pela coalescência sucessiva entre os tubos. Neste

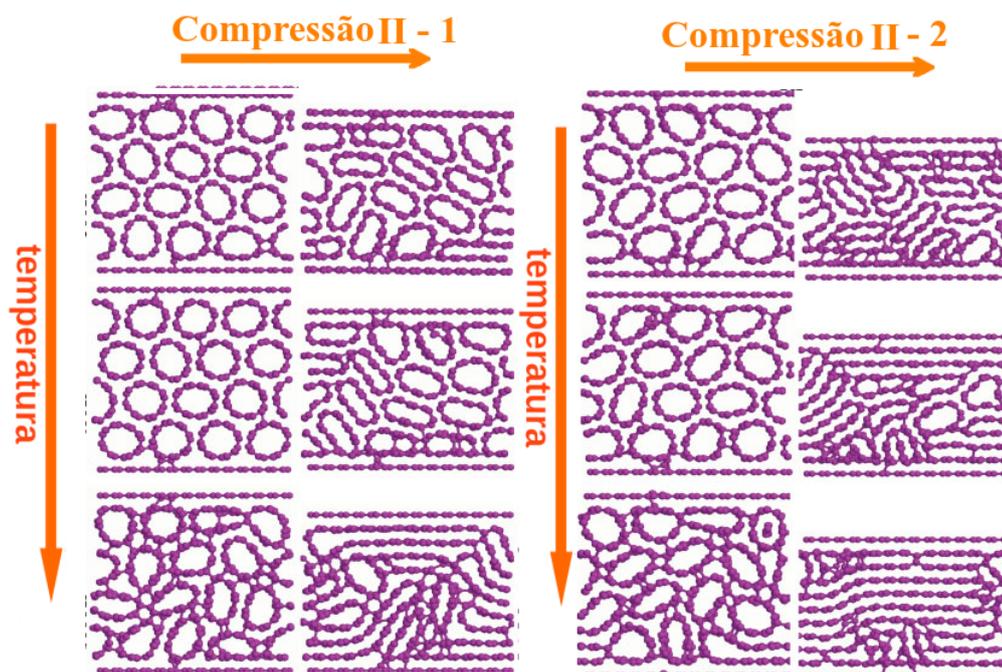


Figura 2.13: *SWCNTs* arranjados periodicamente experimentando duas taxas diferentes de compressão e aumento de temperatura. Adaptado do artigo[8].

trabalho, é sugerido que o processo de colapso dos tubos não é necessariamente um passo para o processo de grafitação. Entretanto, o significativo aumento da fração de carbono sp^3 a qual caracteriza a polimerização, é necessária para a grafitação.

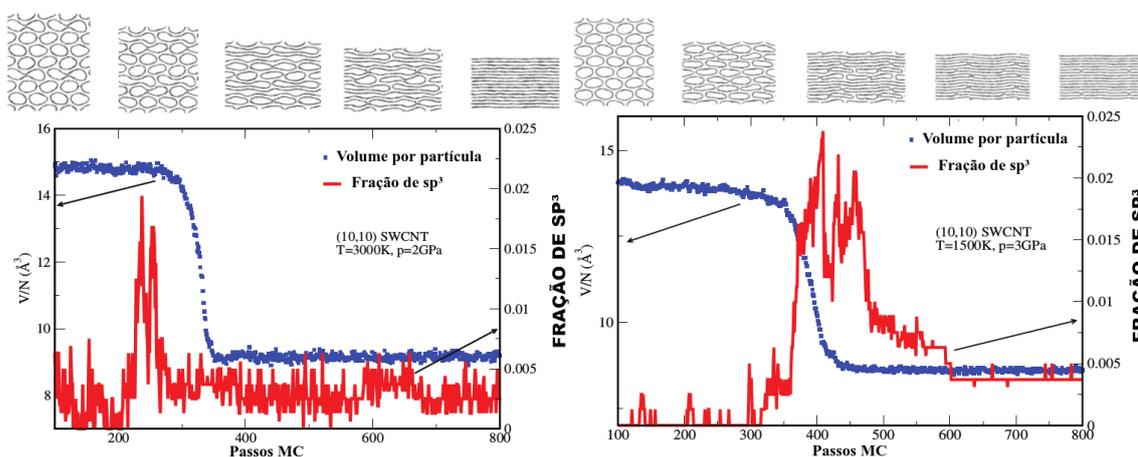


Figura 2.14: Hibridização sp^3 entre os tubos para diferentes pressões e temperatura. Observa-se também uma forte redução do volume médio por partícula. Adaptado do artigo[9].

Colonna *et. al* estudaram também a transição de fase estrutural para os tubos de diâmetros menores, com temperaturas de 1500K-3000K e pressão de 1.5GPa - 2GPa. A Figura 2.15 mostra a transição de fase das estruturas (5,5) e (10,10) para diferentes temperaturas e pressões, na qual observamos que o diâmetro dos tubos interfere direta-

mente na transição de fase. Nanotubos pequenos (5,5) não colapsam, mas coalescem e se transformam em grafite através de uma estrutura mista tubo-grafite. Os autores argumentam que os defeitos de interligação sp^3 que aparecem na coalescência podem atuar como catalisador do processo, facilitando a transformação em estruturas de diamante.

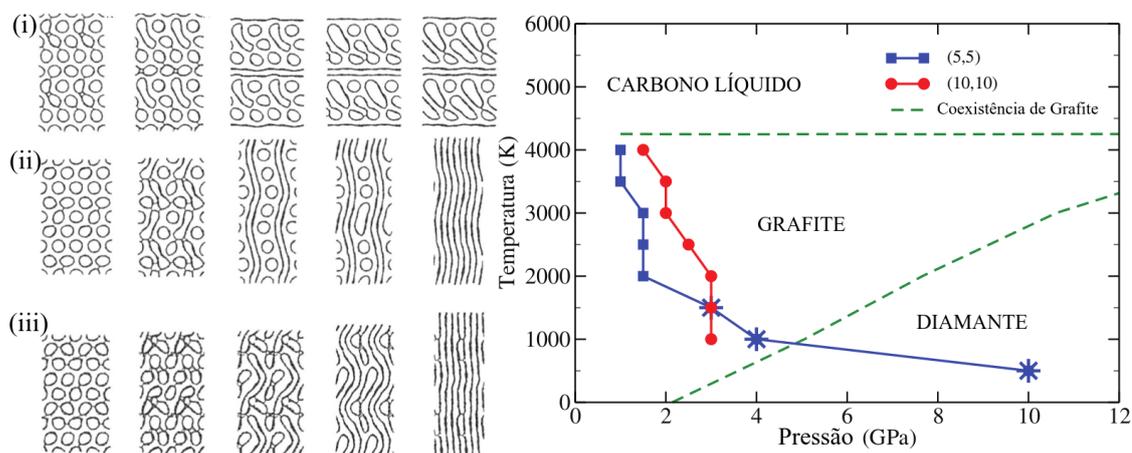


Figura 2.15: À esquerda, temos as transições de fase dos tubos (5-5), para o caso com temperatura de 1500K e pressão de 2 GPa (i). No segundo caso, com temperatura de 2000K e pressão de 1.5 GPa (ii). Para o terceiro caso, com temperatura de 3000K e pressão de 1.5 GPa (iii). À direita um diagrama de fase dos tubos para determinadas pressões e temperatura do tubos (5-5) e (10-10). Adaptado do artigo[9].

Outro trabalho recente relacionado com estruturas carbonosas, na qual os pesquisadores obtiveram uma série de materiais amorfos leves, ultralongos, duros, mas elásticos foi realizado por Meng Hu *et. al* [26]. Neste trabalho experimental, foram usadas técnicas de difração de raio-X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman. As taxas de compressão foram aplicadas através da técnica de célula de bigorna de diamante (2 GPa/hora) até a pressão requerida e a temperatura aumentavam a uma taxa de $100^{\circ}C/min$ até a temperatura máxima. Este trabalho mostrou que esses carbonos hibridizados produzidos possuem aplicações multifuncionais e propriedades excepcionais como baixo peso, alta resistência, dureza, elasticidade e propriedades eletrônicas sintonizáveis, devido à flexibilidade para formar misturas híbridas de carbono sp , sp^2 , e sp^3 [26].

Recentemente, Pimenta *et al.* [27] realizaram cálculos *ab initio* e simulações de dinâmica molecular para esclarecer a formação de um diamante bidimensional (diamondeno) que requer duas ou mais camadas de grafeno sujeitas à altas pressões. As estruturas de grafeno de camada dupla foram caracterizadas experimentalmente usando a técnica de espectroscopia Raman de alta pressão. Os autores mostraram que duas folhas de grafeno sob alta compressão criam ilhas de carbono sp^3 na qual nestes pontos, a simetria é semelhante ao diamante hexagonal. Estes materiais com essas propriedades possuem potencial

para vastas aplicações na spintrônica, computação quântica [28, 29], desenvolvimento de eletrodos para tecnologias eletroquímicas, substratos para engenharia, biossensores, entre outros [11].

Alguns autores entretanto não encontraram modificações significativas para *DWCNTs* em relação aos *SWCNTs* com ciclo de pressão abaixo de 35 GPa em temperatura ambiente [30], mas somente pequenas modificações estruturais reversíveis. Kawasaki *et al.* [31] também estudaram o comportamento dos *DWCNTs* para altas pressões (4,5-8,5)GPa, porém temperaturas amenas (27°C-600°C) também não encontraram mudanças significativas nas estruturas e concluíram que os *DWCNTs* possuem alta estabilidade comparados aos *SWCNTs* nas pressões e temperaturas estudadas. Apesar desses resultados negativos em relação a mudança estrutural dos *DWCNTs* citados na literatura, neste trabalho visaremos o estudo dessas nanoestruturas para altas pressões e temperaturas bem mais elevadas até o estado de amorfização dos tubos, quantizando toda a polimerização cruzada até sua fase amorfa, comparando assim, algumas mudanças estruturais na qual os *SWCNTs* foram submetidos nos trabalhos anteriores da literatura.

3 Metodologia

Realizamos simulações computacionais atômicas através de otimização energética estrutural e cálculos de Dinâmica Molecular (MD), ou seja, descrevemos as propriedades dinâmicas de um sistema com vários átomos em função do tempo, da temperatura e da pressão. Nestas simulações se faz necessário o uso de potenciais semi-clássicos (no caso os potenciais Lennard-Jones e potenciais REBO) que são importantes para a descrição das interações atômicas entre os átomos de carbono que compõem os nanotubos de carbono.

3.1 Modelagem Atômica

3.1.1 Potencial Reactive Empirical Bond - Order (REBO)

Estes potenciais foram originalmente elaborados a partir dos potenciais de Tersoff [32], os quais foram desenvolvidos na década de 80 para o estudo dos problemas envolvendo estruturas de carbono. Os potenciais REBO foram adaptados para muitos átomos, implementado por Donald W. Brenner na década seguinte [33]. Este potencial é muito utilizado para simulação de materiais compostos por átomos de carbono e hidrogênio, que dependam das interações dos átomos ligados e o número de átomos vizinhos.

Os potenciais REBO "*bond order bond energy*", proposto por Johnston [34], são potenciais que descrevem os caminhos de menor energia, durante uma reação química, que leva dos reagentes aos produtos, é aquele que conserva a ordem de ligação total. Descrevem também a quebra e a formação de ligações covalentes durante a simulação, chamados também de 2ª geração dos potenciais de Tersoff-Brenner. Sua formulação matemática possui termo atrativo e repulsivo e é descrito de acordo com a equação abaixo:

$$V^{REBO} = \sum_{i,j} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}V_A(r_{ij})] + \sum_{i,j,k} V_t(ijk) \quad (3.1)$$

O primeiro termo, $V_R(r_{ij})$ é o termo repulsivo e é descrito por:

$$V_R(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij})D_{ij}^{(e)}/(S_{ij} - 1)e^{-\sqrt{2S_{ij}\beta_{ij}}(r_{ij}-R_{ij}^{(e)})}, \quad (3.2)$$

onde r_{ij} é a distância entre dois átomos. Na equação 3.1, $-B_{ij}V_A(r_{ij})$ é o termo atrativo, onde B_{ij} é chamada ordem de ligação. Este termo, proposto por Linus Pauling [35], contém informações sobre o número de ligações existentes entre dois átomos, onde fornece uma medida da estabilidade da ligação existente. É responsável pelas mudanças eventuais do sistema durante a simulação, como as forças de atração entre as partículas que causam um desequilíbrio devido a mudança na posição dos átomos. A função $V_A(r_{ij})$ pode ser descrita de forma semelhante:

$$V_A(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij})D_{ij}^{(e)}S_{ij}/(S_{ij} - 1)e^{-\sqrt{2S_{ij}\beta_{ij}}(r_{ij}-R_{ij}^{(e)})}. \quad (3.3)$$

A função $f_{ij}(r_{ij})$ é uma função de corte que restringe o par de potencial aos vizinhos mais próximos. Os termos em pares V_R e V_A são generalizados em termos do potencial de Morse, ou seja, para $S_{ij} = 2$ os pares dos termos se reduzem ao tradicional potencial de Morse. Além disso, os parâmetros $D_{ij}^{(e)}$, $R_{ij}^{(e)}$ e β_{ij} são iguais aos parâmetros usuais de Morse e independentes de S_{ij} [33].

Já o termo $V_t(ijk)$ é referente a energia devido à torção de planos de átomos de carbono em torno de uma ligação [36, 37] e é descrito de forma geral por;

$$V_t(ijk) = V_A(|r_{ij}|)A_{ij}(N_i^{(t)}, N_j^{(t)}, N_{ij}^{conj}) \sum_{kl} \sin^2(\theta_{ijkl})f_{ik}f_{jl} \quad (3.4)$$

Onde θ_{ijkl} é o ângulo entre plano de três átomos ijk e o plano ijl , a soma estende-se para $k \neq ij$, $l \neq ij$, e precisa-se que o módulo dos valores da função seno seja maior que 0,1. Os parâmetros $N_i^{(t)}$ e $N_j^{(t)}$ são valores que determinam se o vínculo entre dois átomos vizinhos em uma ligação faz parte de um sistema conjugado. Já N_{ij}^{conj} são valores para ligação entre os átomos de carbono i e j . Os detalhes acerca dos parâmetros usados neste trabalho são encontrados na literatura [33].

3.1.2 Potencial Lennard-Jones

Este potencial foi proposto em 1924 por John Lennard-Jones [38] para descrever sistemas gasosos não-ideais e possui características tanto atrativa como repulsiva. É um potencial de longo alcance usado para descrever interações não-covalentes entre átomos

de carbono, é definido de forma geral de acordo com a equação:

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.5)$$

onde o termo $4\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12}$ tem característica repulsiva (repulsão internuclear) e o segundo termo $-4\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6$ tem uma característica atrativa (força de van der Waals). A constante σ_{ij} tem uma dimensão de comprimento e ε_{ij} é a profundidade do poço de potencial. No apêndice A podemos encontrar um modelo simples para entender a origem microscópica do termo atrativo de van der Waals.

A partir deste potencial, podemos afirmar que existe uma força de interação atrativa entre os átomos de origem eletrostática relacionada ao dipolo formado pela nuvem eletrônica e o núcleo atômico, e que é inversamente proporcional a r_{ij}^6 , onde r_{ij} é a distância entre os dipolos. Esta interação é conhecida como interação de van der Waals e é responsável por boa parte da estabilidade dos cristais[39]. A partir da aproximação excessiva dos átomos, surge uma nova força entre eles de característica repulsiva. Este fato ocorre devido a dois fatores: a própria repulsão eletrostática, devido as cargas nucleares possuírem o mesmo sinal e à repulsão devido ao princípio de exclusão de Pauli, pela não aceitação de vários elétrons em um mesmo orbital. Com a aproximação dos átomos, as nuvens eletrônicas vão se sobrepondo, logo alguns elétrons são transferidos para estados de maior energia que não são ocupados, proporcionando uma maior energia ao átomo, aumentando assim a força repulsiva nas interações atômicas. Esta energia potencial é ajustada empiricamente, de acordo com a equação abaixo [38].

$$V(r) = \frac{Cte}{r^{12}}. \quad (3.6)$$

A escolha de expoente r^{12} também é justificada muitas vezes pela fácil implementação computacional a partir do expoente r^6 da atração de van der Waals. O gráfico abaixo mostra o comportamento deste potencial com a distância entre os átomos.

É importante mencionar aqui algumas características fundamentais para o funcionamento deste potencial na interações atômicas não-covalentes. Este potencial é definido como zero para $r_{ij} > 2,5\sigma_{ij}$ que é o raio de corte para “truncar” o potencial. Também é zerado para $r_{ij} < 2.0\text{Å}$ onde não atua nas interações entre os átomos de carbono próximos, pois para distâncias menores que 2.0Å a interação entre os átomos é governada unicamente

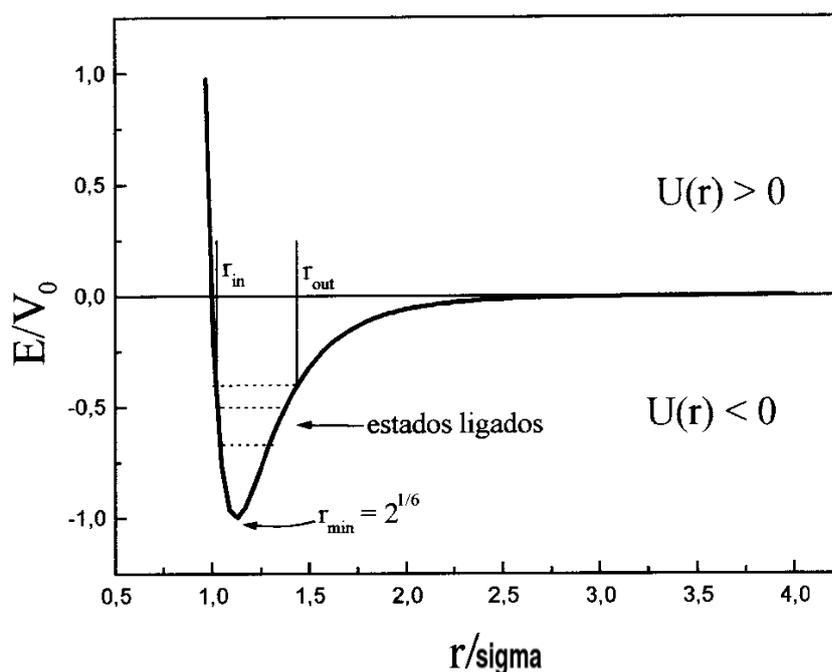


Figura 3.16: Interação eletrostática entre dois átomos, na qual o movimento eletrônico no átomo gera um momento de dipolo \vec{p}_1 , produz um campo elétrico em todo o espaço, induzindo um momento de dipolo \vec{p}_2 . A interação entre os dois momentos de dipolo dá origem a uma força atrativa entre os átomos. Figura adaptada de [38].

pelos potenciais REBO.

3.2 Dinâmica Molecular (MD)

Uma simulação de MD fornece resultados a partir da solução numérica de um sistema com muitos átomos, onde este resultado é calculado a partir das equações clássicas de movimento:

$$F_i(t) = m_i a_i(t), \quad (3.7)$$

onde $F_i(t)$ pode ser determinado no tempo t para cada configuração atômica da estrutura a partir da equação:

$$F_i(t) = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \approx -\frac{\delta U}{\delta r_i} \quad (3.8)$$

onde U é o campo de força usado, que no nosso caso é a soma dos potenciais de interação entre os átomos, desde os átomos ligados (potencial REBO) e átomos não-

ligados (Potencial de Lennard-Jones) [37]. De forma geral, o campo de força $V^{REBO} + LJ$ neste trabalho é definido pela equação:

$$V^{REBO} + LJ = \sum_{i,j} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}V_A(r_{ij})] + \sum_{i,j,k} V_t(ijk) + \sum_{i,j} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (3.9)$$

3.2.1 Definindo as equações de movimento

Como vimos na subseção anterior, os potenciais podem ser agrupados para se tornar um só potencial chamado de campo de força $V^{REBO} + LJ$. A partir do campo de força podemos encontrar a força que atua sobre as partículas a partir da equação (3.8). Em seguida, podemos encontrar a aceleração $a(t)$ das partículas usando a equação (3.7), por um método de integração escolhido. Podemos também definir a velocidade $v(t)$ e, por fim, a posição $r(t)$ das partículas com mais uma integração em relação ao tempo. Com todos esses parâmetros, podemos determinar a energia potencial e cinética, temperatura e logo, a energia total do sistema e sua evolução com o tempo [37].

Existem vários métodos de simulação numérica que podem descrever e estudar sistemas atômicos os representado por partículas. O modelo mais simples é o algoritmo de Verlet, que é responsável pela obtenção da posição em um passo de tempo à frente $r(t + dt)$ a partir dos parâmetros $a(t)$, $v(t)$, $r(t)$ encontrados no tempo t e da posição de passo anterior $r(t - dt)$. Também pode descrever a velocidade, mas esta possui uma propagação de erro maior que a posição. A variável dt aqui é definida como o passo de tempo de uma simulação MD. Neste trabalho, usamos o método das diferenças finitas através da formulação conhecida por algoritmo predictor-corrector, pois este algoritmo melhor descreve as posições atômicas devido possuir posições previstas e, em seguida, poder encontrar as posições corretas. Este algoritmo descreve a trajetória das partículas em um tempo posterior de posições e velocidades iniciais e será discutido a seguir [40].

3.2.2 Algoritmo Predictor-Corrector

Podemos a partir deste algoritmo numérico obter a posição e suas derivadas temporais em um passo de tempo à frente $r(t + dt)$, $v(t + dt)$, $a(t + dt)$, $b(t + dt)$ ou mesmo a um passo anterior $r(t - dt)$, $v(t - dt)$, $a(t - dt)$, $b(t - dt)$. Podemos notar que existe uma variável arbitrária dt , esta variável é o intervalo de tempo entre dois passos.

Obtemos pela expansão de Taylor da posição em relação ao tempo a um passo futuro:

$$r(t + dt) = r(t) + v(t)dt + \frac{a(t)}{2}dt^2 + \frac{b(t)}{3!}dt^3 + \mathcal{O}(dt^4). \quad (3.10)$$

Analogamente, para os outros parâmetros

$$v(t + dt) = v(t) + a(t)dt + \frac{b(t)}{2}dt^2 + \mathcal{O}(dt^3), \quad (3.11)$$

$$a(t + dt) = a(t) + b(t)dt + \mathcal{O}(dt^2), \quad (3.12)$$

$$b(t + dt) = b(t) + \mathcal{O}(dt), \quad (3.13)$$

onde a função $b(t)$ refere-se a terceira derivada da posição $r(t)$.

Como somente esses resultados não nos dariam uma boa aproximação, podemos calcular, a posição prevista $r(t + dt)$, e então a força no tempo $(t + dt)$ posterior (pois as forças são dependentes somente das posições dos átomos). Consequentemente, calculamos a aceleração correta $a_c(t + dt)$ para todos os átomos.

Assim, podemos estimar o tamanho do erro nas variáveis dinâmicas calculando a diferença entre as acelerações obtidas;

$$\Delta a(t + dt) = a_c(t + dt) - a(t + dt) \quad (3.14)$$

Logo, somando os passos previstos com o tamanho do erro, podemos determinar resultados corretos, dado por;

$$r_c(t + dt) = r(t + dt) + c_0 \Delta a(t + dt) \quad (3.15)$$

Analogamente para as outras variáveis

$$v_c(t + dt) = v(t + dt) + c_1 \Delta a(t + dt), \quad (3.16)$$

$$a_c(t + dt) = a(t + dt) + c_2 \Delta a(t + dt), \quad (3.17)$$

$$b_c(t + dt) = b(t + dt) + c_3 \Delta a(t + dt). \quad (3.18)$$

Nesta construção, estes são as melhores aproximações para os verdadeiros parâmetros \mathbf{r} , \mathbf{v} , \mathbf{a} e \mathbf{b} . Os valores otimizados dos coeficientes $c_0 = 1/6$, $c_1 = 5/6$, $c_2 = 1$ e $c_3 = 1/3$ são bem conhecidos na literatura e são os que melhoram o resultado em longas simulações computacionais [40].

Após a obtenção correta destes parâmetros, podemos determinar todas as variáveis termodinâmicas desejadas, depois retornando para um próximo passo de tempo e realizando os mesmos procedimentos até o tempo final de equilíbrio do sistema.

3.2.3 Termostato de Berendsen

A ideia do termostato é um procedimento no qual podemos controlar a temperatura de um sistema durante a simulação computacional através do acoplamento de um banho externo a temperatura T_0 constante, com pressão ou com constantes de tempo ajustáveis para o acoplamento. Assim, a cada passo de tempo dt , as velocidades atômicas podem ser multiplicadas por um coeficiente λ ajustando assim para cada passo de simulação a temperatura instantânea $T(t)$ retorne para T_0 . Desta forma, a energia cinética do sistema é ajustada para a temperatura desejada. A partir da definição atomística de temperatura, temos:

$$\frac{3}{2}Nk_bT(t) = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i v_i^2, \quad (3.19)$$

onde N é o número de átomos e k_b é a constante de Boltzmann. Podemos, portanto, observar que a temperatura depende do valor absoluto dada velocidade dos átomos. Nesse caso, a velocidade é reescalada para cada passo de tempo, usando:

$$v(t + dt) = \lambda v(t). \quad (3.20)$$

Através deste reescalamento, o ajuste da temperatura para cada passo de simulação foi proposto por Berendsen como:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{dt}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right)}, \quad (3.21)$$

Onde τ é uma constante temporal de acoplamento de temperatura aplicada T_0 a cada passo de tempo dt , e $T(t)$ é a temperatura no tempo t calculada pela equação 3.19 [41].

3.3 Detalhes da simulação

Nesta seção, mostraremos todas as informações para a realização de MD deste trabalho. O código fonte usado no trabalho foi desenvolvido por D. Brenner (Brenner's code) disponível gratuitamente on-line. [42]

É preciso considerar algumas condições iniciais para a realização da simulação. Como estamos interessados em promover polimerização a nível atômico, é preciso que coloquemos os nanotubos dispostos com uma boa proximidade em relação ao outro. Devemos também garantir a estabilidade energética inicial da estrutura a fim de evitar grandes deformações iniciais, conforme mostrado na Figura 3.17. Aplicamos também condições periódicas de contorno, estas responsáveis pela garantia da cristalinidade do feixe (*bundles*) dos nanotubos. Assim, para cada átomo que “sai” da caixa, sua imagem periódica entra do outro lado, com a mesma velocidade que saiu [37].

Para este trabalho geramos uma caixa de simulação ortogonal. Nesta caixa se encontram Nanotubos de Carbono de Parede Dupla - DWCNTs em *bundles* do tipo *armchair* (5,5)@(10,10) com diâmetros de 6,78 Å e 13,57 Å respectivamente e um total de 2160 átomos de Carbono com 9 células unitárias na direção z. Realizamos também cálculos com *DWNTs* tipo *zigzag* (9,0)@(17,0) com diâmetros de 7,05 Å e 13,32 Å respectivamente e um total de 2080 átomos de Carbono com 5 células unitárias na direção z. A escolha destas quiralidades deve-se ao objetivo de retirar uma forte dependência do diâmetro dos nossos resultados. O programa de visualização das estruturas utilizado foi o Chemcraft [43].

Para o cálculo da pressão aplicada, foi realizado um “script” de otimização energética de estrutura tendo por base os potenciais de Tersoff-Brenner (Brenner's Code). Esse script minimiza a energia da estrutura após a controlada variação do volume. Variamos o volume em uma redução de $\Delta V/V_0 = -0,05\%$, onde V_0 é o volume para pressão 0.0GPa para cada um dos sistemas estudados. Para cada volume, variamos os parâmetros a_x e a_y , mas com a_z constante, e minimizamos a energia para colher a estrutura com menor energia possível. Para cada energia mínima associada a um volume, podemos obter a pressão pela seguinte equação termodinâmica $p = -dU/dV$ desde que a variação do volume seja pequena. Assim, precisamos calcular a entalpia do sistema $H = U + pV$ para cada fase

estudada a fim de determinar possíveis transições de fase. Após construirmos uma curva de E versus V , calculamos as derivadas da curva em pontos diferentes, obtendo assim, cada pressão correspondente. A Figura 3.17 mostra também a definição dos valores dos parâmetros na qual irão variar afim de obter assim uma entalpia mínima possível.

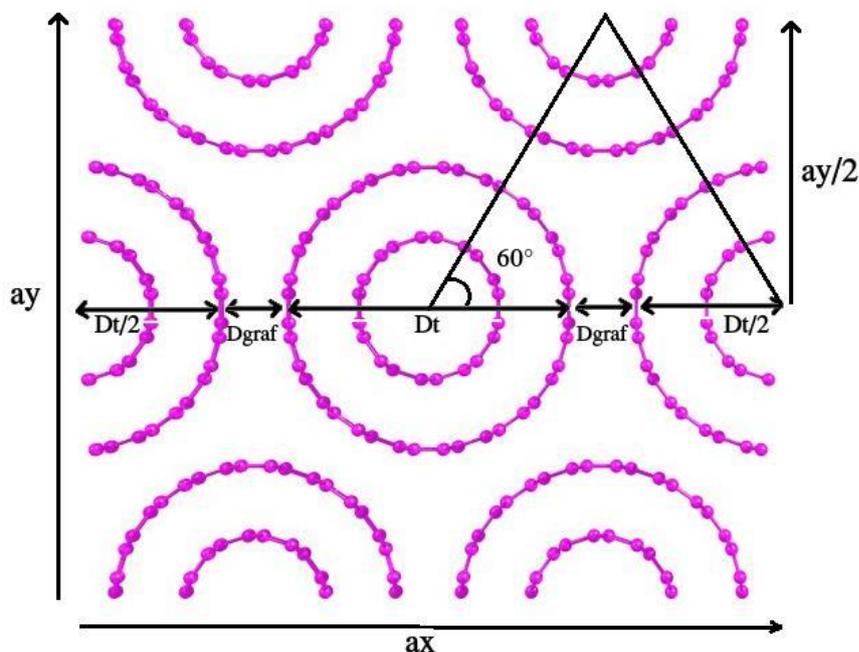


Figura 3.17: Parâmetros de rede da caixa de simulação de um feixe *DWCNTs* para cálculo da energia devido a variação dos parâmetros a_x e a_y , com a_z constante. Aqui, D_{graf} é a distância entre as paredes dos tubos externos e D_t é o diâmetro do tubo.

Usamos neste trabalho uma rampa de aquecimento, banho térmico e resfriamento dos feixes de nanotubos de carbono. O passo de tempo dt usado neste trabalho foi de 0,5 fs. A pressão aplicada nos tubos foi variada suavemente de 0 GPa até 10 GPa. A temperatura do sistema foi aumentada com temperaturas distintas de 600 K até 4800 K. Usamos para as simulações uma velocidade de aquecimento padrão (0.01 K/fs) e resfriamento (-0.01 K/fs). Consideramos um banho térmico padrão (40 ps) para as estruturas.

As estruturas foram colhidas do processo de minimização de entalpia descrito anteriormente em intervalos de 1GPa, onde iniciamos à pressão nula até a pressão de 10 GPa. Para cada configuração extraída em intervalos de pressão definidos, variamos a temperatura do banho térmico na qual o sistema foi submetido em intervalos de 300K, na qual a primeira temperatura inicia-se com 600K até a temperatura de 4800K. A partir da realização desta rampa de aquecimento, foram coletados vários dados a respeito das polimerizações. A Figura 3.18 mostra os detalhes desta trajetória da simulação:

A partir de uma pressão específica, a simulação inicia-se no ponto (1), à temperatura

Rampa de Aquecimento e Resfriamento

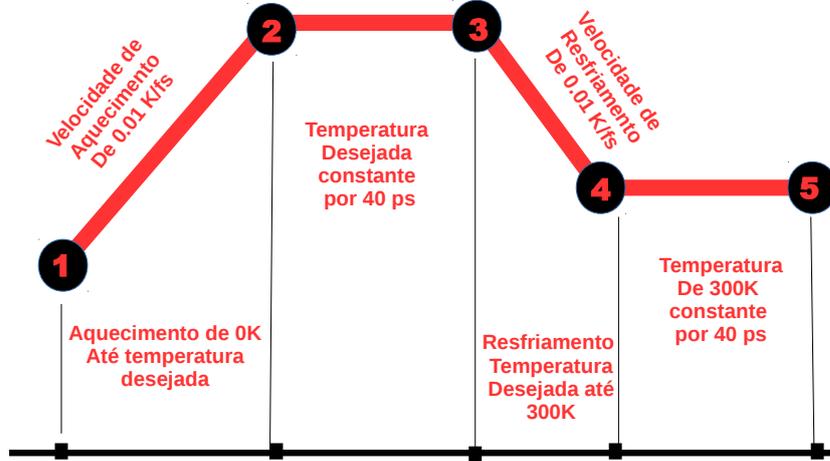


Figura 3.18: Rampa de aquecimento e resfriamento aplicada para a obtenção de polimerizações cruzadas entre os tubos.

de 0K. A partir deste ponto, a temperatura tende-se a subir até ponto (2) com uma velocidade de aquecimento de $V_a = 0,01$ K/fs. A partir desta velocidade, do passo de tempo $dt = 0,5$ fs e da temperatura de banho térmico desejada T_d , podemos encontrar o tempo total de simulação t_s na subida pela seguinte equação:

$$t_s = \frac{T_d}{0,5V_a} = \frac{T_d}{0,005} \quad (3.22)$$

Do ponto (2) ao ponto (3) segue com T_d constante por 40ps (banho térmico). Do ponto (3) ao (4), a temperatura tende-se a descer até temperatura ambiente, 300 K, com a mesma velocidade de subida e com o tempo total de simulação descrita por:

$$t_s = \frac{T_d - 300K}{0,5V_a} = \frac{T_d - 300}{0,005} \quad (3.23)$$

Do ponto (4) ao ponto (5), repete-se o mesmo caso do ponto (2) ao (3), ou seja, uma termalização do sistema à temperatura ambiente por 40ps. Essa termalização é importante para verificação da estabilidade das estruturas polimerizadas formadas. Por fim, repete todo o processo para uma nova pressão e temperatura de banho térmico T_d escolhidas.

3.3.1 Mensura das polimerizações cruzadas

Usamos neste trabalho uma rotina numérica que calcula as novas ligações que surgem com o aquecimento das estruturas. Esse código se baseia na organização numérica dos tubos como mostra a Figura 3.19 (a). Nesta imagem, vemos nanotubos de carbono numerados, onde tal numeração ajuda a identificar e contabilizar as ligações que surgem entre eles. A Figura 3.19 (b) mostra uma matriz que organiza pares de tubos de acordo com a numeração da figura 3.19 (a). Nesta matriz, existem regiões específicas, na qual cada uma tem uma cor predominante, para cada tipo de nova ligação formada entre os tubos de carbono.

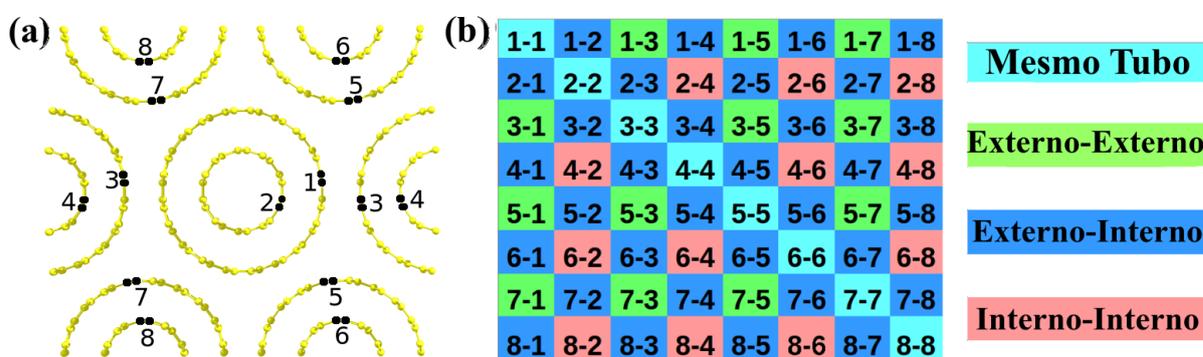


Figura 3.19: (a) Estrutura inicial em 0.0GPa do *DWCNTs* (5,5)@(10,10) e numeração dos tubos na caixa de simulação. (b) Matriz organizacional para identificar as ligações entre os *DWCNTs*.

A lógica da rotina numérica se baseia na comparação entre pares de ligação de uma estrutura inicial sem passar pela rampa de simulação com a estrutura final após passar pela rampa de simulação. Essa comparação é feita a partir das distâncias entre dois átomos de carbono, na qual as ligações iniciais se encontram a uma distância menor que 1.5Å. Acima desta distância, até distância de 1.78Å, poderão aparecer novas ligações nas estruturas na qual contabilizamos. Essas novas ligações que surgem na qual não continham na estrutura inicial são organizadas de acordo com o tipo de ligação que se dá nos pares dos tubos conectados. A diagonal da matriz da Figura 3.19 (b), mensura as novas ligações que surgem no próprio tubo, que caracterizamos como defeitos. Os pares de tubos na cor azul mensuram as novas ligações entre diferentes tubos externos e tubos internos. As células com a cor verde mensuram as novas ligações entre os tubos externos e por fim as de cores vermelhas estão relacionadas com as novas ligações dos pares de diferentes tubos internos. Na mesma rotina numérica, um átomo de carbono que apresenta X ligações é caracterizado como átomo com cruzamento sp^{X-1} com $X = 1, 2, 3, 4, 5$. Majoritariamente encontramos átomos com 3 e 4 outros átomos ligados. Estes átomos são identificados como

átomos sp^2 e sp^3 respectivamente. Entretanto, também se observa átomos com apenas 1 ou 2 (sp) ligações e átomos com até 5 (sp^4) ligações durante agitação térmica.

Com base nesta organização, construímos um protocolo para contabilidade das novas ligações que surgem, criando assim um arquivo de saída com todas as medidas das novas ligações obtidas e elaboramos gráficos para a discussão com o uso do *Grace* [44] e *Qtplot* [45].

4 Resultados

Os resultados obtidos serão mostrados em quatro partes para melhor entendimento e discussão. Neste trabalho foram realizados simulações computacionais usando *DWCNTs* em feixe sob efeito da pressão e temperatura. Aumentamos controladamente a pressão, variamos a temperatura suavemente e coletamos informações das estruturas após um banho térmico com variações de 300K em cada ponto coletado. O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento das ligações entre os nanotubos de carbono (entre os nanotubos que compõem um *DWCNT* e entre os *DWCNTs* que compõem o feixe) com a variação destes parâmetros termodinâmicos. Logo, este capítulo será dividido em (1) Mudança estrutural dos *DWCNTs* submetidos a altas pressões, (2) Mudança estrutural dos *DWCNTs* submetidos a altas temperaturas, (3) Mensura e comportamento das polimerizações cruzadas entre os *DWCNTs*, (4) Transição de fase Polimerização - Grafitação.

4.1 Mudança estrutural dos *DWCNTs* submetidos a altas pressões

Nesta seção analisaremos os feixes de *DWCNTs* submetidos à aplicação exclusiva da pressão. Conforme discutido na metodologia, as estruturas foram obtidas através da minimização da entalpia com a redução gradual da caixa de simulação dos *bundles*, na qual construímos uma curva energia interna versus volume para a obtenção da pressão aplicada nos *DWCNTs*. Logo, sabendo que com aumento da pressão nos nanotubos, estes podem alterar significadamente suas estruturas, construímos um painel que mostra visualmente os efeitos da pressão nos *DWCNTs* para os nanotubos do tipo *armchair* e *zigzag* com diâmetros semelhantes.

A Figura 4.20 mostra as estruturas otimizadas para as pressões no intervalo de 0GPa - 10GPa para os nanotubos *armchair* e *zigzag*, onde verifica-se que os nanotubos tendem a alterar sua estrutura drasticamente com aumento da pressão aplicada. Podemos observar na Figura que as estruturas em pressão nula (0GPa) tem uma forma circular tanto para

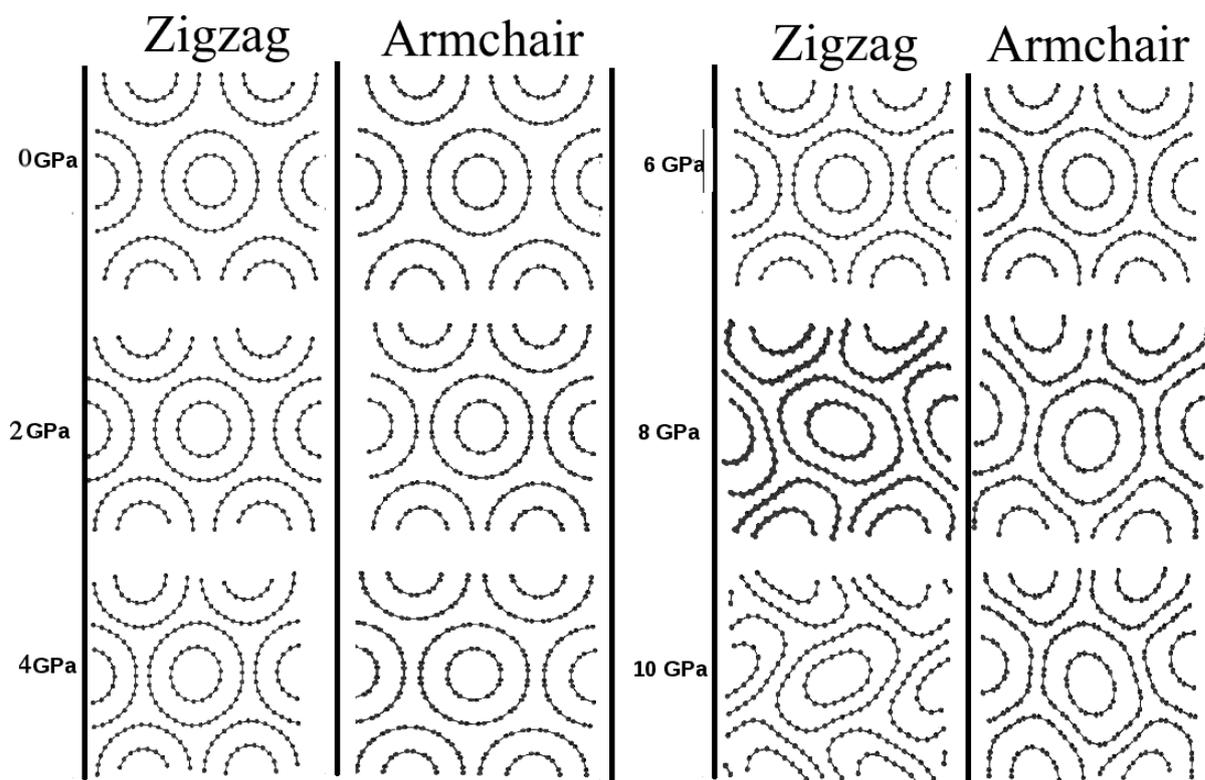


Figura 4.20: Estruturas iniciais para as pressões antes do processo de passagem pela rampa de aquecimento dos nanotubos do tipo *armchair* $(10, 10)@(5, 5)$ e *zigzag* $(17, 0)@(9, 0)$.

os nanotubos externos como internos. Com o aumento da pressão entre 2GPa e 6GPa, os nanotubos externos tendem a se aproximarem bastante, enquanto os nanotubos internos mantêm forma estrutural circular devido a uma blindagem mecânica feita pelas paredes dos nanotubos externos. Este efeito tem sido observado frequentemente na literatura tanto computacionalmente como experimentalmente [46–48]. Também é notável uma mudança para a forma poligonal nos nanotubos externos principalmente para os nanotubos do tipo *zigzag*. Tal efeito também tem sido sugerido na literatura [49]. Para as pressões entre 6GPa e 8GPa, podemos observar nos nanotubos *zigzag* que há uma forma poligonal-colapsada dos nanotubos externos e um processo de ovalização para os nanotubos internos. Para os nanotubos *armchair*, vemos também uma forma hexagonal dos nanotubos externos e os nanotubos internos ovalizados. Para pressões acima de 8GPa, os nanotubos externos *zigzag* tendem ao colapso, na qual ocorre o achatamento do tubo, mesmo que as interações com as paredes dos nanotubos internos ovalizados impeçam completamente o colapso das estruturas externas. Os nanotubos externos *armchair* tendem a forma poligonal-colapsada e os nanotubos internos tendem para a forma mais ovalizada.

A Figura 4.21 mostra a pressão aplicada das estruturas com a variação do volume. Podemos observar na Figura 4.21 (a) que na pressão entre (0GPa e 2GPa há uma queda

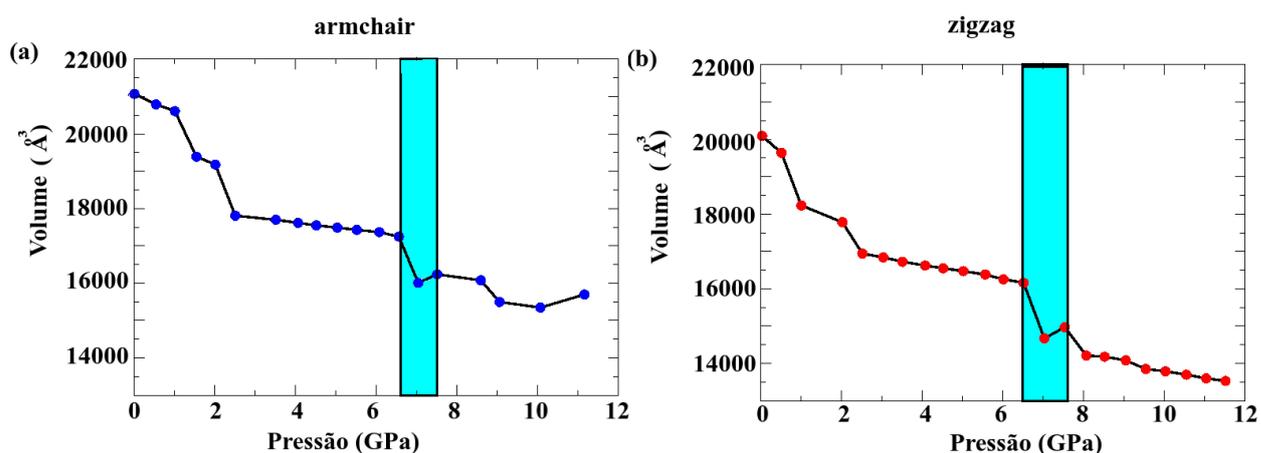


Figura 4.21: Volume em função da pressão para os nanotubos do tipo a) *armchair* e b) *zigzag*.

rápida do volume que pode ser explicado pelo fato de que, com a aplicação de pressão, os nanotubos externos tendem a se aproximar bastante um dos outros. Com pressão entre 3GPa e 6GPa, há uma queda muito pequena do volume devido que, a estrutura esteja em uma forma mecanicamente estável. Em torno de 7GPa há uma nova queda abrupta do volume que pode ser explicado por uma instabilidade energética da estrutura tendendo para a forma colapsada. Com pressões maiores (até 10 GPa) temos uma pequena queda do volume devido a baixa compressibilidade das estruturas colapsadas. Na Figura 4.21 b), observamos que a curva para o *zigzag* é semelhante a curva obtida para o *armchair* exceto na variação de volume no colapso, que é mais acentuada para o *zigzag*.

De uma forma geral, podemos resumir o processo de aumento da pressão nos *DWCNTs* estudados através das seguintes mudanças: Para os nanotubos externos, passagem da forma circular para forma poligonal, em seguida, passagem para forma poligonal-colapsada, na qual a estrutura se encontra de forma hexagonal e também de forma achatada. Para os nanotubos internos, passagem da forma circular para ovalizada.

4.2 Mudança estrutural dos *DWCNTs* submetidos a altas temperaturas

Nesta seção, iremos discutir de forma qualitativa, algumas mudanças estruturais dos *DWCNTs* sob efeito também da temperatura, com as estruturas coletadas do procedimento anterior, após passarem pela rampa de temperatura.

A Figura 4.22 mostra os *DWCNTs* em 0.0GPa que passam por mudanças estruturais

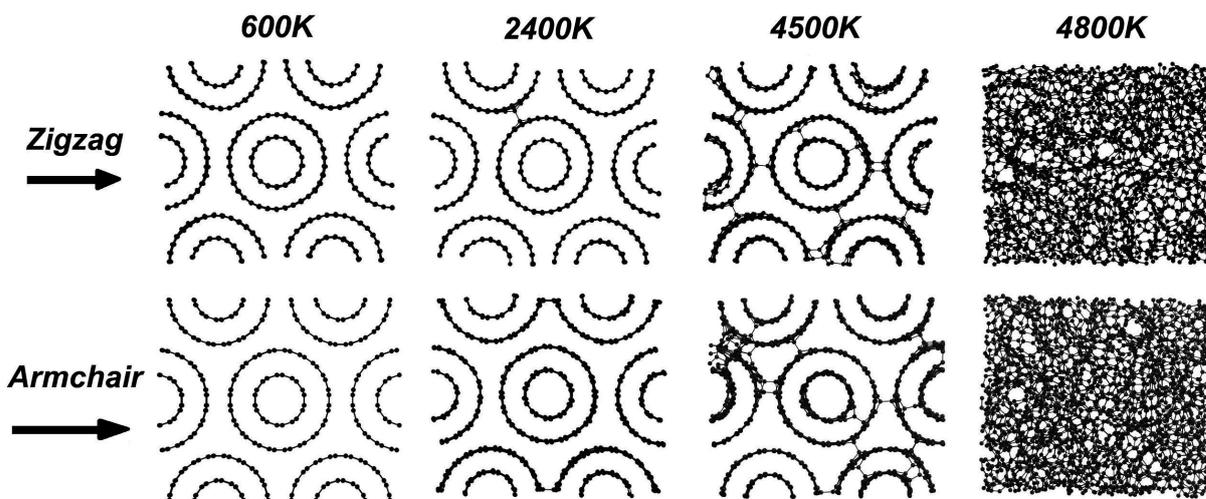


Figura 4.22: *DWCNTs* a pressão 0.0GPa, após passagem pela rampa de temperatura com temperaturas de banho térmico em 600K, 2400K, 4500K e 4800K.

com o aumento da temperatura. Observamos que os *DWCNTs* passam de uma forma estrutural circular para uma forma polimerizada, na qual ocorre ligações cruzadas entre os nanotubos, e, nestas ligações, os átomos de carbono da superfície passam por mudanças de configuração sp^2 para configuração sp^3 até uma temperatura de 4500K. Estas polimerizações se iniciam entre os nanotubos externos e, com maiores temperaturas, entre os nanotubos externos e nanotubos internos. Por fim, para uma temperatura muito grande (acima de 4500K), observamos que os nanotubos tendem à amorfização, ou seja, deixam de possuir o caráter tubular, passando para um estado na qual os átomos ficam desordenados.

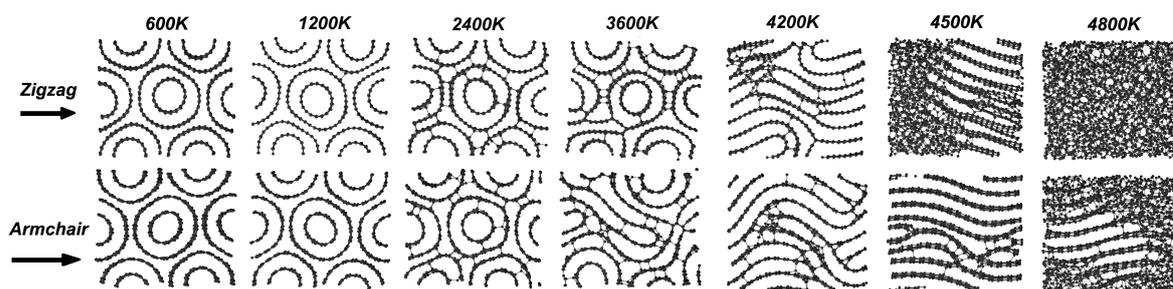


Figura 4.23: *DWCNTs* a pressão 6GPa, após passagem pela rampa de temperatura com temperaturas de banho térmico em 600K, 1200K, 2400K, 3600K, 4200K, 4500K e 4800K.

A Figura 4.23 mostra os *DWCNTs* após passarem pela rampa de temperatura a uma pressão de 6GPa. Inicialmente, antes da rampa de temperatura, os nanotubos externos tem a forma poligonizada e, após passarem pela rampa de temperatura, os *DWCNTs* se polimerizam, onde ocorrem ligações entre os nanotubos externos e nano-

tubos externo-interno para temperaturas abaixo de 3600K. A partir da temperatura de 3600K, os *DWCNTs* passam da forma polimerizada para um processo de grafitação que não ocorria para os nanotubos sem a aplicação de pressão (0GPa). Este processo de grafitação é mediado por um processo de coalescência entre os nanotubos externos. Por fim, para maiores temperaturas (4800K), passam da grafitação para a amorfização. Todas estas análises citadas acima, valem igualmente para os dois tipos de nanotubos *armchair* e *zigzag* estudados.

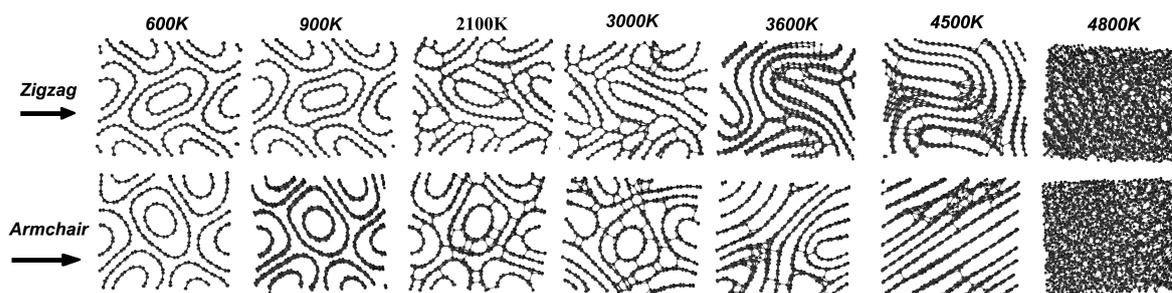


Figura 4.24: *DWCNTs* a pressão 10GPa, após passagem pela rampa de temperatura com temperaturas de 600K, 900K, 2100K, 3000K, 3600K, 4500K e 4800K.

Na Figura 4.24, estruturas em 10GPa, após passagem pela rampa de temperatura, sofrem algumas transições semelhantes para os dois tipos de nanotubos. Para os nanotubos *armchair*, observamos uma passagem dos nanotubos externos de poligonal-colapsado para uma polimerização dos nanotubos externos, até temperatura de 2100K. Para os nanotubos internos, neste mesmo intervalo de temperatura, passam de nanotubos oval para oval-polimerizados. Para temperaturas acima deste intervalo, ambos os nanotubos polimerizados passam pelo processo de coalescência seguido pela grafitação, e, por fim, para a amorfização em 4800K. Para o *zigzag*, observamos uma passagem dos nanotubos colapsados para nanotubos colapsado-polimerizado, tanto para os nanotubos externos como nanotubos internos, até temperatura de 2100K. Para temperaturas acima deste valor, passam de nanotubos polimerizado para a coalescência seguido pela grafitação, e, por fim, amorfizam.

Podemos verificar que os *DWCNTs* em *bundles* passam por algumas transições de fase estrutural sob altas pressões e altas temperaturas. Podemos então resumir que os *DWCNTs* iniciam-se na forma circular (0GPa). Com o aumento da pressão passam para uma forma poligonal (até 6GPa) para os nanotubos maiores e oval para os nanotubos menores. Após pressão de 7GPa, passam para a forma colapsada. Com o aumento da temperatura, os *DWCNTs* em pressão nula passam para uma forma polimerizada (temperatura menores que 4500K). Em maiores pressões (acima de 2GPa) e temperaturas

em torno de 3000K os *DWCNTs* passam pelo processo de grafitação e para temperaturas acima de 4500K os *DWCNTs* em todas as pressões estudadas aqui passam para a amorfização.

Nesta seção ficamos interessados em destacar qualitativamente as transições de fase estrutural dos *DWCNTs* sob altas pressões e temperaturas, sem destacar o ponto de pressão e de temperatura na qual ocorrem essas transições. Na próxima seção mostraremos a contabilidade e o comportamento das polimerizações cruzadas entre os *DWCNTs* do tipo *armchair* e *zigzag* nos intervalos de temperatura em que a forma tubular dos nanotubos externos e internos é preservada.

4.3 Mensura e comportamento das polimerizações cruzadas entre os *DWCNTs*

4.3.1 Evolução Temporal das polimerizações formadas

Nesta seção, verificaremos quantitativamente o comportamento das ligações cruzadas formadas e dos próprios nanotubos sob efeito de pressão e temperatura na escala temporal da simulação. Então, com o objetivo de quantificar as ligações sp^3 criadas com o aumento da temperatura, foi elaborado uma rotina para calcular o número de ligações entre os nanotubos e um comparativo entre as ligações sp^2 iniciais e as novas ligações formadas com uma margem superior de definição de ligação covalente entre os $C - C$ de 1,78 Å, conforme discutido na metodologia. A partir da obtenção desses dados, foram montados gráficos para melhor mostrar o comportamento das nova ligações.

Os gráficos em função do tempo de simulação foram destacados aqui para pontos de pressão e temperatura na qual ainda podemos considerar as estruturas dos nanotubos preservados. Portanto, não iremos discutir aqui situações na qual a estrutura já tenha amorfizado e ou grafitado.

A Figura 4.25 mostra a evolução do surgimento das ligações formadas ao passar pela rampa de temperatura na pressão 0.0GPa e temperatura até 3000K em função do tempo de simulação. Através deste gráfico podemos observar que nos nanotubos do tipo *armchair* as ligações entre os nanotubos **externos** iniciam-se à um tempo de 160ps que equivale a uma temperatura em torno de 1700K, contendo um total de 12 ligações entre os nanotubos **externos** após o fim da simulação. As ligações entre os nanotubos **externo-interno** iniciam-se a um tempo de 250ps equivalente a uma temperatura em torno de 2500K,

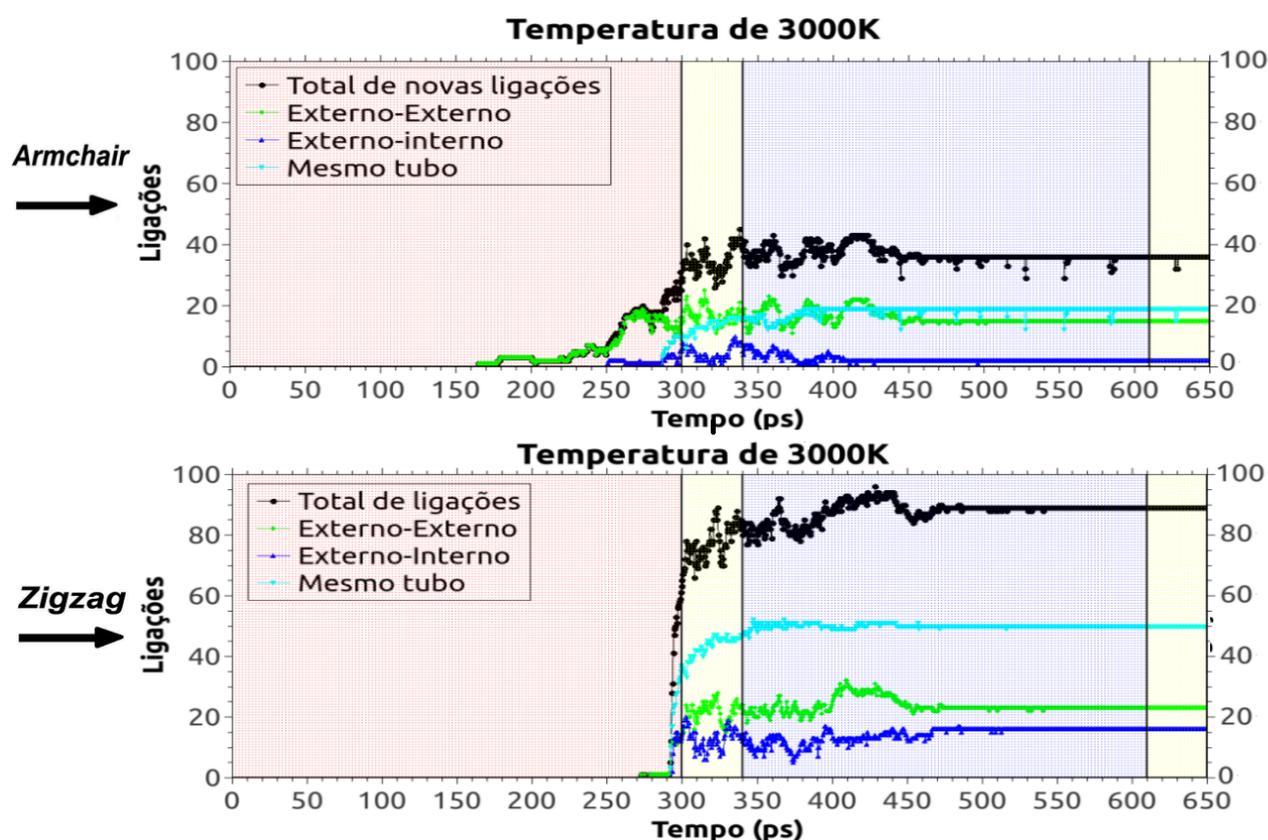


Figura 4.25: Novas ligações formadas após passagem pela rampa de aquecimento à pressão de 0GPa e temperatura de banho térmico de 3000K em função do tempo de simulação.

contendo um total de 4 ligações entre os nanotubos **externo-interno** após o fim da termalização em temperatura ambiente. As novas ligações formadas por átomos do **mesmo tubo** iniciam-se a um tempo de 290 ps equivalente a uma temperatura em torno de 3000K, chegando a um total de 19 novas ligações no **mesmo tubo**. É importante salientar que todos esses tipos de ligações aparecem na parte de aquecimento desta simulação. As ligações totais que surgem, chegam a 35 novas ligações. A Figura 4.25 mostra também o gráfico para as novas ligações a pressão nula e temperatura até 3000K em função do tempo de simulação para os nanotubos *zigzag*. Neste tipo de tubo, as ligações entre os nanotubos **externos** inicia-se a um tempo de simulação de 260ps, aproximadamente temperatura de 2600K, contendo um total de 23 ligações no final da simulação. Para as ligações entre os nanotubos **externo-interno**, inicia-se a 280ps, equivalente a uma temperatura de aproximadamente 2800K e chegando com total de 16 ligações ao fim da simulação. As ligações que ocorrem no **mesmo tubo** iniciam-se nesse mesmo instante, chegando a um total de 50 ligações ao final da termalização. O total é de aproximadamente 89 novas ligações nestes nanotubos. Comparando o comportamento de cada ligação para cada tubo, vemos que há um crescimento considerável para todos os tipos de ligações na parte

de aquecimento e uma saturação durante o banho térmico das estruturas. Isso se dá pelo fato dos átomos ganharem muita energia cinética tornando a estrutura tubular bastante instável. Já no resfriamento, as novas ligações formadas permanecem estáveis devido a perda de energia no sistema. Podemos destacar algumas diferenças aqui, onde as ligações do tipo sp^3 nos nanotubos *armchair* aparecem bem antes, mas que ao final de todo o processo os nanotubos *zigzag* contabilizam um maior número de polimerizações cruzadas entre os nanotubos. Portanto podemos observar que os nanotubos *zigzag* possuem uma maior quantidade (maior que o dobro) de novas ligações que surgem com o aumento da temperatura para esta simulação comparado com os nanotubos *armchair*.

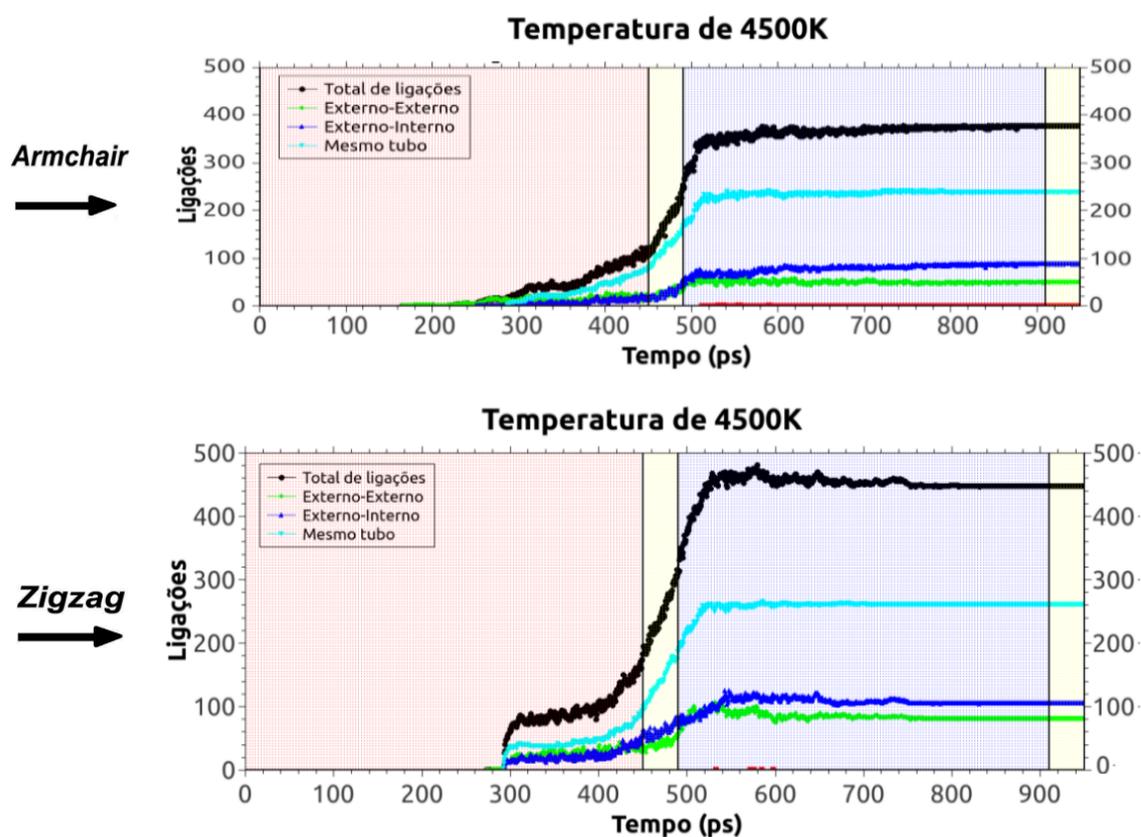


Figura 4.26: Novas ligações formadas após passagem pela rampa de aquecimento à pressão de 0GPa e temperatura de 4500K em função do tempo de simulação.

A Figura 4.26 mostra resultados referentes à simulação dos *DWCNTs* à temperatura de banho térmico de 4500K. Nesta temperatura, ainda observamos a forma tubular dos feixes. Observamos que o início das ligações analisadas anteriormente valem também para esta temperatura, porém ocorre o aparecimento de um tipo de ligação nos nanotubos *armchair* para esta temperatura na qual não se observa para os nanotubos *zigzag*. Estas, são ligações que ocorrem entre os **nanotubos internos** e aparecem na parte de resfriamento do sistema no tempo de 510ps e uma temperatura em torno de 4300K, chegando a um

total de 7 ligações ao final do processo. Podemos afirmar que o aparecimento desse tipo de ligação evidencia o início de um processo de amorfização pontual ou migração de átomos entre os nanotubos, já que para ocorrer este tipo de ligação é preciso que as blindagens das paredes dos **nanotubos externos** seja significativamente danificada onde uma interação direta ente os **nanotubos internos** aconteça. Portanto, ocorre uma desordem pontual no feixe. Analisando o número total de ligações, observamos que os nanotubos *zigzag* tem um número de ligações ligeiramente maior do que os nanotubos *armchair* nesta pressão de 0.0GPa.

Na Figura 4.22 já discutimos os detalhes dos *DWCNTs* após passagem pela rampa de temperatura para algumas temperaturas de banho térmico específicas. Para simulação com temperatura até 600K, os *DWCNTs* tanto *armchair* quanto para *zigzag* permanecem de forma circular e sem novas ligações. Para simulação com temperatura até 2400K, ocorrem poucas ligações entre os **nanotubos externos** para os dois tipos de nanotubos. Para temperatura até 4500K, verificamos que tanto para nanotubos *armchair* quanto para nanotubos *zigzag* ocorrem várias ligações entre os **nanotubos externos** e **nanotubos externo-interno**. A diferença principal entre os dois tipos de nanotubos é que existe um processo de amorfização pontual no *armchair* que não ocorre nos nanotubos do tipo *zigzag*. Em 4800K, os nanotubos de carbono de ambas quiralidades entram em estado de amorfização.

Aumentando a pressão aplicada para 4GPa, foi discutido anteriormente que neste ponto as paredes dos nanotubos já se encontram muito próximos e que um processo de poligonização da parede externa dos nanotubos é observado. É importante salientar que a distinção entre os nanotubos externos e internos só pode ser feita até os pontos de temperatura e pressão que não apresentam coalescência, grafitização ou amorfização de regiões do feixe. A Figura 4.27 mostra resultados para pressão de 4GPa e temperatura de 3000K que é a temperatura máxima na qual há uma preservação da estrutura tubular de ambas as quiralidades. Nos nanotubos *armchair*, vemos que as ligações entre os **nanotubos externos** iniciam-se a 120 ps, a 1200K e contendo um total de 37 ligações ao final da simulação. As ligações entre os **nanotubos externo-interno** iniciam-se a 220ps, (2200K) chegando a 2 ligações. Não observamos ligações no **mesmo tubo**. Este tipo de ligação, característica de defeitos nos próprios nanotubos aparecem após o início da coalescência dos nanotubos externos, processo que ocorre para temperaturas acima de 3000K em 4GPa. Logo, para os nanotubos *armchair* temos um total de 39 novas ligações para essa pressão. Para os nanotubos *zigzag*, observamos na Figura 4.27 que as ligações entre os **nanotubos externos** iniciam-se à 120 ps, equivalente a temperatura de 1200K

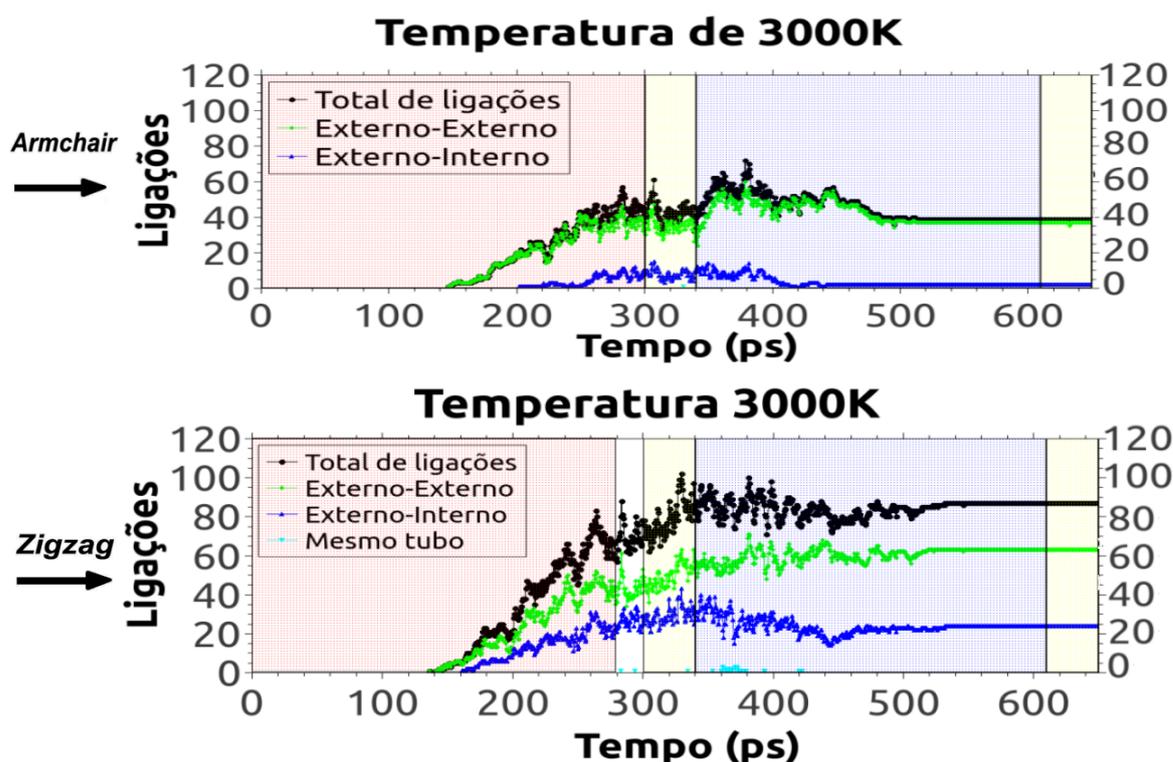


Figura 4.27: Novas ligações formadas para os nanotubos *armchair* e *zigzag* após passagem pela rampa de aquecimento à pressão de 4GPa e temperatura de 3000K em função do tempo de simulação.

e contendo um total de 63 ligações ao final da simulação. Para as ligações entre os **nanotubos externo-interno** as ligações iniciam-se a 160ps, equivalente a 1600K e chegando a 24 ligações. Também não aparece ligações no mesmo tubo. O total de ligações para este tipo de tubo chegam a 87 ligações que é o dobro de ligações nos nanotubos *armchair* para esta mesma pressão. Comparando com a pressão nula (0.0GPa) na mesma faixa de temperatura, vemos que há uma semelhança na quantidade de ligações, porém, muito menor que as ligações à pressão nula (0.0GPa) e temperatura de 4500K, temperatura esta que já não se pode comparar com as ligações em 4GPa. Logo, afirmamos que para uma maior pressão, menor é a temperatura na qual podemos fazer distinção entre os **nanotubos externos** e **nanotubos internos** no feixe, pois a coalescência acontece em temperaturas menores.

Notamos que tanto para os nanotubos *armchair* quanto para os nanotubos *zigzag*, todos os tipos de ligações entre os nanotubos surgem no aquecimento e tem saturação durante o banho térmico, mas no resfriamento o número total de ligações aumentam flutuantemente até torna-se constante no final da simulação. As ligações entre os **nanotubos externos** aparecem antes das ligações entre **nanotubos externo-interno** que por sua vez são menores, terminam com número menor de ligações para ambos os tipos

de nanotubos. Nesta pressão não se tem ligações no mesmo tubo devido os nanotubos estarem mais confinados que à pressão 0,0GPa. Em 0,0GPa, as paredes dos nanotubos se tornam mais instáveis devido a uma maior disponibilidade de espaço vazio (vácuo).

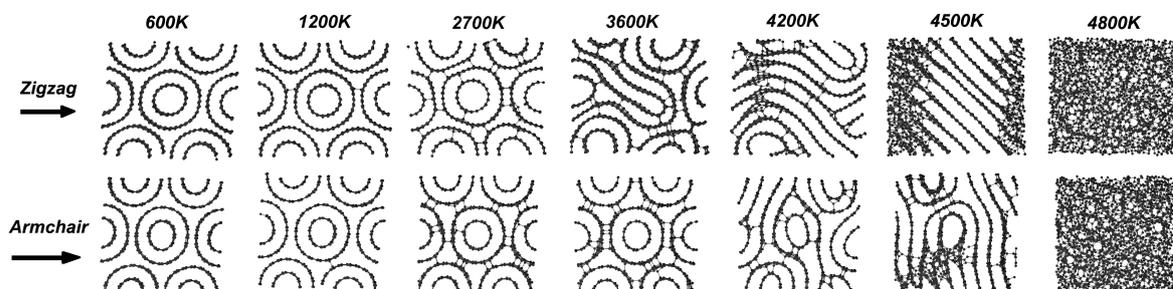


Figura 4.28: *DWCNTs* a pressão 4GPa, após passagem pela rampa de temperatura nas temperaturas de 600K, 1200K, 2700K, 3600K, 4200K, 4500K e 4800K.

Imagens dos *DWCNTs* em 4GPa após passarem pela rampa de temperatura pode ser observada na Figura 4.28. Em 600K os nanotubos permanecem na fase circular e sem ligações entre as paredes para os dois tipos de nanotubos. Para a temperatura de 1200K, ocorre o início das ligações entre as paredes externas dos nanotubos. Para temperatura de 2700K observamos uma quantidade acentuada de ligações entre os nanotubos tanto **externos** como entre os nanotubos **externo-interno** no caso dos nanotubos *zigzag*. Para os nanotubos *armchair* a polimerização ocorre desde a temperatura de 2700K até temperatura de 3600K, já para o *zigzag* ocorre uma coalescência a partir de 3000K. Para temperaturas na faixa de 3600K-4500K ocorre uma transição de fase na qual os nanotubos de carbono vão se coalescendo e se transformando em planos paralelos de grafite para os tubos *zigzag*. Para os tubos *armchair*, essa transição se dá a partir de 4200K e ocorre timidamente comparada ao *zigzag*. Para temperatura de 4500K, as paredes de grafite vão entrando em estado de amorfização tanto para os nanotubos *zigzag* como para os nanotubos *armchair*. Se compararmos este resultado com a situação de pressão nula (Figura 4.22) podemos afirmar que para pressões maiores, os nanotubos de carbono antes da amorfização, passam pelo processo de coalescência seguido de grafitização.

Na pressão de 6GPa os nanotubos inicialmente estão na forma poligonizada. Analisaremos para esta pressão, o banho térmico na temperatura de 2700K que é o valor máximo de temperatura em que ainda se tem nanotubos bem preservados. A Figura 4.29 mostra que para nanotubos *armchair* as ligações entre os **nanotubos externos** surgem a 160ps, equivalente a temperatura de 1600K e chegam no final a 44 ligações. As ligações formadas entre os **nanotubos externo-interno** surgem a 190ps, equivalente a 1900K e chegam a um total de 26 ligações. As ligações formadas no **mesmo tubo** (defeitos)

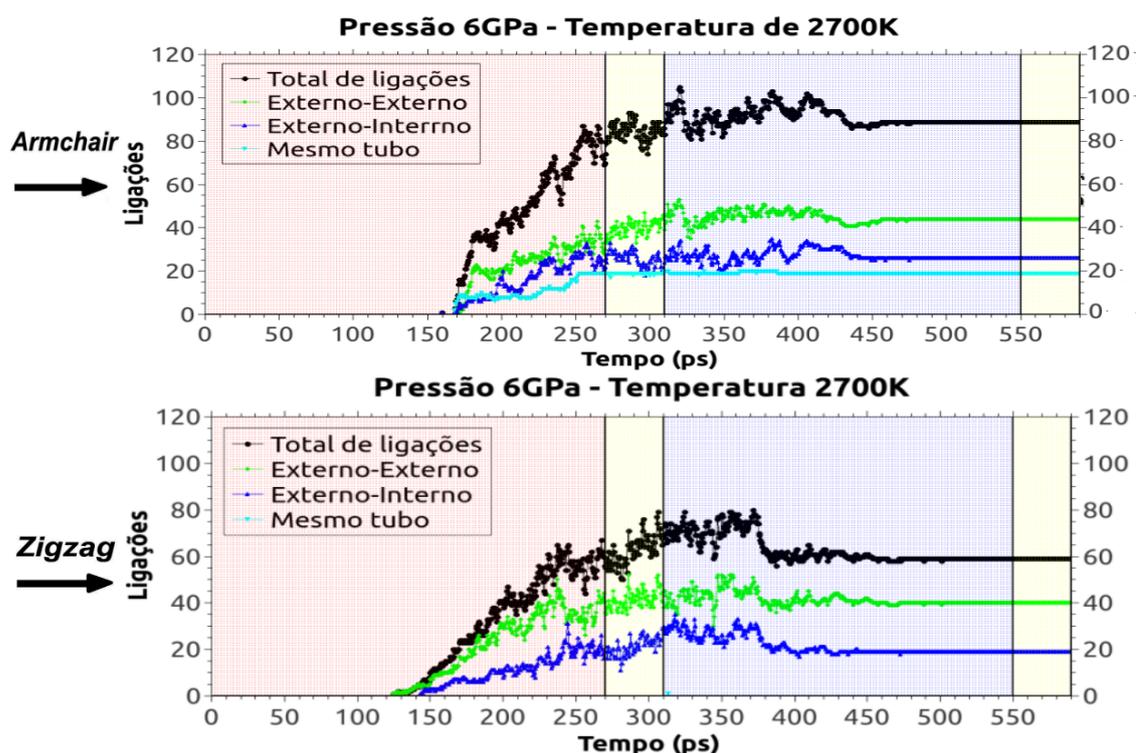


Figura 4.29: Novas ligações informadas para os nanotubos *armchair* e *zigzag* após passagem pela rampa de aquecimento à pressão de 6GPa e temperatura de 2700K em função do tempo de simulação.

iniciam-se a 170ps, equivalente a uma temperatura de 1700K e chegam a 19 ligações ao fim da simulação. O total das novas ligações para os nanotubos *armchair* chegam a 89 nesta pressão que é um número muito maior de ligações comparado a casos anteriores. Para os nanotubos *zigzag*, as ligações entre os *nanotubos externos* surgem a 140ps, na temperatura de 1400K e chegam a 40 ligações. As ligações entre os **nanotubos externo-interno** surgem a 150ps, equivalente a 1500K e chegam a um total de 20 ligações. Não aparecem ligações ao **mesmo tubo** para este tipo de tubo. O total de novas ligações para os nanotubos *zigzag* chegam a 60 nesta pressão que é um número de ligações pouco menor comparado a casos anteriores.

Podemos ver também que para os nanotubos do tipo *armchair*, todas as ligações surgem quase ao mesmo tempo e aumentam com um maior número de ligações para as polimerizações entre os **nanotubos externos**, em seguida, os **nanotubos externos-internos** e por fim com as ligações ao **mesmo tubo** menor, que é diferente do comportamento em 0.0GPa na qual as ligações no **mesmo tubo** são muito superiores. Nos nanotubos *zigzag* as ligações entre os **nanotubos externos** e **externo-interno** iniciam-se bem próximos no tempo com comportamento de crescimento parecidos e, ao final, após resfriamento tornam-se constantes. Observamos que unicamente para esta pressão até

agora, os nanotubos *armchair* possuem ao final da simulação uma maior quantidade de ligações do que os nanotubos *zigzag*. Essas ligações nos nanotubos *armchair* também começam mais tarde nesta pressão.

Os detalhes estruturais dos *DWCNTs* após a simulação (Figura 4.23) mostrou que para temperatura de 600K os nanotubos se encontram circulares, sem ligações entre os nanotubos. Para 1200K, ocorre ligações entre as paredes externas dos nanotubos *zigzag*, o que não ocorre nos nanotubos *armchair*. Com temperatura entre 2400K-3000K, nos nanotubos *zigzag* ocorrem vários tipos de ligações entre os nanotubos externos e internos. O mesmo ocorre para os nanotubos *armchair* a temperatura de 2400K, já para temperatura de 3600K nos nanotubos *armchair* ocorrem deformações nas paredes dos nanotubos (coalescência), iniciando o processo de grafitização. Nas temperaturas entre 4200K-4500K ocorre uma transição entre grafite para material amorfo nos nanotubos *zigzag* e completamente grafite nos nanotubos *armchair*. Para temperatura de 4800K, os *DWCNTs* estão completamente amorfizados.

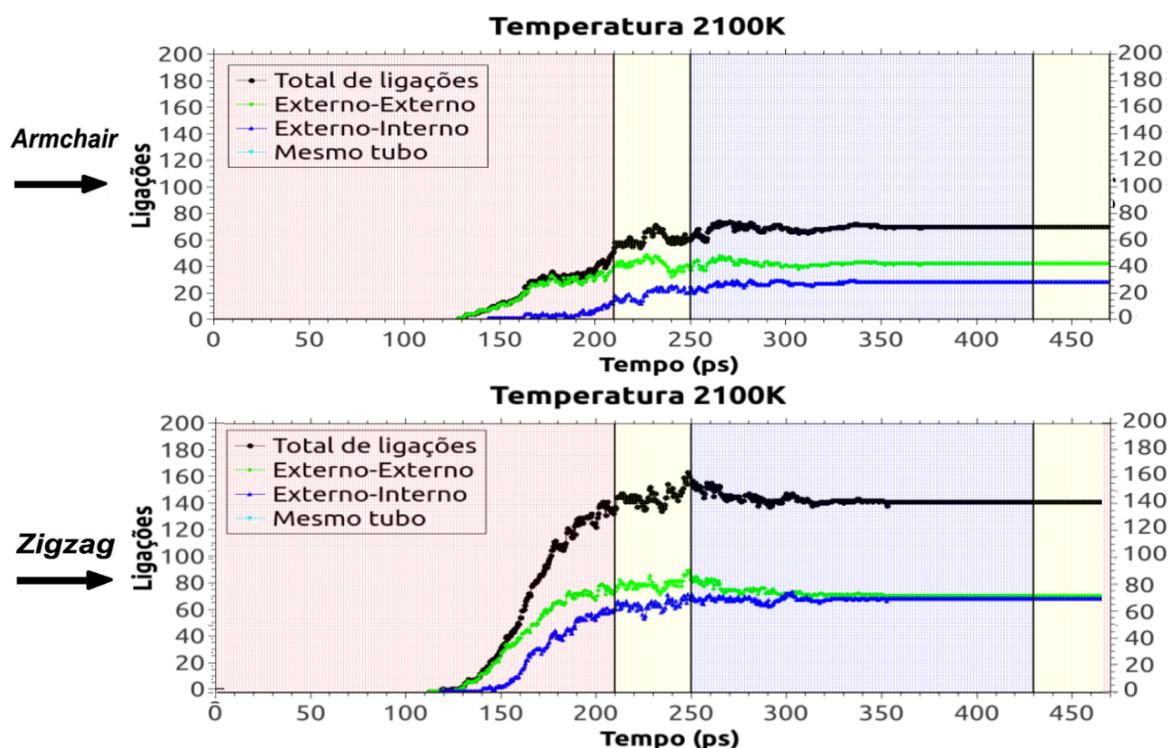


Figura 4.30: Novas ligações formadas para os nanotubos *armchair* e *zigzag* após passagem pela rampa de aquecimento à pressão de 10GPa e temperatura de 2100K em função do tempo de simulação.

Para a pressão de 10GPa, na qual os *DWCNTs* de ambas quiralidades já estão bem colapsados, a Figura 4.30 mostra resultados para simulação de temperatura de 2100K que é temperatura máxima na qual os nanotubos estão preservados. Observamos que, para

os nanotubos *armchair* as ligações entre os **nanotubos externos** surgem a 130ps, equivalente a temperatura de 1300K e chegam a 42 ligações. Para os **nanotubos externo-interno** iniciam-se 160ps, equivalente a temperatura de 1600K e contendo um total de 28 ligações. Não aparecem ligações no **mesmo tubo**. O total das novas ligações é de 70 ao final do processo de simulação. Analisando agora para os nanotubos do tipo *zigzag*, observamos que as ligações entre os **nanotubos externos** iniciam a 120ps, equivale a temperatura de 1200K e chegam a 72 ligações ao final da simulação. Para os **nanotubos externo-interno** surgem a 140ps, equivalente a 1400K e contendo um total de 70 ligações. O somatório destas ligações é de 142 ao fim da simulação. Observamos que para esta pressão, ocorre um maior número de ligações para os *zigzag* com o aumento da temperatura. Entretanto, para pressão nula e temperatura de 4500K (que é a máxima temperatura para esta pressão na qual ainda existe uma forma tubular), temos ainda um maior número de polimerizações para ambos os nanotubos. Já os nanotubos *armchair*, o número de ligações é um pouco menor comparado para pressão de 6GPa.

Os detalhes estruturais dos *DWCNTs* após passarem pela rampa de temperatura a pressão de 10GPa, foram mostrados na Figura 4.24 e observamos que a temperatura de 600K, os nanotubos estão acentuadamente colapsados para *zigzag*. Para o *armchair*, os nanotubos externos se encontram pouco colapsados e os nanotubos internos ovalizados. Ao final da simulação, não ocorrem ligações entre os nanotubos. Para temperatura entre 1200K-1500K ocorre o início das polimerizações cruzadas entre os nanotubos para todos os tipos de ligações e que tem aumento considerável com o aumento da temperatura. Entre 2100K-3000K, ocorre o início da desconfiguração estrutural dos nanotubos onde os nanotubos começam a coalescer, entrando em processo de grafitação para ambos os tipos de nanotubos que é mais acentuada nos nanotubos *zigzag*. Com temperatura de 4500K as estruturas passam para a forma estrutural do grafite com pontuais regiões amorfizadas entre as paredes paralelas de grafite. Em 4800K, os nanotubos estão completamente amorfizados.

Após a contabilidade destas ligações podemos resumir análises importantes que ocorrem para quase todas as pressões estudadas aqui. Dentre elas estão que todos os tipos de ligações são estáveis ao resfriamento das estruturas, logo as polimerizações com ligações de configuração sp^3 não diminuem significativamente ao resfriamento. Observamos que quanto maior a temperatura e pressão, menor é o tempo de simulação necessário para o surgimento das ligações entre os **nanotubos externos** e **nanotubos externo-interno**. As ligações que ocorrem entre o **mesmo tubo** são mais predominantes na pressão de 0.0GPa e para ambos os nanotubos o número deste tipo de ligação é superior ao encon-

trado em outras pressões. Podemos sugerir que em 0.0GPa, os nanotubos possuem mais liberdade (mais espaço "vazio" na estrutura) e portanto, nesta pressão, se tornam mais instáveis com o aumento da temperatura. Também devemos ressaltar que o aparecimento das ligações sempre se dá em início para ligações entre os **nanotubos externos**, posteriormente surgem ligações entre os **nanotubos externo-interno** e em seguida as ligações ao **mesmo tubo** para pressão nula. Algo muito importante também é que de acordo com o aumento da pressão, menor é a temperatura na qual os nanotubos coalescem, logo, menor é a temperatura para que ocorra o processo de grafitação.

4.3.2 Ligações entre os nanotubos externos

Nesta subseção iremos focar nossas análises somente para as polimerizações entre os nanotubos externos. Este tipo de polimerização se dá pela mudança de configuração de um átomo do tipo sp^2 para configuração sp^3 que surgem entre os pares de nanotubos externos *DWCNTs* devido o aumento de temperatura e pressão. Através de um gradiente de cores como função do número de ligações das polimerizações no diagrama pressão-temperatura. A influência destas variáveis no aumento destas ligações do tipo sp^3 entre os nanotubos externos pode ser melhor visualizado.

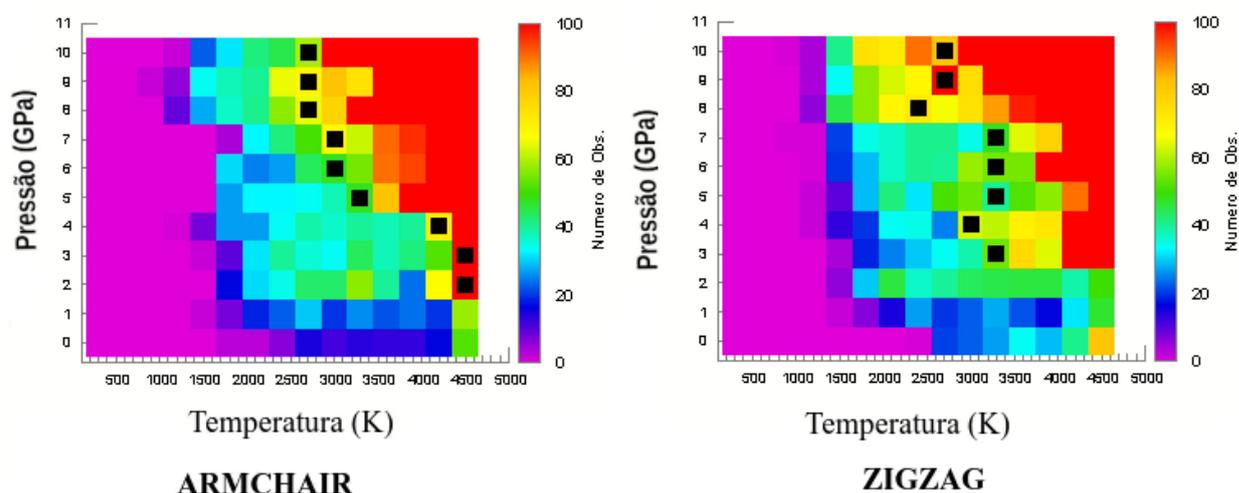


Figura 4.31: Mapa das ligações entre os nanotubos externos.

A Figura 4.31 mostra claramente que quanto maior a pressão, menor é a temperatura para que ocorra o início das ligações entre os nanotubos externos para ambas as quiralidades. Esta análise também vale para o início da grafitação das estruturas. A Figura também mostra que para pressões entre 0GPa a 1GPa (pressão em que os nanotubos se encontram inicialmente na fase circular) a variação das cores para ambas quiralidades,

pouco diferem quantitativamente em relação ao número de ligações com aumento da temperatura, chegando a aproximadamente 50 ligações em ambas as quiralidades. Vemos que entre as pressões de 3GPa, região na qual os nanotubos estão em uma forma poligonada e até temperatura de 4500K há uma predominância de maior número de observações de ligações entre os nanotubos externos nos nanotubos *armchair*, isso se explica pelo fato de ocorrer nesta temperatura e pressões correspondentes um domínio de grafitação nas estruturas. Nos nanotubos *zigzag* a temperatura para início de coalescência e grafitação é de apenas 3300K, logo não é interessante contabilizar as ligações entre os nanotubos externos a partir desta temperatura, pois ocorre uma perda de estrutura tubular de ambas as quiralidades. A pressão entre 4GPa e 7GPa a uma diminuição na temperatura de grafitação que cai para 3000K no *armchair*. No entanto, para os nanotubos *zigzag* a temperatura de grafitação permanece estável. Para pressões maiores que 8GPa até a pressão máxima estudada neste trabalho, intervalo na qual os nanotubos estão de forma colapsada, a temperatura que inicia uma maior crescente no número de ligações, chegando a um total de 70 ligações, a aproximadamente temperatura de 2400K, mostrando que a temperatura para grafitação também cai com a pressão aplicada. A diferença do número de ligações entre a pressão nula e a maior pressão aplicada neste trabalho para temperaturas na qual existem ainda nanotubos de carbono ficam na faixa de aproximadamente em torno de 20 ligações até a faixa de contabilidade das polimerizações. Os nanotubos *zigzag* acima de 8GPa possui uma maior quantidade de ligações comparados aos nanotubos *armchair*. O mapa de cores contém pontilhados que marcam o ponto de pressão e temperatura na qual os nanotubos iniciam a coalescência, em seguida, a grafitação. Todas essas análises aqui podem ser comprovadas nos detalhes da simulação dos *DWCNTs* vistos nesta seção anterior após passarem pela rampa de temperatura.

4.3.3 Ligações entre os nanotubos externo-interno

Iremos focar agora as nossas análises para as polimerizações induzidas entre os nanotubos externos e nanotubos internos que ocorrem com o aumento da temperatura e a variação de pressão aplicada em ambos os nanotubos de carbono estudado neste trabalho.

Os valores obtidos das ligações entre os **nanotubos externos-internos** mostram pela Figura 4.32 que também quanto maior a pressão, menor é a temperatura para que ocorra o início das ligações entre os nanotubos externos-internos para ambos os nanotubos de carbono. Esta Figura mostra também que para pressão de 0GPa o número de ligações deste tipo possui maior quantidade (aproximadamente 100 ligações em 4500K) de ligações

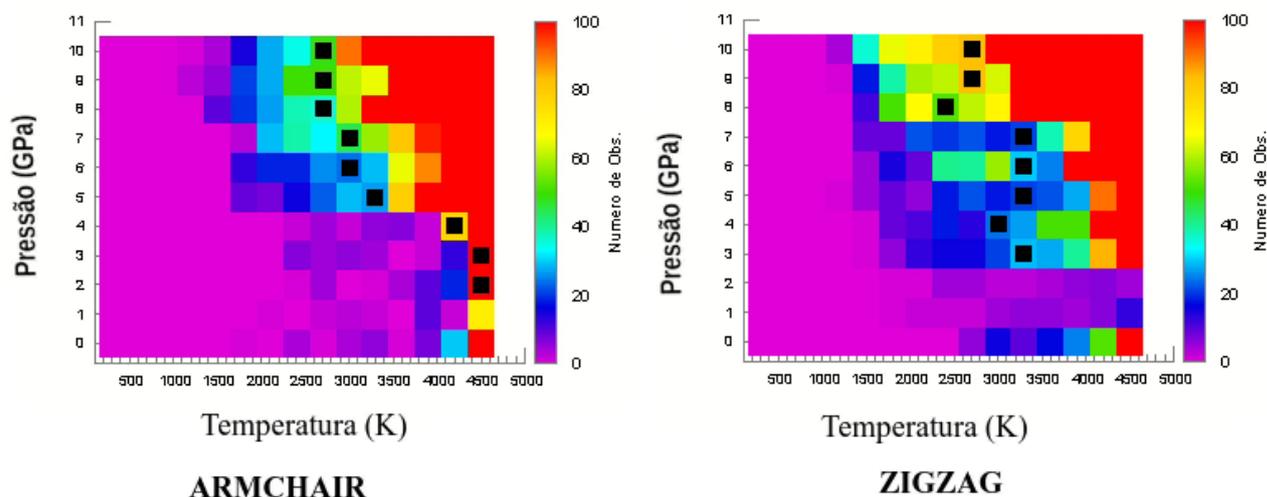


Figura 4.32: Mapa das ligações entre os nanotubos externos-internos.

do que as pressões de 1GPa e 2GPa (aproximadamente 20 ligações em 4500K) nos nanotubos do tipo *zigzag* que não ocorre nos nanotubos do tipo *armchair*. Podemos explicar este fato devido ocorrer uma maior aproximação das paredes dos nanotubos externos no *zigzag*, diminuindo a vibração na direção radial devido essa aproximação. No *armchair*, apesar de estarem também próximos, porém, maior comparado ao tubo *zigzag*. Essa análise vale para os nanotubos de forma circular nestas respectivas pressões aplicadas, na qual não encontramos nenhuma evidência de grafitação ou coalescência dos nanotubos.

Para pressão entre 3GPa a 7GPa até aproximadamente 3000K, o número de ligações entre os nanotubos externos-internos chegam a aproximadamente 40 ligações, após esta temperatura existem coalescência e grafite. Podemos afirmar que as ligações entre os nanotubos externos-internos possuem uma maior influência da pressão para os nanotubos *zigzag*, podemos sugerir à este fato, devido ocorrer uma maior distância entre as paredes dos nanotubos **externos-internos** nos nanotubos *zigzag*, proporcionando assim, uma maior vibração nas paredes dos nanotubos com o aumento da pressão aplicada.

Para pressão de 8GPa até 10GPa, vemos que ocorre um maior número de ligações nos nanotubos externos-internos principalmente no *zigzag* (um pouco mais de 10 ligações a mais que nos nanotubos *armchair*). A explicação seria que os nanotubos *zigzag* encontram-se completamente colapsados nesta faixa de pressão do que os nanotubos *armchair*, facilitando assim, o surgimento de novas ligações para os nanotubos *zigzag*. Por fim, vale a mesma análise em que até 2700K a influencia da pressão não é significativa, mas a partir desta temperatura, já se tem uma maior diferença entre as ligações devido ocorrer uma transição de fase estrutural dos nanotubos. Observamos também que este crescimento de

ligações entre os nanotubos externo-internos se dá de forma muito abrupta a partir de 4200K para pressões menores, isso pela mesma análise anterior, é dado pelo vácuo que se encontra nesta faixa de pressão, tornando a vibração das paredes dos nanotubos com maior amplitude. Observamos ainda que na pressão em que os nanotubos estão colapsados, há uma região em que essas ligações aumentam abruptamente, pois para estas faixas de temperatura já se inicia o processo de coalescência e depois grafitização. Essas análises também podem ser vistas nos detalhes estruturais da simulação dos *DWCNTs* mostrados anteriormente.

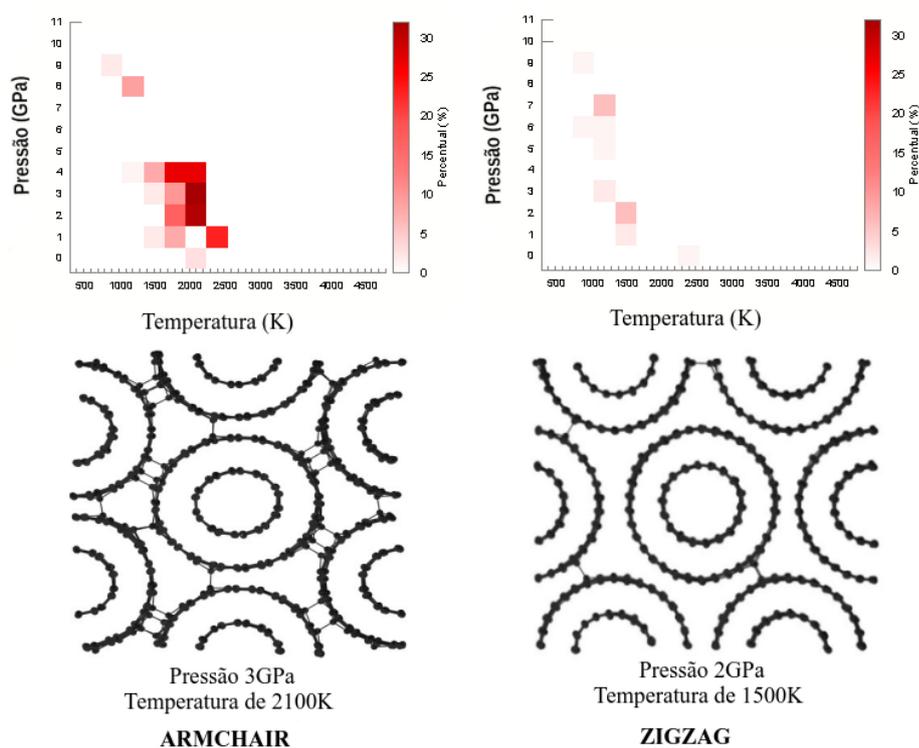


Figura 4.33: Região delimitada de polimerização somente entre os nanotubos externos dos DWCNTs. As estruturas com maior número dessas ligações é mostrado nos nanotubos *armchair* pressão de 3GPa e temperatura de 2100K e no *zigzag* pressão de 2GPa e temperatura de 1500K

Sobrepondo o mapa de cores das ligações entre os nanotubos externos-internos da Figura 4.32 sobre o mapa das ligações entre os nanotubos externos da Figura 4.31, encontramos uma região delimitada de pressão e temperatura, na qual só ocorrem polimerização entre os nanotubos externos, Figura 4.33. Esta região para os nanotubos *armchair*, compreende-se a pressão entre 1GPa-4GPa e temperaturas amenas entre 1500K-2100K, chegando a um total de 32 polimerizações. Já para os nanotubos *zigzag* essa região de polimerização, somente nos nanotubos externos não é predominante, chegando somente a 5 ligações. Essa diferença pode ser explicada devido à simetria dos nanotubos *armchair*

possuir melhor organização para a formação somente dessas polimerizações em temperaturas amenas e pressões baixas. Implicando que a simetria dos nanotubos *armchair* não favorece tanto no surgimento de ligações entre os nanotubos externo-interno para essas regiões de temperatura e pressão, contendo uma maior blindagem nas interações entre essas paredes. Podemos comprovar isso no gráfico da Figura 4.25 do surgimento das ligações em função do tempo, na qual para os nanotubos *zigzag* ocorrem o surgimento de todas as ligações algumas vezes no mesmo tempo de simulação, que não observamos tanto nos nanotubos *armchair*.

4.3.4 Ligações no mesmo tubo (defeitos)

Iremos agora estudar as ligações que ocorrem no mesmo tubo, que podemos caracterizar como defeitos nas paredes dos nanotubos devido principalmente às altas temperaturas. Observamos que essas ligações não apareceram tanto durante região de baixa temperatura abaixo de 3900K.

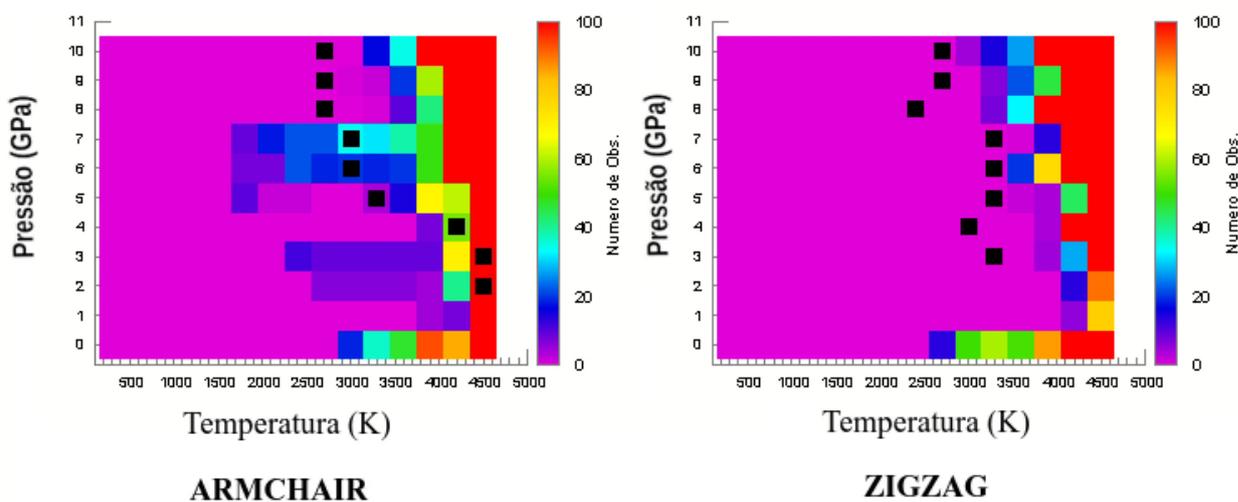


Figura 4.34: Gradiente de cores das ligações que ocorrem ao mesmo tubo.

O mapa de cores para esse tipo de ligação (Figura 4.34) mostra que a pressão não tem tanta influência no surgimento dos defeitos, pois não observamos um grande número de ligações significante nas regiões de pressão entre 2GPa-10GPa. Entretanto, a temperatura é fundamental para o surgimento destas ligações. A Figura 4.34 mostra que à pressão 0,0GPa ocorre várias ligações (100 ligações) no mesmo tubo para ambas quiralidades, explicado pelo grande espaço vazio que ocorrem entre as paredes dos nanotubos, tornando-o instáveis, causando assim, torções entre as ligações dos átomos. Nesta pressão encontramos os nanotubos em uma fase circular. Observamos também que na pressão nula, o

número de ligações deste tipo possui maior quantidade nos nanotubos *zigzag*, mas, para pressões de 1GPa e 2GPa a quantidade de ligações diminuem, podendo ser explicado pelo mesmo processo da diminuição da distância entre os nanotubos, causando uma menor vibração nas paredes, na qual não ocorrem tanto nos nanotubos *armchair* (distância dos nanotubos é maior comparado com *zigzag*).

Para pressão entre 3GPa e 7GPa na qual os nanotubos estão na fase poligonal-colapsada e temperatura de 4000K, há uma predominância de cores com maior número de observações deste tipo de ligações, isso se explica pelo fato de ocorrer também nesta temperatura e pressões correspondentes uma grafitização acentuada das estruturas.

Olhando para os pontos de pressão e temperatura na qual ocorrem o início de coalescência e grafite, observamos que os defeitos não predominam na faixa em que os nanotubos estão preservados, devido que, ocorrem aproximadamente 15 ligações nos nanotubos *armchair* e apenas (0-5) ligações nos nanotubos *zigzag*. Acima destes pontos há um aumento considerável neste tipo de ligação. Logo, sugerimos que os defeitos encontrados nas paredes dos nanotubos são causados principalmente pelo aumento da temperatura e não pela pressão aplicada nesse intervalo.

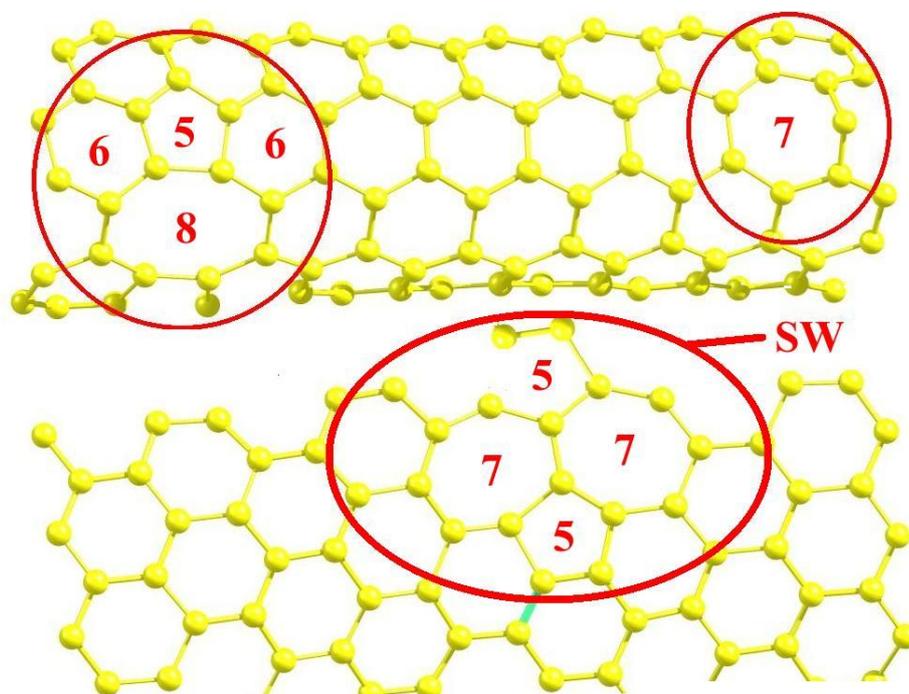


Figura 4.35: Paredes **externas** dos *DWCNTs* na qual surgem defeitos de Stones-Wales no mesmo tubo para temperaturas extremas, mas que ainda possuem a forma tubular.

Além do aparecimento das ligações no **mesmo tubo** através da rotina numérica de

identificação entre pares de nanotubos, que chamamos de defeitos, podemos enfatizar esta denominação através da Figura 4.35 onde vemos um defeito que surge frequentemente nas paredes dos nanotubos após passarem pela rampa de temperatura que são defeitos de Stones-Wales (SW). Esses defeitos SW são caracterizado pela presença de pentágonos e heptágonos nas paredes tubular devido a distorção através de uma rotação da ligação. Esses defeitos ocorrem devido à instabilidade das paredes tubulares devido à alta energia cinética adquirida pelo átomos que, para se estabilizarem, formam este conjunto de pentágonos-heptágonos para atingir um novo mínimo energético. Também surgem nas paredes alguns pentágonos-octágonos e mais frequentemente. Podemos sugerir também para o surgimento destes defeitos a mesma explicação dos defeitos Stone-Wales.

4.4 Transição de fase Polimerização - Grafitização

Nesta seção iremos discutir as transições estruturais que ocorrem nas estruturas após o aumento elevado da temperatura e pressão, considerando as mudanças de hibridização que ocorrem entre os átomos nos *DWCNTs*. A Figura 4.36 mostra as variações destas concentrações. Vamos analisar primeiro as configurações sp^2 para os nanotubos estudados com relação ao percentual de átomos deste tipo de hibridização. Observando o intervalo de pressão de 0GPa-1GPa com o aumento de temperatura, nesta faixa de pressão, contém ainda um percentual elevado ($> 90\%$) de átomos nesta mesma hibridização sp^2 que não mudaram suas configurações para ambos os nanotubos. No intervalo de 2GPa-7GPa o número desses átomos sp^2 , a grosso modo, diminuem a partir de 1800K e voltam a aumentar timidamente a partir da temperatura de 3600K. Para pressão de 8GPa até 10GPa, o número de ligações sp^2 diminuem a partir de 1200K e acima de 3300K para os nanotubos *zigzag* aumentam drasticamente ($> 95\%$). Para os nanotubos *armchair*, esse aumento se dá a partir da temperatura de 3600K. Logo, podemos assegurar que existe um mínimo no número de átomos com configuração sp^2 na qual ocorrem estas devidas variações.

Os átomos com configuração sp^3 que ocorrem entre os *DWCNTs* são observados na mesma Figura 4.36 na qual existe um sutil crescimento desses átomos sp^3 com o aumento de temperatura para pressões entre 0GPa e 1GPa. No intervalo de 2GPa a 4GPa existe uma taxa maior de crescimento destes átomos a partir de 2000K comparado a pressões anteriores, mas que a partir de 4000K existe timidamente uma queda no número de átomos sp^3 . Para pressão até 6GPa, ocorre um aumento no percentual de átomos em temperaturas intermediárias, que diminuem para maiores temperaturas no processo de

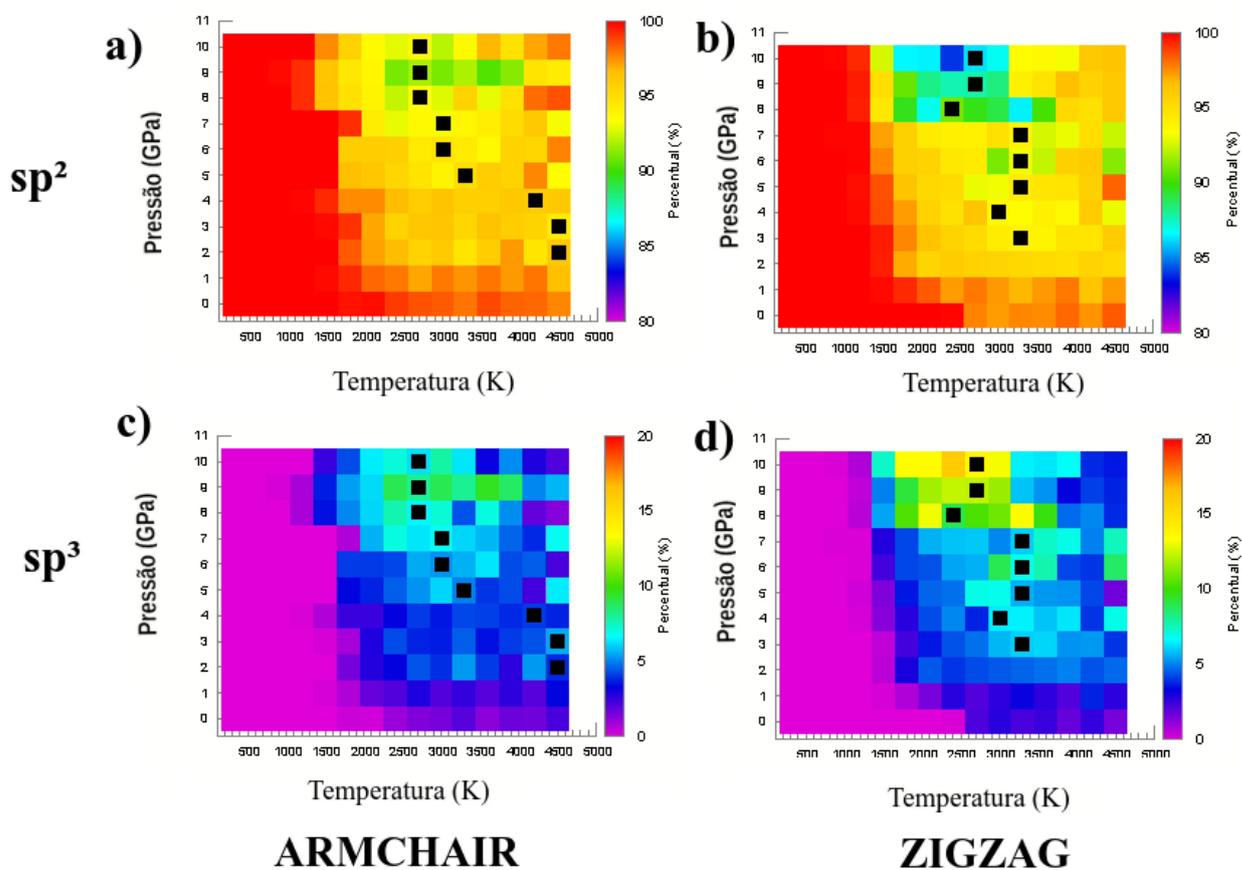


Figura 4.36: Gradiente de cores dos átomos com configuração sp^2 dos nanotubos do tipo a) *armchair* e b) *zigzag*. Gradiente de cores dos átomos com configuração sp^3 dos nanotubos do tipo c) *armchair* e d) *zigzag*

coalescência. Para maiores pressões, na qual os nanotubos estão colapsados, o gráfico mostra o aumento destes átomos, e iniciam a uma temperatura de 1200K à uma taxa de crescimento maior e a partir de 3600K ocorre uma diminuição desse número de átomos drasticamente, com percentual elevado ($> 10\%$) para intervalos de pressão entre 8GPa e 10GPa. Os resultados anteriores mostram visualmente algumas regiões predominantes a algum processo de transição estrutural.

Com a diminuição dos átomos de hibridização sp^2 , ocorre o inverso para os átomos de hibridização sp^3 que crescem a medida que as outras diminuem e, em seguida, diminuem à medida que os átomos de configuração sp^2 aumentam. No entanto, podemos com esta relação mostrar pontos de pressão e temperatura na qual ocorrem essa mudança nos dois tipos de configurações predominantes. Essa transição ocorrem mais acentuada ($> 15\%$) nos nanotubos *zigzag* que observamos no comportamento das cores, uma região mais clara que se comporta como uma reta linear com coeficiente negativo no mapa das cores (faixas de transição de nanotubos polimerizados para processo de coalescência e grafitação).

Logo afirmamos que a pressão elevada a qual induz o colapso é diretamente a principal variável termodinâmica para o processo de grafitização. A temperatura tem influência neste processo limitando a região (1800K-3600K) na qual obtemos altas concentrações de átomos sp^3 e estrutura tubular preservada e tem papel fundamental no processo de amorfização dos nanotubos que ocorre efetivamente a partir de 4500K no intervalo de pressão estudado (0GPa-10GPa).

5 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram estudados as condições termodinâmicas para o surgimento de polimerizações nos DWCNTs arrançados em feixes sob efeito de altas pressões e temperatura, chegando a algumas seguintes conclusões a respeito dos nanotubos estudados.

Os *DWCNTs* iniciam-se na forma circular para pressões inferiores (0GPa-2GPa). Com o aumento da pressão (até 6GPa) passam para uma forma poligonal para os tubos maiores e oval para os tubos menores. Após um aumento da pressão (após 8GPa), passam para a forma colapsada. Com aumento da temperatura, os DWCNTs passam para uma forma polimerizada (temperatura menores que 4000K a pressão até 2GPa). Com maiores pressões (acima de 2GPa) e temperaturas em torno de 4000K os *DWCNTs* passam pelo processo de grafitação e para temperaturas acima de 4500K os *DWCNTs* em todas as pressões estudadas aqui passam pelo processo de amorfização.

A pressão aplicada nos nanotubos de carbono é uma variável fundamental para a observação da grafitação pois quanto maior a pressão, menor é a temperatura na qual os *DWCNTs* se grafítiza e polimeriza. A temperatura influencia no processo limitando uma região com percentual maior que 10% de polimerização e tem papel fundamental no processo de amorfização dos tubos.

Todos os tipos de ligações são estáveis após o resfriamento das estruturas em temperaturas ambiente, logo as polimerizações com ligações de configuração sp^3 não diminuem com resfriamento. Concluímos que quanto maior a pressão menor é a temperatura na qual os tubos começam a polimerizar. Observamos que as ligações que ocorrem entre o **mesmo tubo** são mais predominantes na pressão de 0.0GPa devido os tubos terem mais volume vazio disponível, tornando-se os tubos instáveis com o aumento da temperatura. Também podemos concluir que a ordem de ligações se dá em geral pelo início das ligações entre os **tubos externos**, posteriormente surgem ligações entre os **tubos externo-interno** e em seguida as ligações ao **mesmo tubo** (defeitos).

Com o estudo das polimerizações cruzadas entre os tubos, vemos uma possibilidade

de podermos aumentar a resistência dos nanotubos de carbono, desde que a conversão de ligações sp^2 para sp^3 tenham uma quantidade considerada, evitando regiões de temperatura elevada onde o material se grafitiza.

Como perspectiva, podemos fazer algumas simulações específicas com velocidades de aquecimento e resfriamento diferentes, variando também o tempo de banho térmico das estruturas. Além disso, podemos realizar dentro da mesma metodologia, um estudo das propriedades mecânicas e vibracionais dos *DWCNTs* polimerizados.

6 Apendice A - Interação de van der Waals

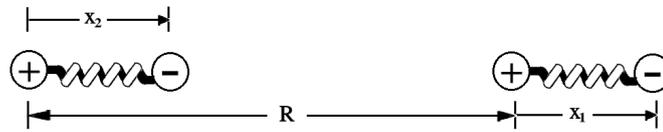


Figura 6.37: Coordenadas dos dois osciladores.

Um modelo simples para a interação não covalente (van der Waals) entre os átomos de carbono pode ser visto a seguir. Sejam dois osciladores unidimensionais idênticos, com partículas de carga positiva e negativa separadas por distâncias x_1 e x_2 , conforme a Figura 6.35.

O hamiltoniano devido aos osciladores é dado por:

$$\hat{H}_1 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 x_1^2}{2} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 x_2^2}{2}. \quad (6.1)$$

Onde p_1 e p_2 são os momentos dos osciladores e ω_0 é a frequência natural dos osciladores sabendo que constante de força $K = m\omega_0^2$. No hamiltoniano acima, apenas energia potencial elástica é considerada.

Seja R a distância entre os osciladores, o hamiltoniano agora devido a interação eletrostática entre eles é dado por;

$$\hat{H}_2 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 - x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R - x_2} \quad (6.2)$$

Reorganizando o hamiltoniano, \hat{H}_2 ,

$$\hat{H}_2 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{x_1 - x_2}{R}\right)^{-1} - \frac{e^2}{R} \left(1 - \frac{x_2}{R}\right)^{-1} + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{x_1}{R}\right)^{-1} \quad (6.3)$$

Considerando que $R \gg |x_1|$ e $R \gg |x_2|$ podemos expandir os três últimos termos do Hamiltoniano eletrostático em uma série de potência;

$$\left(1 + \frac{x_1 - x_2}{R}\right)^{-1} = 1 - \frac{x_1 + x_2}{R} + \frac{(x_1 - x_2)^2}{R^2} - \frac{(x_1 + x_2)^3}{R^3} + \dots \quad (6.4)$$

$$\left(1 + \frac{x_1}{R}\right)^{-1} = 1 - \frac{x_1}{R} + \frac{x_1^2}{R^2} - \frac{x_1^3}{R^3} + \dots \quad (6.5)$$

$$\left(1 - \frac{x_2}{R}\right)^{-1} = 1 + \frac{x_2}{R} + \frac{x_2^2}{R^2} + \frac{x_2^3}{R^3} + \dots \quad (6.6)$$

Levando em conta apenas os termos de segunda ordem encontramos o seguinte hamiltoniano eletrostático,

$$\hat{H}_2 = \frac{e^2}{R} \left[1 + \left(1 - \frac{x_1 + x_2}{R} + \frac{(x_1 - x_2)^2}{R^2}\right) - \left(1 - \frac{x_1}{R} + \frac{x_1^2}{R^2}\right) - \left(1 + \frac{x_2}{R} + \frac{x_2^2}{R^2}\right) \right] \quad (6.7)$$

Arranjando os termos encontramos o hamiltoniano devido a interação eletrostática dado por;

$$\hat{H}_2 = -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (6.8)$$

Portanto o hamiltoniano total desses osciladores é dado por;

$$\hat{H} = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2(x_1^2 + x_2^2)}{2} - \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \quad (6.9)$$

Supondo que o termo devido a interação eletrostática seja omitido, a frequência natural dos osciladores seria dada por

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{C}{m}}$$

onde C é a constante elástica. Para diagonalizar o hamiltoniano podemos fazer mudanças de variáveis para as posições e momentos devido os modos de movimentos simétricos e anti-simétricos onde encontremos duas frequências de oscilação independentes para cada modo de movimento.

Primeiro

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2); x_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \quad (6.10)$$

$$p_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2); p_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2) \quad (6.11)$$

A partir dessas mudanças encontramos:

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a); x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a) \quad (6.12)$$

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a); p_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a) \quad (6.13)$$

Substituindo as posições e momentos no hamiltoniano encontramos,

$$\hat{H} = \left[\frac{p_s^2}{2m} + \left(\frac{e^2}{2a^3} - \frac{e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{p_a^2}{2m} + \left(\frac{e^2}{2a^3} + \frac{e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right] \quad (6.14)$$

Portanto, temos dois osciladores independentes com constante de força para x_s e x_a . Obtemos assim, as seguintes frequências para seus respectivos osciladores;

$$\omega_s = \left[\left(\frac{e^2}{a^3} - \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right]^{1/2}; \omega_a = \left[\left(\frac{e^2}{a^3} + \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right]^{1/2};$$

Colocando em termos da frequência natural,

$$\omega_s = \omega_0 \left(1 - \frac{2a^3}{R^3} \right)^{1/2}; \omega_a = \omega_0 \left(1 + \frac{2a^3}{R^3} \right)^{1/2}$$

A energia dos osciladores podem ser escritas na forma

$$E_{n_s n_a} = \hbar \omega_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_a \left(n_a + \frac{1}{2} \right). \quad (6.15)$$

Para o estado de menor energia $n_s = n_a = 0$. Substituindo as frequências obtidas na energia do oscilador encontramos:

$$E_{00} = \frac{\hbar}{2} \left[\omega_0 \left(1 - \frac{2a^3}{R^3} \right)^{1/2} + \omega_0 \left(1 + \frac{2a^3}{R^3} \right)^{1/2} \right]. \quad (6.16)$$

Expandindo os termos em uma série de potência encontramos a seguinte energia para os osciladores;

$$E_{00} = \hbar\omega_0 - \frac{\hbar\omega_0 a^2}{R^6} \quad (6.17)$$

Observamos na equação 6.17 dois termos devido os osciladores, na qual o primeiro termo é devido a chamada energia de ponto zero que o sistema possui. O segundo termo é devido o acoplamento entre os osciladores. Portanto, a energia de interação atrativa para os dipolos é dada somente por:

$$V(r) = -\frac{Cte}{R^6}. \quad (6.18)$$

Esta dependência $\frac{1}{R^6}$ tem natureza dipolo-dipolo e descreve bem o termo atrativo do potencial de Lennard-Jones sendo chamada de interação de Van der Waals.

Referências

- 1 THOMAS Edison, o gênio da lâmpada. *Super Interessante*. Disponível em <https://super.abril.com.br/comportamento/thomas-edison-o-genio-da-lampada/>. Acesso em 6 de Novembro de 2017.
- 2 AGUIAR, A. L. de. *Estudo da Interação da Benzonitrila com Nanoestruturas de Carbono (Grafeno, Nanotubos e Fullerenos)*. Fortaleza-CE: Dissertação de mestrado, 2008.
- 3 KROTO, H. W.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, Nature Publishing Group SN -, v. 318, p. 162 EP -, Nov 1985.
- 4 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- 5 SAITO, R.; DRESSELHAUS, G. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998.
- 6 NOVOSELOV, K.; GEIM. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 7 FELTRE, R. *Química*. São Paulo: Moderna, 2004.
- 8 BRAGA, S.; GALVAO, D. Molecular dynamics simulation of single wall carbon nanotubes polymerization under compression. *Journal of Computational Chemistry*, v. 28, n. 10, p. 1724–1734, 2007.
- 9 COLONNA, A. F. F.; MEIJER, E. J. Graphitization of single-wall nanotube bundles at extreme conditions: Collapse or coalescence route. *Physical Review B*, 88, 2013.
- 10 BRAGA, S.; GALVAO, D. Single wall carbon nanotubes polymerization under compression: An atomistic molecular dynamics study. *Chemical Physics Letters*, v. 419, n. 4, p. 394 – 399, 2006.
- 11 AGUIAR, A. L. de. *Nanotubos de Carbono de Parede Dupla submetidos à condições extremas de Altas Pressões e Altas Temperaturas*. Fortaleza-CE: Tese de Doutorado, 2012.
- 12 VARGAS, J. R. Hibridização do tipo sp. *Brasil Escola*. Disponível em <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/hibridizacao-tipo-sp.htm>. Acesso em 12 de fevereiro de 2016.
- 13 LIMA, J. C. de. Hibridação. Disponível em <http://slideplayer.com.br/slide/351372/>. Acesso em 10 de março de 2018.

- 14 ROCHA-FILHO, R. C. Os fulerenos e sua espantosa geometria molecular. *Química Nova na Escola*, n. 4, 1996.
- 15 TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. *Física Moderna*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- 16 BRENNER, D. W.; HARRISON, J. A.; SINNOTT, S. B. Graphene allows nano-engineering control for the first time. *Disponível em* <https://www.zmescience.com/science/physics/graphene-piezoelectricity-19032012/>. Acesso em 2 de fevereiro de 2018.
- 17 HERBST, M. H.; MACEDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, 27, n. 6, p. 986–992, 2004.
- 18 YE, X.; SUN, D. Y.; GONG, X. G. Pressure-induced structural transition of double-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 72, p. 035454, Jul 2005.
- 19 IMTANI, A.; JINDAL, V. Structure of armchair single-wall carbon nanotubes under hydrostatic pressure. v. 76, p. 195447, 11 2007.
- 20 JINDAL, V.; IMTANI, A. Bond lengths of armchair single-walled carbon nanotubes and their pressure dependence. v. 44, p. 156–162, 11 2008.
- 21 AGUIAR, A. L. et al. Pressure-induced collapse in double-walled carbon nanotubes: Chemical and mechanical screening effects. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, v. 115, n. 13, p. 5378–5384, Apr 2011.
- 22 CAPAZ, R. B. et al. Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, WILEY-VCH Verlag, v. 241, n. 14, p. 3352–3359, 2004.
- 23 ELLIOTT JAMES A.; SANDLER, J. K. Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent. *Physical Review Letters*, v. 92, 2004.
- 24 REICH C. THOMSEN, P. O. S. Elastic properties and pressure-induced phase transitions of single-walled carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, v. 235, p. 354–359, 2003.
- 25 DIAS, A. C. T. et al. From mesoscale to nanoscale mechanics in single-wall carbon nanotubes. v. 123, 07 2017.
- 26 HU, M. et al. Compressed glassy carbon: An ultrastrong and elastic interpenetrating graphene network. *Science Advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 3, n. 6, 2017.
- 27 MARTINS, L. G. P. et al. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene. *Nature Communications*, v. 8, n. 1, p. 96, 2017.
- 28 BELAVIN, B. V. Stability, electronic structure and reactivity of the polymerized fullerite forms. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, p. 1901–1911, 2000.

- 29 NUNEZ-REGUEIRO, L. M.; PERROUX. Polymerized fullerite structures. *Physical Review Letters*, 74, n. 2, 1995.
- 30 YOU, M. M. S.; SOLDATOV. Probing structural stability of double-walled carbon nanotubes at high non-hydrostatic pressure by raman spectroscopy. *High Pressure Research*, 31, n. 1, p. 186–190, 2011.
- 31 KAWASAKI, T. H.; IWATA, A. Structural analyses of high-pressure and high-temperature treated double-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, p. 3994–3997, 2010.
- 32 TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 37, p. 6991–7000, Apr 1988.
- 33 BRENNER, D. W. *Physical Review B*, v. 42, p. 9458, 1990.
- 34 JOHNSTON, H. S.; RAPP, D. Large tunnelling corrections in chemical reaction rates.1 ii. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 83, n. 1, p. 1–9, Jan 1961.
- 35 PAULING, L. Atomic radii and interatomic distances in metals. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 69, n. 3, p. 542–553, Mar 1947.
- 36 PEREIRA, J. G. *Estudo do espectro vibracional de nanotubos de carbono por simulação de dinâmica molecular*. Ouro Preto: Dissertação de mestrado, 2014.
- 37 NAMBA, A. M.; SILVA, V. B. da; SILVA. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Eclética Química*, 33, n. 4, p. 13, 2008.
- 38 CHIQUITO, A. J.; ALMEIDA, N. G. de. O potencial lennard-jones: Aplicação à moléculas diatômicas. *Revista Brasileira do Ensino de Física*, v. 21, p. 162 EP –, Nov 1999.
- 39 KITTEL, C. *Física do Estado Sólido - traduzido Ronaldo Sérgio de Biasi*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- 40 ALLEN, D. T. M. *Computer Simulation of Liquids*. New York: Oxford University Press, 1991.
- 41 BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; GUNSTEREN, W. F. van. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, p. 3684, 1984.
- 42 BRENNER, D. W.; HARRISON, J. A.; SINNOTT, S. B. Department of materials science and engineering. Disponível em <https://www.eng.fsu.edu/dommen/research/nano/brenner/>. Acesso em 12 de fevereiro de 2016.
- 43 ANDRIENKO, G. Chemcraft. Disponível em <http://www.chemcraftprog.com>. Acesso em 12 de fevereiro de 2016.
- 44 TEAM, G. D. Xmgrace. Disponível em <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>. Acesso em 2 de fevereiro de 2018.

-
- 45 QTILOT. Disponível em <http://www.qtiplot.com/>. Acesso em 2 de fevereiro de 2018.
- 46 Aguiar, A. L. et al. Structural and phonon properties of bundled single- and double-wall carbon nanotubes under pressure. *ArXiv e-prints*, jun. 2012.
- 47 PUECH, P. et al. Discontinuous tangential stress in double wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 93, p. 095506, Aug 2004.
- 48 TUROWSKA-TYRK, I. et al. Monitoring structural transformations in crystals. 8. monitoring molecules and a reaction center during a solid-state yang photocyclization. v. 62, p. 128–34, 03 2006.
- 49 SHANAVAS, K. V.; SHARMA, S. M. Molecular dynamics simulations of phase transitions in argon-filled single-walled carbon nanotube bundles under high pressure. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 155425, Apr 2009.