

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR DA
TRANSIÇÃO DE FASE ESTRUTURAL DE
NANOTUBOS DE CARBONO SOB PRESSÃO
HIDROSTÁTICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Bruno de Oliveira Vendrusculo

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

**ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR DA TRANSIÇÃO DE
FASE ESTRUTURAL DE NANOTUBOS DE CARBONO SOB
PRESSÃO HIDROSTÁTICA**

Bruno de Oliveira Vendrusculo

Dissertação Apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de
Pós-Graduação em Física, Área concentração em Física da Matéria Condensada,
da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS)
como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. Leandro Barros da Silva

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Vendrusculo, Bruno de Oliveira
ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR DA TRANSIÇÃO DE FASE
ESTRUTURAL DE NANOTUBOS DE CARBONO SOB PRESSÃO
HIDROSTÁTICA / Bruno de Oliveira Vendrusculo.-2012.
64 p.; 30cm

Orientador: Leandro Barros da Silva
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2012

1. Transição de Fase estrutural de nanotubos de
carbono. I. Barros da Silva, Leandro II. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado**

**ESTUDO DE DINÂMICA MOLECULAR DA TRANSIÇÃO DE FASE
ESTRUTURAL DE NANOTUBOS DE CARBONO SOB PRESSÃO
HIDROSTÁTICA**

elaborada por
Bruno de Oliveira Vendrusculo

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Física


COMISSÃO EXAMINADORA



Leandro Barros da Silva, Dr. – (Presidente/Orientador)



Lúcio Strazabosco Dorneles, Dr. – (UFSM)



Jussane Rossato, Dra. – (UNIFRA)

Santa Maria, 26 de outubro de 2012.

Culminar a Dissertação de Mestrado é o desfecho de um longo percurso de formação acadêmica, por isso dedico este Trabalho a todos que de alguma maneira contribuíram para minha formação e fizeram parte do meu trajeto até aqui, incluindo os professores da Universidade Federal de Santa Maria, que se fizeram presentes durante os dois anos de mestrado, meus amigos, que me deram apoio, e minha família, sendo de forma especial os meus pais, Claudio Zago Vendrusculo e Nara Mariza de Oliveira Vendrusculo, que tanto se esforçaram para que esse momento fosse conquistado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me guiado espiritualmente nesta caminhada de crescimento pessoal e profissional.

À minha família, especialmente meus pais, tios e avós, pelo apoio e incentivo desde o início da graduação.

Aos meus amigos pelo incentivo e colaboração durante a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Leandro Barros da Silva, pelo incentivo, pelo apoio, pela colaboração e paciência desde o projeto até a finalização deste trabalho, bem como aos membros da Banca Examinadora pela predisposição em analisar esta Dissertação e pelas sugestões recebidas.

Ao Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais, sendo de forma especial aos meus colegas, pelo auxílio e companheirismo durante a jornada de trabalho, ao CENAPAD-SP pelo suporte computacional para a realização dos cálculos deste trabalho e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

Finalmente, agradeço a todos que estiveram em contato comigo ao longo destes anos e que direta ou indiretamente marcaram minha vida e me fizeram crescer como pessoa.

"Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor... Lembre-se. Se escolher o mundo ficará sem o amor, mas se escolher o amor, com ele você conquistará o mundo"

(Albert Einstein)

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO POR DINÂMICA MOLECULAR DA TRANSIÇÃO DE FASE ESTRUTURAL DE NANOTUBOS DE CARBONO POR INDUÇÃO DE PRESSÃO: UM MÉTODO AB INITIO

AUTOR: Bruno de Oliveira Vendrusculo

ORIENTADOR: Leandro Barros da Silva

Local e data da Defesa: Santa Maria, 26 de outubro de 2012.

O presente trabalho tem por objetivo o estudo computacional da formação de novas fases de materiais à base de carbono utilizando nanotubos como materiais precursores. O procedimento consiste em simular feixes formados por nanotubos de carbono (NTC) (5, 5), (6, 6) e (7, 7) sob pressão hidrostática de 10, 15, 20, 25 e 30 GPa. A realização desse estudo se deu através do método de Dinâmica Molecular *ab initio*, conforme implementada no código SIESTA. Os feixes de nanotubos foram estudados através de uma célula unitária contendo quatro nanotubos, valendo-se das condições periódicas de contorno. Como resultado, para os nanotubos (5, 5) à 10 GPa ocorreu a transição para uma fase semelhante ao grafite, a qual possui folhas de grafeno empilhadas, com átomos distantes a 1,42 Å dos primeiros vizinhos, indicando a formação de uma estrutura rica em hibridizações sp^2 . Para a aplicação de 30 GPa aos nanotubos (5, 5) bem como aos (7, 7), observou-se uma estrutura amorfa, semelhante ao diamante cúbico, com átomos de carbono distantes 1,54 Å dos primeiros vizinhos, indicando uma fase rica em ligações sp^3 . Finalmente, para as demais combinações, os resultados foram a transição para estruturas amorfas, variando conforme o diâmetro do nanotubo e a pressão aplicada, a relação de carbonos sp^2 e sp^3 , bem como as distâncias encontradas para os primeiros vizinhos, que foram de aproximadamente 1,48 Å, indicando a formação de fases transitórias entre as hibridizações sp^2 e sp^3 .

Palavras-chave: Nanotubos; Pressão hidrostática; Transição estrutural; Simulação computacional.

ABSTRACT

Master Dissertation
Program of Graduation on Physics
Federal University of Santa Maria

Ab initio molecular dynamics study on pressure-induced structural phase transition of carbon nanotubes

AUTHOR: Bruno de Oliveira Vendrusculo
ADVISOR: Leandro Barros da Silva
Place and Date: Santa Maria, october 26th 2012.

This work aims to study the computational training of new phases of materials based on carbon nanotubes using as precursor materials. The procedure consists in simulate bundle formed by carbon nanotubes (NTC) (5, 5), (6, 6) and (7, 7) under hydrostatic pressure of 10, 15, 20, 25 and 30 GPa. The present study was through the method of ab initio molecular dynamics, as implemented in the SIESTA code. The bundles of nanotubes were studied through a unit cell containing four nanotubes, using the periodic boundary conditions. As a result, for nanotubes (5, 5) of 10 GPa it has occurred a phase transition similar to graphite, which has graphene sheets stacked with the atoms distant from the first neighboring 1.42 Å, indicating the formation of a structure rich in sp^2 hybridization. By applying to the nanotubes 30 GPa (5, 5) and (7, 7), there was an amorphous structure similar to cubic diamond with carbon atoms distant from the first neighboring 1.54 Å, indicating a phase with rich sp^3 bonds. Finally, for all other combinations, the results were the transition to amorphous structures, varying according to the diameter of the nanotube and the pressure applied, the ratios of sp^2 and sp^3 carbon, as well as the distances found for the first neighbors were approximately 1.48 Å indicating the formation of transitional phases between sp^2 and sp^3 hybridizations.

Keywords: Nanotubes; Hidrostatic pressure; Estructural transition; Computation simulation.

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO I	10
1.1	Sequência da dissertação	12
1.2	O carbono	12
1.3	Hibridização do carbono	13
1.4	Alótropos do carbono	18
1.4.1	Grafite e Diamante.....	19
1.4.2	Fulereo	23
1.4.3	Grafeno	24
1.4.4	Nanotubos	24
1.4.5	Carbono Desordenado	25
1.5	O papel da simulação computacional	25
2	CAPÍTULO II	27
2.1	Algoritmo de Verlet-Velocidade	29
2.2	Forças de Hellman-Feynmann	30
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	33
2.4	Teoria do Funcional da Densidade	34
2.5	Equações de Kohn-Sham	35
2.6	Pseudopotenciais	36
2.7	Funções de base	37
2.8	Controle da Pressão	38
2.9	Siesta	38
2.10	Condições periódicas de contorno	39
3	CAPÍTULO III	41
3.1	Parâmetros técnicos utilizados	41
3.2	Novas fases obtidas	43
3.2.1	Nanotubos (5, 5)	43
3.2.2	Nanotubos (6, 6)	51
3.2.3	Nanotubos (7, 7)	54
4	CAPÍTULO IV	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

Capítulo I

É de conhecimento de todos, que o ser humano está sempre em busca de melhorias para sua qualidade de vida. Nesse contexto, vale-se do conhecimento adquirido ao longo de seus dias através de resultados experimentais e da curiosidade para investigar novas ideias. Prova disso foram as revolucionárias descobertas ocorridas desde os primórdios da civilização, a exemplo do fogo, roda, escrita e demais ferramentas responsáveis pelas revoluções industriais, inventadas e/ou promovidas para alcançar tal objetivo. É nesse contexto, que a evolução tecnológica mostra hoje suas novidades. No entanto, os problemas que buscamos resolver parecem bem mais complexos que os de antigamente, mas se vistos de outro ângulo, não passam de uma busca, semelhante, por uma melhor qualidade de vida.

Todos sabem que atualmente, uma das maiores preocupações a nível mundial é o cuidado com o Meio Ambiente. Nota-se um aumento significativo por parte de governantes, organizações internacionais, bem como a sociedade em geral, do empenho para a minimização dos impactos ambientais. Um dos principais causadores dos danos observados ao meio ambiente, indubitavelmente, é o sistema energético, o qual é compreendido pelas atividades de extração, processamento, distribuição e uso de energia. Os efeitos nocivos gerados por esse sistema ocorrem tanto localizados, em áreas de produção, como a nível regional e até mesmo global, na etapa de consumo da energia. Exemplos disso são as possíveis mudanças nos padrões de solo, nos recursos hídricos, na cobertura vegetal e também na composição atmosférica. No entanto, esses efeitos impactantes podem se manifestar em diferentes formas e períodos, sendo alguns rapidamente visíveis e outros cumulativos e perceptíveis apenas ao longo de décadas ou mesmo centenas de anos.

Considerando o cenário de impactos ambientais causados pela necessidade contínua e acelerada de expansão do sistema energético, faz-se extremamente necessária a pesquisa em novas fontes de energia, mostrando o quão desafiador é essa tarefa. Em função disso é que a comunidade científica está buscando, de forma interdisciplinar, enfatizar cada vez mais a busca de novas opções, bem como a informação à sociedade dos seus motivos para isso. Afinal, não basta apenas possuímos várias opções de escolha para atender a demanda energética, pois esse desafio é algo de grande complexidade, em que, além de envolver todo o conhecimento técnico-científico necessário para produzir tecnologias eficazes na mudança a

atual situação, é preciso levar em consideração as questões de preferências e padrões de conforto desejados pela sociedade, bem como os custos energéticos para tal.

É nesse cenário que entram como protagonistas as pesquisas de novos materiais, capazes de promover a redução do impacto ambiental e fornecer produtos em igual ou maior quantidade, com alta qualidade e baixos custos. Exemplo disso é a busca de combustíveis e/ou fontes de energias renováveis, a exemplo do biodiesel, das usinas de energia eólica e, até mesmo em alguns países, das células de combustíveis a base de hidrogênio, oxigênio, gás natural, entre outros. Esses tipos de tecnologias, entre outras, podem fornecer energia de forma mais limpa e saudável, ou seja, menos impactante ao meio ambiente se comparada com as tradicionais formas de geração de energia.

O hidrogênio, como combustível limpo, possui um alto potencial, principalmente quando produzido por fontes renováveis. Conseqüentemente, tem grande capacidade na minimização de problemas como a poluição urbana, pois ao ser utilizado como combustível para veículos automotores substitui os poluentes motores à combustão por motores elétricos, alimentados por células combustíveis de hidrogênio (BRASIL ESCOLA, 2012).

Mesmo com tantas vantagens ao se utilizar o hidrogênio como fonte energética, os problemas relacionados à sua armazenagem e transporte ainda são bastante significativos. Nos dias de hoje, o combustível é estocado a elevadas pressões em seu estado gasoso, ou sob o estado líquido a temperaturas criogênicas e também sob altas pressões (GÜLSEREN et al., 2002) (INOMATA et al., 2002). No entanto, essas alternativas são comercialmente inviáveis, tanto por questões econômicas, quanto por questões de segurança. Dessa forma, contribuir cientificamente para uma possível solução de tal problema, foi uma das motivações do presente estudo. Assim, conforme alguns autores (CHEN et al., 1999) (CHAMBERS et al., 1998) (GUPTA et al., 2000) (DARKKRIM et al., 2000), notou-se que a adsorção de hidrogênio em estruturas de carbono, a exemplo do carvão ativado, nanotubos de carbono e, mais recentemente, carbono amorfo, é uma das soluções em maior evidência nesse momento.

Alguns autores apontam, como resultados de estudos realizados, estruturas de carbono, metais e algumas ligas metálicas, como promissores materiais a serem utilizados para adsorção de hidrogênio (DAVID, 2005).

Levando em consideração a motivação da pesquisa, faz-se necessário lembrar que duas das mais conhecidas formas de carbono, são o diamante e o grafite. Porém, a existência de outras formas e estruturas de carbono, como os fulerenos e os nanotubos de carbono, tem atraído, especialmente pelas suas propriedades, a atenção dos pesquisadores dessa área.

Assim, o objetivo do presente trabalho é simular a produção de novas fases de materiais a base de carbono, utilizando como substrato nanotubos de carbono (NTC). Para isso, aplicaremos diferentes valores de pressão hidrostática em conjuntos de NTC de diferentes diâmetros e faremos uma análise do produto encontrado para cada caso, tendo como objetivo a simulação de produção de fases chamadas de carbono amorfo, as quais possuem uma relação de carbonos sp^2 e sp^3 capaz de ser utilizada para adsorção de gases, como exemplo o hidrogênio.

1.1 Sequência da dissertação

No presente capítulo, apresentaremos uma sucinta revisão da teoria envolvida, fazendo uma breve revisão sobre o elemento carbono, suas formas de hibridização e suas formas alotrópicas, bem como da importância da simulação computacional para a presente pesquisa. No Capítulo II, apresentaremos a metodologia utilizada para a realização das simulações, as quais terão seus resultados apresentados no Capítulo III e, então, finalmente, no Capítulo IV, relataremos as observações finais.

1.2 O carbono

Sendo os seres vivos constituídos essencialmente por água e moléculas a base de carbono, esse elemento se torna fundamental para nossa existência. Além disso, há milhares de anos, sabe-se também que ele é constituinte de produtos de consumo, como combustíveis e vestimentas. No entanto, o carbono, mesmo com sua capacidade de formar tanta variedade de compostos, é um elemento pouco reativo sob condições normais de temperatura e pressão (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Caracterizado pelo seu símbolo “C”, pelos seus seis prótons e seis nêutrons, pertencer ao grupo 14 da tabela periódica dos elementos e por se apresentar sob a forma sólida à temperatura ambiente, o carbono pode ser encontrado na natureza sob várias formas

alotrópicas – grafite, diamante, nanotubos (IJIMA, 1991), grafeno (NOVOSELOV et al, 2004), fulereno, ou mesmo carbono amorfo –, dependendo das suas condições de formação.

O destaque do carbono se dá por sua capacidade de formar um imenso número de compostos químicos. É considerado o pilar da química orgânica e é um dos elementos mais abundantes em massa do universo e, a análise das diferentes formas de hibridização que seus orbitais da camada de valência compõem, justifica sua singularidade.

Na sequência, mostraremos as características principais dessas diferentes hibridizações do carbono (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

1.3 Hibridização do carbono

Como já visto no subitem anterior, o número atômico do elemento carbono é $Z=6$. Como consequência, em seu estado fundamental, possui também 6 elétrons, apresentando a seguinte configuração eletrônica: $1s^2, 2s^2$ e $2p^2$, com 4 elétrons em sua camada de valência (2s e 2p), os quais são os responsáveis pelas ligações químicas. Já no subnível 1s, os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo, o que não permite que façam parte dessas ligações.

Ainda nesse estado, na camada de valência, o átomo de carbono possui elétrons distribuídos nos orbitais 2s, $2p_x$ e $2p_y$, não podendo alcançar a situação de estabilidade eletrônica. Na sequência, mostraremos a forma como o átomo de carbono consegue atingir a estabilidade eletrônica clássica, efetuando as quatro ligações químicas necessárias para ficar com os oito elétrons na camada de valência (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Na Figura 2.1 representamos o estado fundamental e o estado excitado do átomo de carbono. A proximidade dos níveis energéticos dos orbitais s e p da camada de valência, permite que eles se sobreponham, formando novos orbitais, os denominados orbitais híbridos, sp , sp^2 e sp^3 .

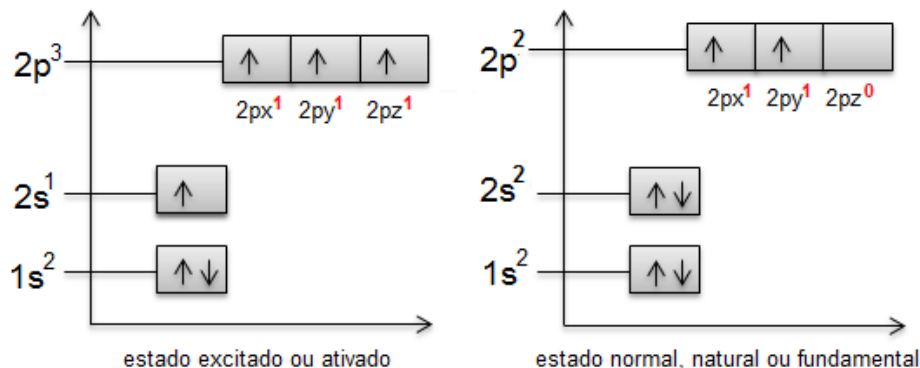


Figura 2.1 – Diagrama energético das diferentes fases do carbono durante o processo de ativação ou excitação (Adaptado de SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Na configuração do tipo sp^3 , a distribuição dos quatro elétrons de valência ocorre igualmente nos quatro orbitais híbridos degenerados do tipo sp^3 . Assim, a localização dos quatro elétrons do átomo de carbono central, se distribui nos vértices de um tetraedro regular, formando ligações do tipo σ e com um ângulo de $109^\circ 28'$ entre si.

Na Figura 2.2 apresentamos um esquema energético do carbono em seu estado fundamental, excitado e, finalmente, híbrido do tipo sp^3 .



Figura 2.2 – Diagrama energético das diferentes fases do carbono durante o processo de hibridização sp^3 (Adaptado de SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

A estrutura do metano (CH_4), mostrada na figura 2.3, é o exemplo mais didático para o carbono sp^3 .

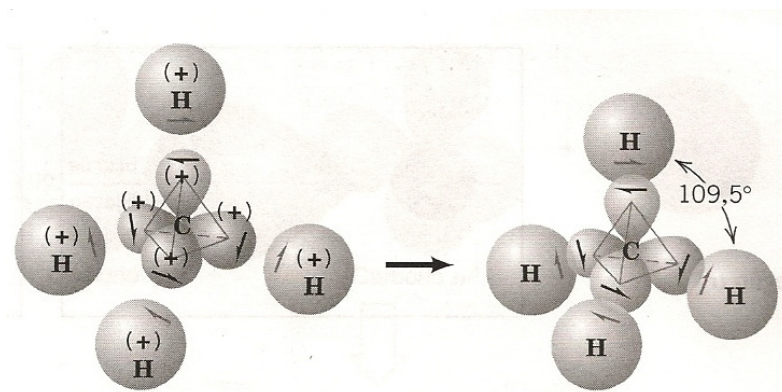


Figura 2.3 – Formação do gás metano (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Na configuração do tipo sp^2 , a distribuição de três elétrons de valência ocorre igualmente nos três orbitais híbridos degenerados e simétricos do tipo sp^2 – formando as ligações σ – e o quarto elétron, responsável pela formação de uma ligação π com outro orbital p, fica alocado no orbital p (puro). Assim, a molécula se estabelece numa estrutura do tipo trigonal plana, com ângulos entre as ligações do tipo σ de $\sim 120^\circ$.

Na Figura 2.4 apresentamos um esquema energético do carbono em seu estado fundamental, excitado e, finalmente, híbrido do tipo sp^2 .



Figura 2.4 – Diagrama energético das diferentes fases do carbono durante o processo de hibridização sp^2 (Adaptado de SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

A estrutura do eteno (C_2H_4), mostrada na figura 2.5, é, neste caso, o exemplo mais didático para o carbono sp^2 .

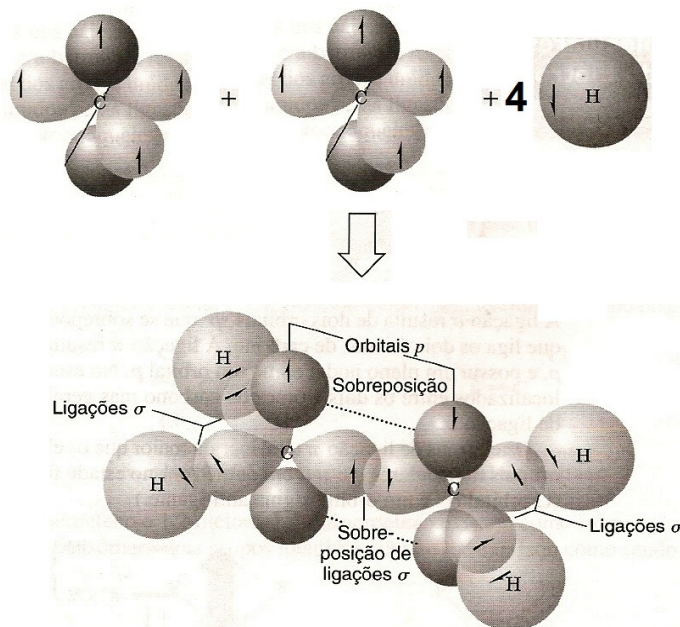


Figura 2.5 – Formação do gás eteno (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Finalmente, na configuração do tipo sp , ocorre a distribuição de dois elétrons de valência, igualmente, nos dois orbitais híbridos degenerados do tipo sp – formando as ligações σ – e os outros dois elétrons, responsáveis pela formação das duas ligação π com os outros orbitais p , ficam alocados nos orbitais p (puro). Assim, a molécula se estabelece numa estrutura do tipo linear, com ângulos entre as ligações do tipo σ de $\sim 180^\circ$.

Na Figura 2.6 apresentamos um esquema energético do carbono em seu estado fundamental, excitado e, finalmente, híbrido do tipo sp .



Figura 2.6 – Diagrama energético das diferentes fases do carbono durante o processo de hibridização sp (Adaptado de SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

A estrutura do etino (C_2H_2), na figura 2.7, é o exemplo mais didático do carbono sp .

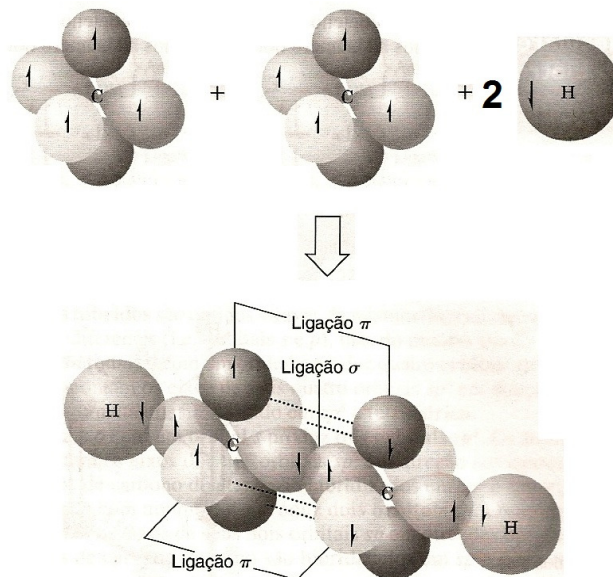


Figura 2.7 – Gás etino ou acetileno (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Na Tabela 2.1, apresentamos um resumo, para cada um dos três estados híbridos do carbono, das suas principais características estruturais.

Tabela 2.1 – Resumo das propriedades dos diferentes tipos de hibridizações (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Hibridização	Nº de orbitais híbridos	Tipo de interação entre os orbitais	Tipo de ligação	Forma espacial dos orbitais	Ângulo entre as ligações dos orbitais híbridos
sp ³	4	4σ	4 ligações simples	Tetragonal	109°28'
sp ²	3	3σ+1π	2 ligações simples + 1 dupla	Trigonal planar	120°
sp	2	2σ+2π	1 ligação simples + 1 tripla ou 2 duplas	linear	180°

A seguir, abordaremos as diferentes formas alotrópicas do carbono, formadas pelo arranjo dos átomos a partir de suas diferentes hibridizações.

1.4. Alótropos do carbono

A possibilidade de um mesmo elemento formar substâncias simples diferentes recebe o nome de alotropia. Dentre os elementos que apresentam essa propriedade, o carbono é o único capaz de formar grande variedade de substâncias derivadas. Além disso, os alótropos formados por ele ainda tem uma característica ímpar: podem ser formados com dimensionalidades diferentes, como é o caso dos fulerenos (0D), nanotubos (1D), grafenos (2D), grafite (3D) e ainda algumas estruturas amorfas (SAITO et al., 1998). Tanta versatilidade assim se justifica pelo fato desse elemento interagir com seus átomos vizinhos por meio dos seus diferentes orbitais híbridos, estudados na seção anterior. Assim, apresentamos, na Tabela 2.2, um resumo das principais propriedades de alguns alótropos do carbono, fazendo uma relação com suas dimensões.

Dentre as formas mais conhecidas de carbono, as principais, até alguns anos atrás, eram o grafite e o diamante. Esses materiais possuem características muito diferentes. O primeiro deles, um excelente condutor de eletricidade, enquanto que o outro, um isolante. Além disso, a opacidade do grafite, assim como sua maleabilidade, se opõe ao brilho e dureza incomparáveis do diamante (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, EKLUND, 1995). Em função dessa ampla gama de formas/estruturas que o carbono pode se arranjar é que esse elemento é considerado hoje um dos materiais de maior interesse pela comunidade científica.

Há algumas décadas, essa curiosidade já era observada. Um exemplo foi o ano de 1985, no qual o carbono elementar foi descoberto sob uma nova forma alotrópica: o fulereno (KROTO *et al.*, 1985). O novo material era constituído, em sua maioria, por arranjos pentagonais e hexagonais, de espécies formadas por moléculas contendo 60 átomos de carbono e, seu formato, assemelhava-se a uma “bola de futebol” (buckyballs). Desde essa descoberta, as pesquisas científicas com esse material cresceram de forma significativa. Esse fato foi um dos responsáveis pelo crescimento do interesse em estudos envolvendo estruturas formadas por carbono puro, o que levou a comunidade científica a outras descobertas, como exemplo, entre outros tantos alótropos, os nanotubos de carbono (IJIMA, 1991).

A existência dessa infinidade de outras formas de carbono permite e instiga novos estudos, os quais vêm apresentando importantes aplicações na ciência e tecnologia e, é nesse cenário, que se apresentam as estruturas conhecidas como carbono desordenado ou carbono amorfo (DRESSELHAUS, 1997).

Tabela 2.2 – Exemplos de estruturas alotrópicas do carbono com diferentes dimensionalidades (SAITO *et al*, 1998).

Dimensão	0D	1D	2D	3D
Alótropo	Fulereo	Nanotubo	Grafeno	Diamante, Grafite, C-amorfo
Hibridização	sp ²	sp ² (sp)	sp ²	sp ³
Densidade (g/cm ³)	1,72	1,20 – 2,00 2,68 – 3,13	2,26 ~ 2,00	3,53 2 – 3
Comprimento da ligação (Å)	1,40 (C=C) 1,46 (C-C)	1,44 (C=C)	1,42 (C=C) 1,44 (C-C)	1,52 (C-C)
Propriedades eletrônicas	Semicondutor E _{gap} =1,90 eV	Metal ou Semicondutor E _{gap} variável	Semicondutor ou Condutor com efeito Hall Quântico	Isolante, não-metal E _{gap} =5,47 eV

A seguir, serão discutidas com maiores detalhes, acerca de suas propriedades, as principais formas alotrópicas do carbono, anteriormente citadas.

1.4.1. Grafite e Diamante

O grafite é um dos mais conhecidos materiais a base de carbono. Fisicamente falando, sua estrutura é composta pela sobreposição, a uma distância interplanar de 3,54 Å, de finas camadas bidimensionais, chamadas de grafeno (seção 1.4.3). As interações entre os átomos componentes dessas camadas vizinhas se dão por meio de forças do tipo Van der Waals (DRESSELHAUS, 1997). Por sua vez, a estrutura dessas camadas é composta por um arranjo hexagonal de átomos de carbono, do tipo sp², onde cada átomo de carbono se liga covalentemente a outros três átomos, a uma distância de 1,42 Å. A Figura 2.8, a seguir, ilustra a estrutura do grafite.

Além disso, as diversas propriedades físicas desse mineral fornecem a ele características como maleabilidade e boa condutividade, permitindo ao grafite numerosas aplicações industriais. Exemplo disso são as fracas interações entre os carbonos de camadas diferentes, as quais possibilitam que as folhas de grafeno deslizem umas sobre as outras, fornecendo ao grafite a propriedade da lubrificação (DRESSELHAUS, 1997). Dentre as possibilidades de utilização industrial do grafite estão, a fabricação de cadinhos refratários

para as indústrias do aço, do latão e do bronze, fabricação de tinta para proteção de estruturas de ferro e de aço, e ainda, quando misturado com argila muito fina, a mina do lápis, a principal responsável por sua popularidade.

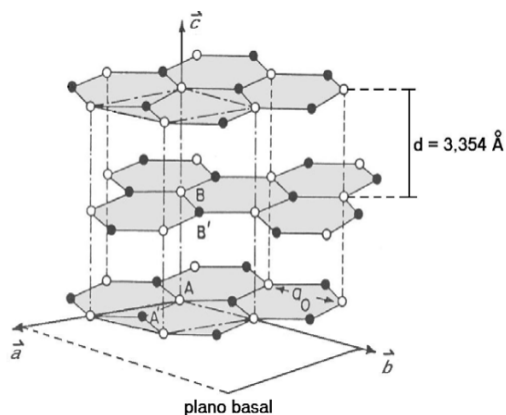


Figura 2.8 – Estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite (DRESSELHAUS *et al.*, 1995).

Já na estrutura do diamante, os átomos se encontram ligados covalentemente a outros quatro átomos de carbono, a uma distância interatômica de 1,54 Å, sob a forma de um tetraedro regular, apresentando hibridização sp^3 (Figura 2.9). Em contrapartida ao grafite, possui estrutura cúbica, isotrópica, e apresenta como características alta dureza e transparência elevada (DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, EKLUND, 1995), mostrando-se um bom isolante elétrico.

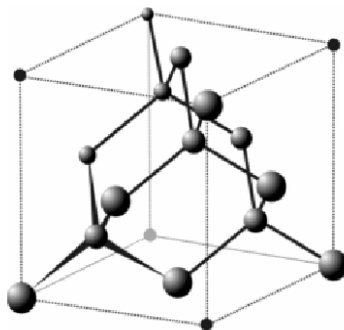


Figura 2.9 – Estrutura cristalina cúbica de um cristal de diamante (PRINCE, 2012).

Em seu estado natural o diamante é um material raro. Sua estrutura, muitas vezes apresenta algumas impurezas, as quais são muito importantes por provocarem mudanças em

características como a condutividade elétrica desse material, sendo aplicadas em processos industriais (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

1.4.2. Fulerenos

Os fulerenos são moléculas de carbono. Caracterizam-se por serem ocas, altamente sensíveis, formadas por uma superfície curva e hibridizações do tipo sp^2 . A forma mais estável dessa estrutura é o C_{60} , formado por 20 anéis hexagonais e 12 pentagonais, parecendo uma de bola de futebol com 7Å de diâmetro, formando uma simetria icosaédrica. No entanto, existem estruturas formadas por 20, 60, 70, 100, 180, 240 e até 540 átomos de carbono (sempre números pares de átomos de carbono). A descoberta dessa molécula, conhecida como *buckyball*, rendeu em 1996, a Kroto, Smalley e Curl (KROTO et al., 1985), o prêmio Nobel de Química. No entanto, um longo e árduo caminho foi trilhado por eles até que esse feito fosse conquistado. Basearam-se, então, nas pesquisas do arquiteto americano R. Buckminster Fuller, propondo a construção de uma estrutura com ligações entre orbitais híbridos sp^2 , de forma esferoidal. No entanto, a construção não poderia ser feita com a utilização apenas de hexágonos, mas sim de 20 hexágonos e 12 pentágonos, conforme Fuller, onde cada vértice iria representar um átomo de carbono, sendo o aspecto final, típico de uma bola de futebol, conforme a Figura 2.10.

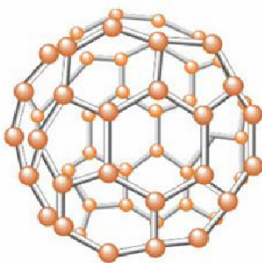


Figura 2.10 – Estrutura molecular do fulereno (PHOTO BUCKET, 2012).

Como características, os fulerenos apresentam, entre outras, condutividade elétrica (semicondutores), térmica, e ainda interessantes propriedades óticas e vibracionais (KROTO et al., 1985).

1.4.3. Grafeno

Dentre os alótropos do carbono, o mais recente, sintetizado no ano de 2004, é o grafeno, Figura 2.11. Essa estrutura é constituída por apenas uma das folhas isoladas do grafite e, portanto, apresenta hibridização sp^2 . No entanto, com o conhecimento existente até o momento, físicos teóricos apontaram que essa forma jamais poderia ser estável e, tampouco existir em seu estado livre, pois é uma película tão fina que contém apenas um átomo de espessura (grafeno) (ASCROFT e MERMIN, 1976).

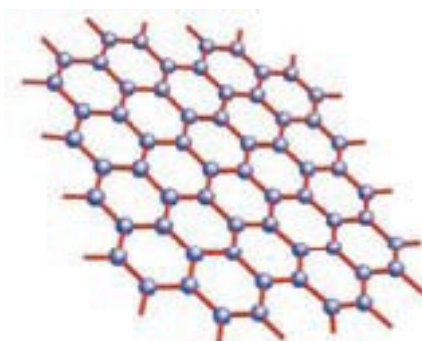


Figura 2.11 – Estrutura molecular do grafeno.

Todavia, o grupo de pesquisadores de André Geim e Kostya Novoselov (NOVOSELOV e GEIM, 2004), em 2004, conseguiu, através da esfoliação mecânica do grafite de um lápis, utilizando uma fita adesiva, isolar um único plano do grafite. Dessa forma, obtiveram pela primeira vez o grafeno. As características principais do grafeno são sua estabilidade e flexibilidade, as quais prometem revolucionar as aplicações na indústria de semicondutores (NOVOSELOV *et al*, 2005).

1.4.4. Nanotubos de carbono

Com o passar do tempo e as novas descobertas de materiais a base de carbono, como os fulerenos, as pesquisas científicas nessa área se desenvolveram significativamente. Em função disso, foi que em 1991 Sumio Iijima (IIJIMA, 1991) descobriu uma série de novas

formas de estruturas de carbono, entre eles os Nanotubos de Carbono (NTC), os quais se tornaram de grande destaque no cenário científico devido as suas características e propriedades.

Em sua estrutura, basicamente, os NTC são formados por uma folha de grafeno enrolada, formando um cilindro oco e, sendo compostos, portanto, por átomos com hibridização do tipo sp^2 . Analisando suas dimensões, os NTC possuem diâmetro de alguns nanômetros e podem se estender por alguns micrometros de comprimento, o que permite a eles um comportamento de estruturas unidimensionais. Além disso, podem se dividir duas classes, sendo os de camadas múltiplas – (*multi walled carbon nanotubes* – MWCNT), Figura 2.12a, e os de camada única (*single walled carbon nanotubes* – SWCNT), Figura 2.12b, os quais foram descobertos respectivamente, em 1991, por Iijima (IJIMA, 1991) e, em 1993, concomitantemente, por Bethune (BETHUNE *et al.*, 1993) e Iijima (IJIMA, 1991).

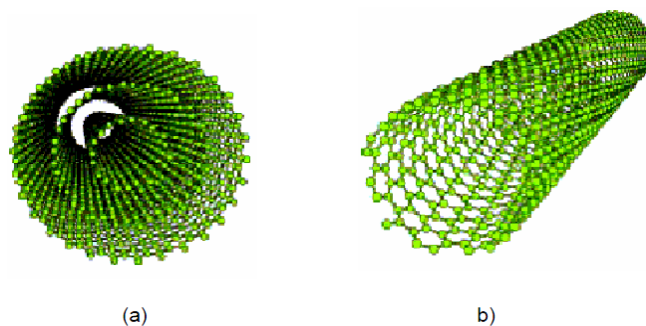


Figura 2.12 – Representação esquemática: (a) MWCNT e (b) SWCNT (FLORES, 2012).

Na formação dos MWCNT, ocorre o agrupamento coaxial de SWCNT de diferentes diâmetros e quiralidades. Normalmente são constituídos de dois ou mais cilindros de grafeno distantes uns dos outros por $\cong 0,34$ nm. Essa distância se assemelha à distância de separação existente entre os planos (002) do grafite (BELIN e EPRON, 2005) (GROBERT, 2007) e, a interação existente entre estes tubos é do tipo Van der Waals (THOSTENSON, REN, CHOU, 2001). Já os SWCNT são constituídos por um único cilindro de grafeno e podem ser obtidos isoladamente ou em bandos contendo dezenas de nanotubos (BELIN e EPRON, 2005) (GROBERT, 2007).

Estruturalmente, os SWCNT podem ser divididos em armchair, zigzag e quiral. Essa divisão implica em diferentes propriedades para cada forma e se dá pela maneira que a folha de grafeno é enrolada. Por exemplo, a construção de um NTC pode ser feita a partir do

enrolamento de uma folha de grafeno de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. Convencionalmente, utiliza-se a descrição dos SWCNT em termos da sua célula unitária 1D, a qual é definida como o retângulo formado pela combinação do vetor translacional com o vetor quiral, \vec{C} , o qual define a posição relativa dos dois sítios e, é definido mediante dois números inteiros (n,m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal \vec{a}_1 e \vec{a}_2 ($\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$) como mostra a Figura 2.13.

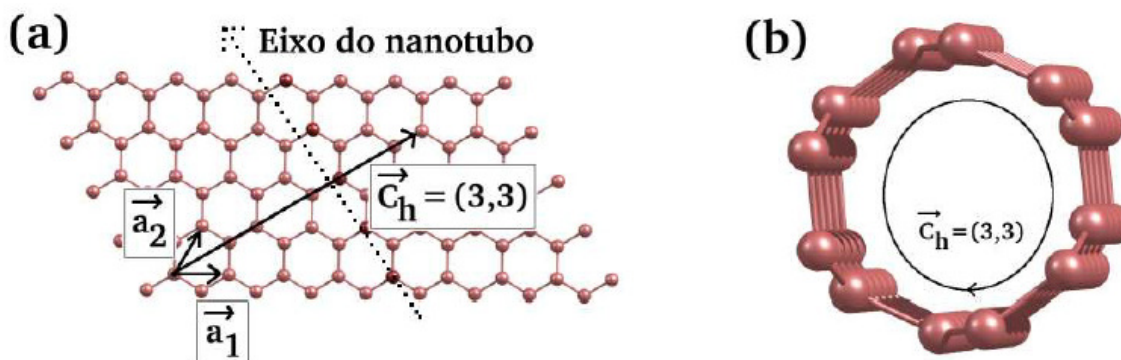


Figura 2.13 – a) Representação do vetor quiral no plano gráfitico. b) Nanotubo (3, 3) (SILVA, 2008).

Assim, a classificação dos SWCNT, depende dos valores relativos do par (n, m) , pois um NTC *armchair* possui $n = m$ (inteiros), um NTC *zigzag* possui n (inteiro), $m = 0$ e, um NTC *quiral* possui $n \neq m \neq 0$. Além disso, estão definidos pelo ângulo de quiralidade φ da seguinte forma: se φ varia de 0 a 30° pode ocorrer a geração de NTC desde o tipo *zigzag* até o *armchair*, passando pelos tubos quirais (HERBST, MACÊDO, ROCCO, 2004).

As excepcionais propriedades eletrônicas e óticas, alta resistência mecânica e alta condutividade térmica dos NTC possuem uma infinidade de aplicações diretas e potenciais. Devido a isso, essas estruturas se caracterizam como um material extremamente estratégico, pois dentre suas aplicações, podemos citar, mas sem limitar, a utilização como catalisadores (PAN et al., 2007), materiais compósitos (CALVERT, 1999), sensores (KONG et al., 2000), displays de emissão de campo (FUJII et al., 2007), pontas para microscópio de força atômica (NGUYEN, YE, MEYYAPPAN, 2005), filmes condutores (WU et al., 2004), materiais nanobiotecnológicos (MARTIN e KOHLI, 2003), dispositivos nanoeletrônicos (KANG et al., 2007) e precursores para novas materiais carbonosos como o carbono amorfo (SAKURAI e SAITO, 2011).

1.4.5. Carbono Desordenado

Em meio à imensa variedade de alótropos do carbono, está uma ampla gama de estruturas conhecidas como carbono desordenado, as quais vem sendo estudadas e apresentam importantes aplicações. A formação dessa classe se dá por compostos que podem exibir ligações do tipo sp , sp^2 e sp^3 , o que permite a estes materiais grande importância tecnológica. Dessa forma, observa-se que, atualmente, no cenário científico, que os estudos envolvendo carbono desordenado estão recebendo bastante atenção e, com isso, cabe destacar as pesquisas envolvendo fibras de carbono, carbono ativado, carbono poroso, carbono amorfo e carbono vítreo (BERTHOLDO, 2001). No entanto, na presente pesquisa nos deteremos ao estudo do carbono amorfo, o qual é uma estrutura formada por ligações sp^2 , sp^3 e até mesmo algumas sp , entre os átomos de carbono. Assim, é justamente esse tipo de ligação entre os átomos de carbono que representa um parâmetro importante no estudo dessa fase, o carbono amorfo. Esse parâmetro geralmente representa a relação sp^2/sp^3 e, as possíveis variações nessa relação é que são responsáveis por influenciar as propriedades mecânicas, óticas, elétricas entre outras (KOIVUSAARI, RANTALA, LEPPÄVUORI, 2000). Como aplicações, vemos essas formas de carbono, descritas anteriormente, sendo infinitamente utilizadas, como a utilização em revestimentos de cadinhos (MATSUURA et al., 2009), dispositivos protéticos (WEBSTER et al., 2004), tratamento de resíduos (CHÁVEZ-GUERRERO et al., 2008), peças automotivas (LIM et al., 2008), armazenamento de hidrogênio (GUAN et al., 2009), além de um grande número de aplicações eletroquímicas para esses materiais.

1.5 A importância da simulação computacional

A Física nasceu buscando respostas para a maioria, senão para todas as dúvidas da humanidade referentes à nossa origem, como somos formados, como vivemos, enfim, explicação para os fenômenos naturais que nos rodeiam e, por isso, pode ser definida como a ciência que estuda os fenômenos da natureza, especialmente no que concerne as propriedades e interações da matéria e da energia. Em suma, uma ciência experimental na qual toda sua produção científica deve ser passível de realização material. Entretanto, reduzi-la a simples

rotinas de laboratórios, seria o mesmo que torná-la um jogo de tentativa e erro buscando algum resultado desejável.

Desse modo, observa-se que uma das primeiras etapas na descrição dos fenômenos naturais, é a construção de modelos teóricos, permitindo assim, que os objetos de estudos possam ser mensurados, explicados e/ou entendidos. Esses modelos devem considerar a maior variedade possível de fenômenos, mas sempre apontando seus limites de validade.

Visto que as técnicas de produção abrangem modelos físicos diferentes, com aplicações diferentes e, que todos tem a necessidade de serem previamente conhecidos e testados para que os materiais sejam tratados de forma correta, observa-se o quão importante é, para o desenvolvimento da presente pesquisa, a simulação computacional. Isso por que, dessa forma, é possível ser feita uma análise prévia dos fenômenos, antes que eles sejam realizados experimentalmente, permitindo assim, a antecipação dos resultados em detrimento da sua realização experimental. Na maioria das pesquisas, sejam elas climáticas, astronômicas, nucleares ou de novos materiais, onde, às vezes não é possível a realização experimental dos fenômenos de estudo, seja pela sua periculosidade ou mesmo pelo seu elevado custo, o papel da simulação, então, é atuar como um guia da pesquisa. Concomitantemente, outra vantagem, é a sua interdisciplinaridade, pois suas aplicações vão além da Física, podendo ser utilizadas nas demais áreas do conhecimento, como é o caso, por exemplo, das Engenharias, Ciências Ambientais, Biologia, Economia, Química entre outras.

Sendo assim, levando-se em consideração a predominância de efeitos quânticos, bem como a baixíssima dimensionalidade dos compostos nano-estruturados em estudo, observam-se razões para o uso de técnicas computacionais, fazendo-se completamente aplicável a simulação computacional na presente pesquisa. Além disso, a elevação crescente do processamento dos computadores, bem como do ritmo de desenvolvimento dos dispositivos de hardware, fazem da simulação computacional uma valiosa e indispensável ferramenta atualmente na comunidade científica, apresentando relevância e confiabilidade sem iguais. Assim, a Física da Matéria Condensada, fica inserida dentre as mais importantes ferramentas de investigação científica, permitindo o auxílio e entendimento decisivo dos fenômenos físicos de estudo, bem como o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos (SILVA, 2008).

Dessa forma, no Capítulo seguinte, abordaremos a metodologia utilizada, a qual se valeu da simulação computacional na busca do objeto de estudo.

Capítulo II

DINÂMICA MOLECULAR *AB INITIO*

Uma das mais poderosas ferramentas para o entendimento de fenômenos químicos, físicos e até mesmo biológicos, hoje em dia, é, sem dúvidas, a simulação ou modelagem molecular, pois possibilita uma estreita relação entre teoria e experimento. Obviamente, essa ferramenta não foi criada para substituir a experiência, mas sim para agregar no avanço dela. Em função disso, podemos considerar esse processo como investigativo e de custo extremamente baixo para explicar, comparar, prever e reproduzir experimentos, no qual o foco é a análise do movimento e das interações de uma determinada quantidade de átomos ou moléculas “virtuais”. Assim, com a utilização dessa metodologia primeiramente pelas ciências fundamentais, ocorreu a sua popularização e, então, a aplicação em pesquisas com nanotecnologia e ciências dos materiais se tornou extremamente promissora.

As propriedades dos materiais em estudo podem ser investigadas sob diferentes métodos de simulação: os *ab initio*, descrevendo a natureza quântica dos elétrons e, por isso, requerem um alto esforço computacional, mas fornecem resultados bastante precisos e reais para sistemas de algumas centenas de átomos; os semi-empíricos, que tratam sistemas com um número maior de átomos em relação aos anteriores, por utilizarem parâmetros já testados experimentalmente em adição aos cálculos; e, finalmente, os empíricos, caracterizados por apresentarem baixo custo computacional e se basearem em conceitos da física clássica, apresentando forte dependência a parâmetros experimentais, mas que não tratam explicitamente a estrutura eletrônica dos sistemas. Assim, o comportamento de átomos e moléculas pode ser tratado tanto clássica quanto quanticamente, através da dinâmica molecular (MD).

Esse é um dos métodos amplamente utilizados atualmente para o estudo de sistemas de muitas partículas. Proposto por Alder e Wainwright em 1957 (ALDER e WAINWRIGHT, 1957), o método de dinâmica molecular utiliza um potencial muito simples para o estudo da dinâmica molecular segundo as equações de Newton. O fundamental é obter a equação para o movimento de átomos e moléculas. Assim, essas equações seguem as leis de Newton,

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i \quad (2.1)$$

e

$$\vec{F}_i = -\nabla_i \sum_{j=1}^N V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (2.2)$$

em que a massa da i -ésima partícula é dada por m_i , sua coordenada por \vec{r}_i e a força atuando sobre ela, por \vec{F}_i , se consideramos um ensemble microcanônico, no qual se tem N , V e E , número de partículas, volume e energia, respectivamente, constantes. Em sua essência, consiste na integração numérica das equações de movimento do sistema. Dessa forma, podemos defini-la por um método que simula como um sistema evolui durante certo tempo. Como principal vantagem, o método de MD permite, além de mostrar um caminho para o cálculo dos valores esperados de quantidades físicas estáticas, a possibilidade de estudo dos fenômenos dinâmicos, como transporte de calor ou carga, ou mesmo relaxamento de sistemas longe do equilíbrio.

Em essência, para que seja possível a realização de uma simulação de MD, é necessário conhecer a energia potencial para as partículas (capaz de fornecer as forças que regem o sistema) (RINO e STUDART, 2001) e as equações de movimento, as quais irão determinar a dinâmica do sistema. Nessa situação, a aplicação das leis de Newton segue a mecânica clássica.

Dessa forma, conhecendo essas equações, é possível calcular para um sistema de muitos corpos, as suas propriedades de equilíbrio e transporte. Para isso, são utilizados algoritmos, que consistem na solução numérica de tais equações, capazes de obter as coordenadas e momentos conjugados, em função do tempo, do sistema em estudo, ou seja, a sua trajetória, que uma vez obtida, permite o cálculo, em um código para a dinâmica molecular, das grandezas dinâmicas e das propriedades de equilíbrio.

A seguir, discutiremos dentre os princípios gerais do método proposto, o algoritmo de dinâmica molecular, Verlet-Velocidade.

2.1 O algoritmo de Verlet-Velocidade

Normalmente, um dos algoritmos mais utilizados em dinâmica molecular é o algoritmo de Verlet. No entanto, é possível convertê-lo de forma a utilizar as posições e as velocidades, calculadas simultaneamente. Este algoritmo, Verlet-Velocidade, parece uma expansão de Taylor para as coordenadas:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{f_i(t)}{2m_i} \Delta t^2 \quad (2.3)$$

No entanto, a atualização das velocidades é diferente do esquema de Euler:

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{f_i(t + \Delta t) + f_i(t)}{2m_i} \Delta t \quad (2.4)$$

Note que, nesse algoritmo, pode-se calcular as velocidades somente depois de se calcular as novas posições e, desses valores, as novas forças. Assim, não é imediatamente evidente que esse esquema seja, de fato, equivalente ao algoritmo de Verlet (FRENKEL, 2002). Para mostrar isso, nota-se que:

$$\vec{r}_i(t + 2\Delta t) = \vec{r}_i(t + \Delta t) + \vec{v}_i(t + \Delta t) \Delta t + \frac{f_i(t + \Delta t)}{2m_i} \Delta t^2 \quad (2.5)$$

e a Equação (2.3) pode ser escrita como:

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{v}_i(t) \Delta t - \frac{f_i(t)}{2m_i} \Delta t^2 \quad (2.6)$$

Somando (2.5) com (2.6), tem-se:

$$\vec{r}_i(t + 2\Delta t) + \vec{r}_i(t) = 2\vec{r}_i(t + \Delta t) + [\vec{v}_i(t + \Delta t) - \vec{v}_i(t)] \Delta t + \frac{f_i(t + \Delta t) - f_i(t)}{2m_i} \Delta t^2 \quad (2.7)$$

Substituindo da equação (2.4), tem-se

$$\vec{r}_i(t + 2\Delta t) + \vec{r}_i(t) = 2\vec{r}_i(t + \Delta t) + \frac{f_i(t + \Delta t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (2.8)$$

o que na verdade são as coordenadas na versão do algoritmo de Verlet.

Para resolvê-lo, necessita-se calcular as forças de Hellman-Feynmann, conforme serão mostradas na seção a seguir.

2.2 As forças de Hellman-Feynmann

Pelo Teorema de Hellman-Feynmann, em que, para um hamiltoniano dependente de um parâmetro λ , $H(\lambda)$, obteve-se que:

$$\frac{dE_v}{d\lambda} = \langle \psi_v | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi_v \rangle = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle H_v \rangle \quad (2.9)$$

Assim, utiliza-se o teorema de Hellman-Feynmann no contexto da teoria do funcional da densidade com o parâmetro λ que se refere coletivamente às coordenadas nucleares. A energia total do sistema se dá da seguinte forma:

$$E[\rho] = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - \sum_A \int \frac{Z_A \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} - \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} + \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.10)$$

Em que $v_{xc} = \frac{d}{d\rho} [\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r})]$ e $\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \delta \vec{R}_c$.

Considerando um deslocamento infinitesimal, $\delta \vec{R}_c$, de um núcleo situado em \vec{R}_c , a energia total do sistema variará, em primeira ordem, de δE , tal que:

$$\begin{aligned} \delta E = \delta \vec{R}_c \left[-Z_c \frac{\partial}{\partial \vec{R}_c} \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_c|} d^3\vec{r} + Z_c \frac{\partial}{\partial \vec{R}_c} \sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_c|} \right] + \\ \delta \vec{R}_c \sum_i \int \left[\left(\frac{\partial}{\partial \vec{R}_c} \psi_i^*(\vec{r}) \right) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) + \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{R}_c} \psi_i(\vec{r}) \right) \right] + \\ \delta \vec{R}_c \int d^3\vec{r}' \left(\frac{\partial}{\partial \vec{R}_c} \rho(\vec{r}') \right) \left[\int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_A \int \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{R}_c|} + v_{xc} \right] \end{aligned} \quad (2.11)$$

Notando-se que o último termo à direita, da equação acima, entre colchetes, é o potencial efetivo de KS, $v^{KS}(\vec{r})$, tem-se:

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

e, sabendo-se que

$$\frac{\partial}{\partial \bar{R}_c} \rho(\vec{r}) = \sum_i \frac{\partial}{\partial \bar{R}_c} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum_i \left[\left(\frac{\partial}{\partial \bar{R}_c} \psi_i^*(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) + \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \bar{R}_c} \psi_i(\vec{r}) \right] \quad (2.13)$$

reescrevemos δE como

$$\begin{aligned} \delta E = Z_c \delta \bar{R}_c \left\{ \frac{\partial}{\partial \bar{R}_c} \left[\sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\bar{R}_A - \bar{R}_C|} - \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \bar{R}_c|} d^3 \vec{r} \right] \right\} + \\ \delta \bar{R}_c \sum_i \left\{ \int d^3 \vec{r} \left[\left(\frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial \bar{R}_c} \hat{h}^{KS} \psi_i(\vec{r}) \right) + \left(\psi_i^*(\vec{r}) \hat{r} \hat{h}^{KS} \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial \bar{R}_c} \right) \right] \right\} \quad (2.14) \\ \delta E \equiv \delta \bar{R}_c Z_c B + \delta \bar{R}_c A \end{aligned}$$

em que chama-se de B a primeira chave e de A a segunda. Reescrevendo o termo A e aplicando nele algumas operações matemáticas, chegamos a:

$$\delta E = Z_c \delta \bar{R}_c \left\{ \frac{\partial}{\partial \bar{R}_c} \left[\sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\bar{R}_A - \bar{R}_C|} - \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \bar{R}_c|} d^3 \vec{r} \right] \right\} + \delta \bar{R}_c 2 \sum_i \int \frac{\partial \psi_i^*}{\partial \bar{R}_c} (\hat{h} - \varepsilon_i) \psi_i d^3 \vec{r} \quad (2.15)$$

Assim, a força sobre o núcleo C será:

$$\vec{F}_C = -\frac{\delta E}{\delta \bar{R}_c} = -Z_c \frac{\partial}{\partial \bar{R}_c} \left[\sum_{A \neq C} \frac{Z_A}{|\bar{R}_A - \bar{R}_C|} - \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \bar{R}_c|} d^3 \vec{r} \right] + 2 \sum_i \int \frac{\partial \psi_i^*}{\partial \bar{R}_c} (\hat{h} - \varepsilon_i) \psi_i d^3 \vec{r} \quad (2.16)$$

Então, o primeiro termo é a força de Hellman-Feynmann, \vec{F}^{HF} , e o termo $2 \sum_i \int \frac{\partial \psi_i^*}{\partial \bar{R}_c} (\hat{h} - \varepsilon_i) \psi_i d^3 \vec{r}$, uma correção no caso de ε_i não ser um autovalor exato de \hat{h} . Isso ocorre quando a base utilizada não forma um conjunto completo. Já para o caso em que $\hat{h} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$, ter-se-á:

$$\vec{F}^{HF} = Z_c \nabla_{\vec{R}} U(\vec{R}) \Big|_{\vec{R}=\vec{R}_c} \quad (2.17)$$

em que

$$U(\vec{R}) = - \left[\sum_{\bar{R}_A \neq \bar{R}} \frac{Z_A}{|\bar{R}_A - \bar{R}|} - \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \bar{R}|} d^3 \vec{r} \right] \quad (2.18)$$

Sabe-se que não é possível a descrição do movimento dos elétrons do sistema pela mecânica clássica, mas, que uma das portas para o estudo de estruturas sólidas é a mecânica quântica e, a chave para a descrição de suas propriedades, é a resolução da equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = H\Phi(\vec{r}, t) \quad (2.19)$$

em que H é o Hamiltoniano do sistema, que fornecerá, operando sobre a função de onda multieletrônica, a energia E_i .

Então, da formação elementar, tem-se que tal equação pode ser separada em uma parte dependente e outra independente do tempo. Para um sistema de N elétrons e M núcleos independente do tempo, como é o caso do sistema em estudo, a equação de Schrödinger se resume em:

$$\hat{H}\psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E_i\psi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.20)$$

em que o operador hamiltoniano é representado por \hat{H} , a função de onda do sistema por $\psi_i(\vec{r}, \vec{R})$ e, as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, por $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$, respectivamente, o que permite escrever o hamiltoniano de um sistema, o qual descreve com maior precisão o movimento dos elétrons, em unidades atômicas da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.21)$$

onde os M núcleos são representados por I e J , seus núcleos atômicos por Z_I e Z_J , a massa do núcleo I por M_I e os N elétrons do sistema, por i e j . Dessa forma, 2.26 pode ser escrita como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.22)$$

onde o operador energia cinética dos elétrons é representado por \hat{T}_e , o operador energia cinética dos núcleos por \hat{T}_n e os operadores de energia potencial de atração elétron-núcleo, repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo, por \hat{V}_{en} , \hat{V}_{ee} e \hat{V}_{nn} , respectivamente.

No entanto, encontrar a função de onda $\psi_i(\vec{r}, \vec{R})$ para esse tipo de sistema, de muitas partículas (ou mais de duas), é impraticável do ponto de vista computacional e bem dizer insolúvel, analiticamente. Um dos fatores que colaboram para tal situação é o termo repulsivo $e^2/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ da Equação 2.21. Assim, faz-se necessário a utilização de algumas aproximações e métodos de solução mais simples para resolver tais problemas. O resultado disso é o contorno desses problemas de maneira a obter com determinado grau de confiabilidade a estrutura

eletrônica de átomos e moléculas. Veremos alguns deles, utilizados no presente trabalho, nas seções a seguir, começando pela Aproximação de Born-Oppenheimer seguido da Teoria do Funcional Densidade, desenvolvida em 1964 por Hohenberg (HOHENBERG e KOHN, 1964), Kohn e Sham (KOHN e SHAM, 1965).

2.3 Aproximação de Born Oppenheimer

Em um átomo, a massa dos núcleos é da ordem de dez a cem mil vezes maior que a massa dos elétrons. Consequentemente, há uma diferença muito grande entre as velocidades destes observáveis. Por terem menos massa, os elétrons desviam sua trajetória com muito mais rapidez que os núcleos, permitindo que estes sejam considerados fixos. Em função disso, é que se torna necessário o desacoplamento do movimento nuclear do eletrônico. Assim, utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN e OPPENHEIMER, 1927), que exerce essa função, permitindo a determinação do movimento dos elétrons como se os núcleos estivessem em repouso e, as coordenadas destes, tornam-se parâmetros quando aparecem nos termos do Hamiltoniano.

Dessa forma, pode-se desprezar o termo \hat{T}_n da equação 2.27, que corresponde à energia cinética nuclear e, considerar constante, o termo \hat{V}_{nn} devido a repulsão núcleo-núcleo, formando com os demais termos restantes dessa equação, o hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} . \quad (2.28)$$

Para qualquer que seja o sistema multieletrônico em pauta, os termos \hat{T}_e e \hat{V}_{ee} terão a mesma forma, sendo \hat{T}_e o operador energia cinética de interação dos elétrons, \hat{V}_{ee} o operador energia de interação elétron-elétron e, \hat{V}_{en} o operador potencial de interação íon-elétron, onde cada termo é respectivamente:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= -\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ \hat{V}_{en} &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} . \end{aligned}$$

Então, pode-se considerar o problema eletrônico, considerando que os núcleos sejam parâmetros do hamiltoniano e, não mais, variáveis. A partir daí, pode-se reescrever a equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico como:

$$\hat{H}_{el} \Psi(\vec{r}) = \left[\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_{el} \Psi(\vec{r}) \quad (2.29)$$

em que o hamiltoniano eletrônico do sistema é representado por H_{el} .

No entanto, mesmo a Aproximação de Born-Oppenheimer sendo extremamente útil na solução de problemas eletrônicos, também é impraticável resolvê-la analiticamente, o que torna necessário a utilização de outras aproximações e/ou teorias para que se possam descrever com maior fidelidade as características do sistema em estudo. Um dos mais eficientes métodos e, muito utilizado em física do estado sólido, é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que será abordada na seção a seguir.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT é uma teoria desenvolvida para fornecer as propriedades do estado fundamental de sistemas de muitos corpos. Sua importância para química e física do estado sólido, dá-se, também, pela satisfatória concordância com os resultados experimentais. Isso levou a uma aplicabilidade muito grande nos últimos anos, o que rendeu Walter Kohn (KOHN, W. 1999) e John Pople (POPLE, 1999) em 1998, baseados no trabalho de Kohn e P. Hohenberg, a concessão do Prêmio Nobel em Química.

Independentemente, nos anos de 1927 e 1928, respectivamente, Thomas e Fermi desenvolveram uma metodologia simples, análoga ao funcional da densidade, para obter a densidade eletrônica de sistemas quando seu potencial variasse suavemente com o raio. Suas pesquisas serviram como base para os trabalhos de Hohenberg e Kohn, os quais estabeleceram as bases do funcional da densidade em 1964, juntamente com a pesquisa de Kohn e Sham em 1965. Porém, o avanço desse método se deu de maneira mais significativa na segunda metade da década de 70, quando os computadores começaram a atingir tecnologias capazes de permitir o desenvolvimento para a melhor exploração do método.

Com a função Ψ , é possível ter acesso a todas as informações de um estado de um sistema passíveis de serem conhecidas. No entanto, a referida função depende de $4N$ variáveis, sendo 3 espaciais e uma de spin, tornando o tempo/custo computacional bastante

elevado. A partir daí, a proposta de Hohenberg e Kohn foi utilizar a densidade eletrônica do sistema $\rho(r)$ como objeto fundamental, reduzindo o problema, tornando-o função dependente apenas das 3 variáveis espaciais. Com isso, o resultado seriam equações no espaço tridimensional, associadas a $\rho(r)$, conseqüentemente, mais simples que a equação de Schrödinger. Com isso, as datas mais marcantes para essa teoria foram 1964, com a grande contribuição de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG e KOHN, 1964), que foram seus dois teoremas e, no ano de 1965, a contribuição de Kohn e Sham (KOHN e SHAM, 1965) através do trabalho em relação à aplicabilidade dessa teoria. Além disso, utilizando o pseudopotencial, bem como as funções de base, dar-se-á a expansão das funções de onda, como veremos nos subitens a seguir.

2.5 Equações de Kohn-Sham

Foram Kohn e Sham (1965) quem introduziram a idéia fundamental de utilizar um conjunto de orbitais para representar a densidade eletrônica e tornar o cálculo autoconsistente.

De acordo com Kohn e Sham (KS) a energia cinética $T[n]$ pode ser decomposta em uma parte que representa a energia cinética de um sistema de partículas não-interagentes $T_s[n]$, e outra que contém o resto da energia cinética $T_c[n]$, devida a interação elétron-elétron:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (2.30)$$

E o potencial de interação elétron-elétron, $V_{ee}[n]$, pode ser representado por uma parte clássica conhecida como potencial de Hartree, $V_H[n]$, e uma contribuição não clássica, $V_{xc}[n]$, que contém os efeitos da consideração da auto-interação e de correlações eletrônicas (coulombiana) e de troca (*exchange*):

$$V_{ee}[n] = V_H[n] + V_{xc}[n] \quad (2.31)$$

A partir destas considerações, o funcional de HK pode ser descrito por:

$$F[n] = T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.32)$$

onde $T_s[n]$ representa a energia cinética de um sistema de partículas não interagente, $V_H[n]$ é o potencial elétron-elétron (potencial de Hartree), e $E_{xc}[n] = T_c[n] + V_{xc}[n]$ inclui todas as correções.

A função de onda exata para o sistema é obtida pelo produto antissimetrizado das N funções de onda de um elétron, representado pelo determinante de Slater, onde as funções $\Psi_i(r)$ são os N orbitais de Kohn-Sham.

Os orbitais são, portanto, obtidos por meio de uma equação de autovalores para um elétron.

2.6 Pseudopotenciais

Tendo em vista o elevado custo computacional, bem como, em muitos casos, até mesmo a impossibilidade da realização de alguns cálculos que utilizam todos os elétrons do sistema, a implementação de algumas aproximações para melhor resolvê-los se torna indispensável. Uma das mais utilizadas em sistemas de sólidos e moléculas é o pseudopotencial, na qual podemos considerar que apenas alguns dos elétrons de cada átomo do sistema são os que participam efetivamente das ligações químicas. A nomenclatura dada a esses elétrons é, aos pertencentes às camadas mais internas ao átomo, elétrons de caroço e, aqueles pertencentes às camadas mais externas, elétrons de valência, sendo estes responsáveis pelas referidas ligações.

A partir da aplicação dessa aproximação, podemos fazer algumas modificações na equação 2.22, que nos fornecerá a energia total em função da energia de valência e do pseudopotencial.

No entanto, para que se produzam os pseudopotenciais, existem alguns métodos e, o resultado dessa produção pode ser dividido em pseudopotenciais empíricos (APPELBAUM e HAMANN, 1973) (TOPP e HOPFIELD, 1973), que são obtidos por alguns parâmetros objetivando a reprodução de alguns dados experimentais e, pseudopotenciais *ab initio* (HAMANN, et al., 1979), já formados visando a obtenção da solução da equação de Schrödinger exata para um átomo isolado.

Uma das principais vantagens dessa aproximação, denominada de “caroço congelado”, é que a quantidade de elétrons tratados e de auto-estados a serem calculados nas equações de Kohn-Sham diminuem significativamente. Também se deve ressaltar que, trabalha-se com uma escala de energia total reduzida quando esses elétrons de caroço são retirados do cálculo realizado para se obter a diferença de energia das configurações numericamente estáveis. E,

além disso, mesmo se podendo tratar os elétrons de valência não-relativisticamente, é possível incorporar facilmente ao potencial os efeitos relativísticos.

Em cálculos com DFT, os mais utilizados são os pseudopotenciais *ab initio* de norma conservada, os quais devem apresentar as seguintes propriedades :

- iguais autovalores para o estado de valência atômico e do pseudopotencial;
- iguais autofunções para “solução exata” e para a obtida com pseudopotencial, para distâncias r acima do raio de corte r_c escolhido;
- iguais integrais da densidade de carga para a “solução exata” e para a obtida com pseudopotencial, de 0 a r , com $r < r_c$;
- suavidade na configuração do pseudopotencial, garantida pela não obtenção de nodos na pseudofunção obtida através deste.

A partir daí, (TROULLIER e MARTINS, 1991) propuseram uma forma para o cálculo do pseudo potencial de norma conservada:

$$p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_6 r^6 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12} . \quad (2.33)$$

em que levam em consideração as condições supramencionadas para calcular numericamente os coeficientes C_i . Então, como resultado, obtém-se pseudopotenciais suaves, capazes de convergir rapidamente na energia total e, conseqüentemente, nas propriedades do sistema, em relação ao número de funções de base. Com isso, é necessário escolher tais funções para a expansão dos estados, o que abordaremos na seção a seguir.

2.7 Funções de Base

Os cálculos para sistemas periódicos devem ser efetuados por expansões em que o conjunto de funções de base seja plenamente adequado. Indubitavelmente, o método de Ondas Planas (PW) é largamente utilizado na solução das equações de Khon-Sham e uma de suas principais vantagens é sua simples implementação computacional. No entanto, a alta quantidade de funções de base necessária para que os orbitais de Khon-Sham sejam precisamente descritos, torna extremamente elevado o custo computacional para sistemas que o utilizem. Dessa forma, torna-se necessário outro método para que se possa resolver tais equações utilizando funções de base. Então, uma alternativa é escrever os orbitais de Khon-Sham como uma Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO), onde a expansão dos

auto-estados Ψ ocorrem como uma combinação linear.

A partir da descrição da metodologia utilizada, faz-se necessário a sua implementação computacional, a qual é realizada pelo código computacional SIESTA, código computacional livre e capaz de descrevê-la com precisão.

2.8 Controle da Pressão

O controle da pressão hidrostática simulada no feixe de nanotubos se dá através da variação dos vetores de rede em função do valor da pressão de interesse. Já o cálculo dessa variação é resolvido por um algoritmo, o qual se baseia no Teorema do Virial

$$G = \sum_{k=1}^n \vec{p}_k \cdot \vec{r}_k \quad (2.29)$$

onde \vec{r}_k e \vec{p}_k representam a posição e o momento, respectivamente, da k-ésima partícula de um sistema de partículas e, S, o Virial, é dado por

$$\bar{S} = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{k=1}^n \frac{d\vec{p}_k}{dt} \cdot \vec{r}_k \right\rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{k=1}^n \vec{F}_k \cdot \vec{r}_k \right\rangle \quad (2.29)$$

e estabelece que a energia cinética média de um sistema de partículas é igual ao seu virial para os casos em que o valor médio de G seja constante:

$$\langle \bar{T} \rangle = \bar{S} = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{k=1}^n \vec{F}_k \cdot \vec{r}_k \right\rangle \quad (2.29)$$

A partir de então, toda a metodologia vista é implementada no código computacional Siesta (THORNTON & MARION, 2004).

2.9 O Siesta

Uma das propriedades do SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms* – Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos) é a solução, de maneira auto-consistente, do que vimos até o momento, neste capítulo de metodologia (JUNQUERA, et al., 2001). Esse código foi o escolhido para a

presente pesquisa, por ser utilizado para solução de cálculos *ab initio* em estrutura eletrônica, bem como em simulações de dinâmica molecular de sólidos e moléculas.

Dentre as características principais desse código desenvolvido por pesquisadores espanhóis, estão a utilização do formalismo da DFT, resolvendo as equações de Kohn-Sham de forma auto-consistente, utilizando também aproximações LDA e GGA quanto ao potencial de troca e correlação; a utilização dos pseudopotenciais e também das funções de bases atômicas numéricas e gaussianas – que permite superar em processamento e uso de memória os cálculos com bases de ondas planas.

Dessa forma, a escolha desse código se deu em função de suas características bem como de ser um *software* livre, tendo como linguagem de implementação o Fortran 90, implementado sob a forma paralela e, de permitir a realização das simulações com o número de átomos requeridos pela pesquisa.

A partir de agora, ainda dentre os princípios gerais do método proposto, o enfoque passa a ser as condições periódicas de contorno.

2.10 Condições Periódicas de Contorno

Por se tratar de uma simulação de dinâmica molecular, a utilização da técnica de condições periódicas de contorno (CPC) é de suma importância para a presente pesquisa. O principal motivo da sua aplicação consiste em remover os efeitos da superfície que uma amostra finita de matéria possa ter para restabelecer a simetria de translação. Na Figura 2.1 está representado o conceito de condições periódicas de contorno, sendo a caixa sombreada a representação do sistema a ser simulado e, as caixas circunvizinhas, cópias idênticas, em todos os detalhes, a ela, ou seja, toda partícula na caixa de simulação possui uma cópia idêntica em cada uma das células circunvizinhas. Vale ressaltar que até mesmo as velocidades, representadas pelas setas, são absolutamente idênticas. Como resultado, observa-se que toda vez que uma partícula deixa a célula de simulação, ela é substituída por outra com exatamente a mesma velocidade, a qual entra pela face da célula oposta, num efeito rotativo, conservando o número de partículas na célula, de forma que o sistema total simule o limite termodinâmico. Com isso, os efeitos de borda ou de superfície são completamente removidos. Para esse sistema, as posições imagens são dadas por

$$\mathbf{r}_{in} = \mathbf{r}_{i0} + \mathbf{n}$$

onde \mathbf{r}_{i0} representa as posições primárias das partículas, \mathbf{n} , dado por $\mathbf{n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ representa o produtos dos vetores de rede por inteiros (sendo n_1 , n_2 e n_3 números inteiros) e os \mathbf{a}_i representam os vetores de base da caixa de simulação.

Resolvido o problema causado pelos efeitos de borda, deve-se considerar o efeito rotativo também na integração das equações de movimento e nos cálculos de interação. Em função disso, após cada passo de integração as coordenadas devem ser examinadas e, caso haja alguma partícula fora da célula, suas coordenadas devem ser ajustadas para que voltem a ficar dentro da área de simulação, ou seja, essa partícula deve ser substituída por sua imagem. Em função disso, é definido um raio de corte, representado na Figura 2.1 por r_{cut} , o qual é normalmente aplicado no cálculo da força entre duas partículas. Assim, uma partícula pode interagir com outra de duas formas: estando uma na célula de simulação e outra em uma célula vizinha (que nada mais é do que uma imagem de uma das partículas na célula de simulação), desde que estejam dentro do raio de corte e, nessa condição, ignoramos a partícula equivalente na própria célula de simulação, visto que ela estará fora do alcance requerido, ou, no segundo caso, estando ambas dentro da mesma célula, desde que dentro do determinado raio. Assim ocorre a convenção da imagem mínima, ou seja, a interação que é calculada sempre estará com a imagem mais próxima.

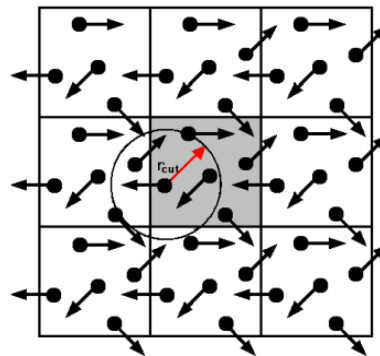


Figura 2.1 – ilustração do emprego das condições periódicas de contorno em duas dimensões (HUNT, 2008).

Além disso, é importante ressaltar que o raio de corte deve sempre ser escolhido de maneira que uma partícula possa interagir apenas com uma de suas imagens, implicando que o r_{cut} não pode ser maior que a metade da menor largura da célula.

A partir de então, passamos a apresentar no capítulo a seguir, os resultados obtidos durante a pesquisa.

Capítulo III

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo será descrito o estudo da aplicação de pressão hidrostática nos nanotubos de carbono utilizados como material precursor para novas fases de carbono via cálculos de primeiros princípios. Inicialmente apresentaremos os parâmetros utilizados nos procedimentos de cálculo, conforme a metodologia anteriormente descrita e, a seguir, os resultados obtidos, conjuntamente com uma análise das fases encontradas em função do tamanho dos nanotubos e das pressões aplicadas.

3.1 Parâmetros técnicos utilizados

O estudo das propriedades estruturais foi realizado por cálculos de primeiros princípios que foram executados, fazendo uso da teoria do funcional da densidade (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965), utilizando o código computacional SIESTA (SOLER et al., 2002). Como vimos anteriormente, os termos de troca e correlação foram descritos pela aproximação LDA, modelo proposto por Perdew e Zunger (PERDEW e ZUNGER, 1981) para os nanotubos em estudo. Para a simulação, utilizamos uma célula unitária contendo quatro nanotubos de carbono distribuídos conforme a Figura 3.1. Na Tabela 3.1 estão os valores correspondentes aos vetores de rede para os três nanotubos utilizados.

Tabela 3.1 – Valores dos vetores de rede para cada nanotubo.

Vetores de rede	a_1	a_2	a_3	Raio
NTC (5, 5)	20,36 Å	17,63 Å	9,84 Å	3,39 Å
NTC (6, 6)	23,08 Å	19,99 Å	9,84 Å	4,07 Å

NTC (7, 7)	27,79 Å	22,34 Å	9,84 Å	4,75 Å
------------	---------	---------	--------	--------

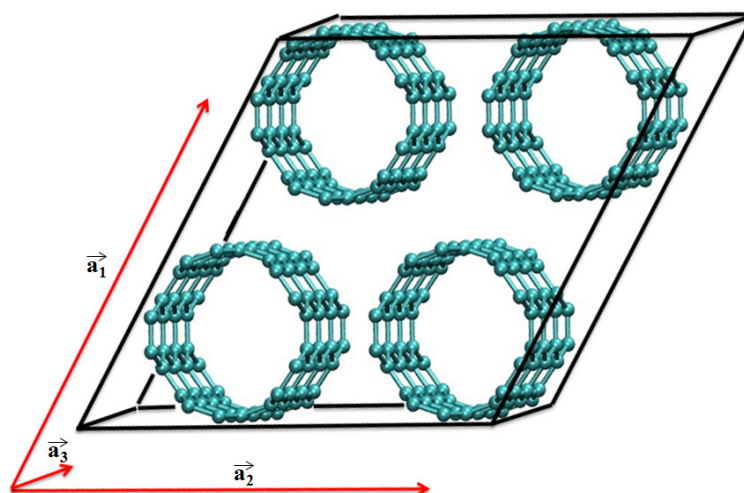


Figura 3.1 – Ilustração da célula unitária com a representação dos vetores de rede \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 .

O número de átomos em cada célula unitária é de 320 átomos para os nanotubos (5,5), 384, para os (6,6) e, 448, para os (7,7). A Figura 3.2 ilustra a maneira como a pressão hidrostática, nos valores de 10, 15, 20, 25 e 30 GPa foi aplicada nos nanotubos.

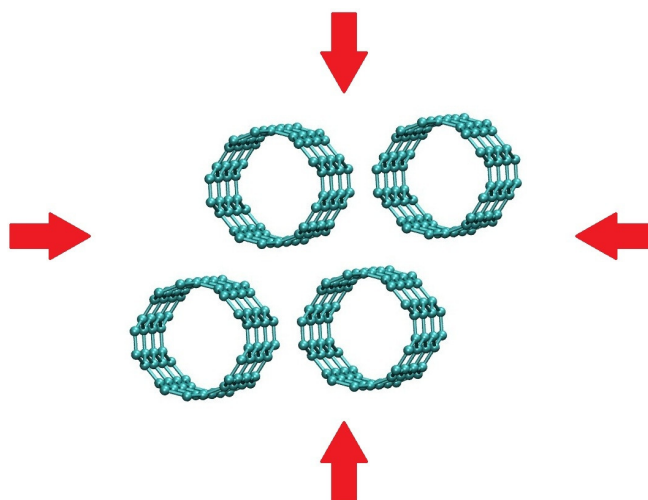


Figura 3.2 – Representação da aplicação de pressão hidrostática na célula unitária

A seguir apresentaremos os principais resultados da simulação da aplicação de altas pressões nos nanotubos de carbono visando a transição dessas estruturas para novas fases de carbono, bem como a discussão a respeito da relação entre os materiais precursores, a pressão

aplicada e o produto final obtido.

3.2 Novas fases obtidas

Nesta seção apresentaremos as novas fases de carbono obtidas após o processo de aplicação de pressões aos nanotubos. Para isso a dividiremos em subitens referentes ao tamanho dos nanotubos e, então, mostraremos os resultados obtidos para cada valor de pressão neles aplicada.

3.2.1 Nanotubos (5,5)

Começamos a apresentação dos resultados pelos tubos de menor diâmetro entre os escolhidos para análise, os nanotubos (5, 5). A Figura 3.3 apresenta a variação da energia total obtido para a aplicação de 10 GPa à referida estrutura.

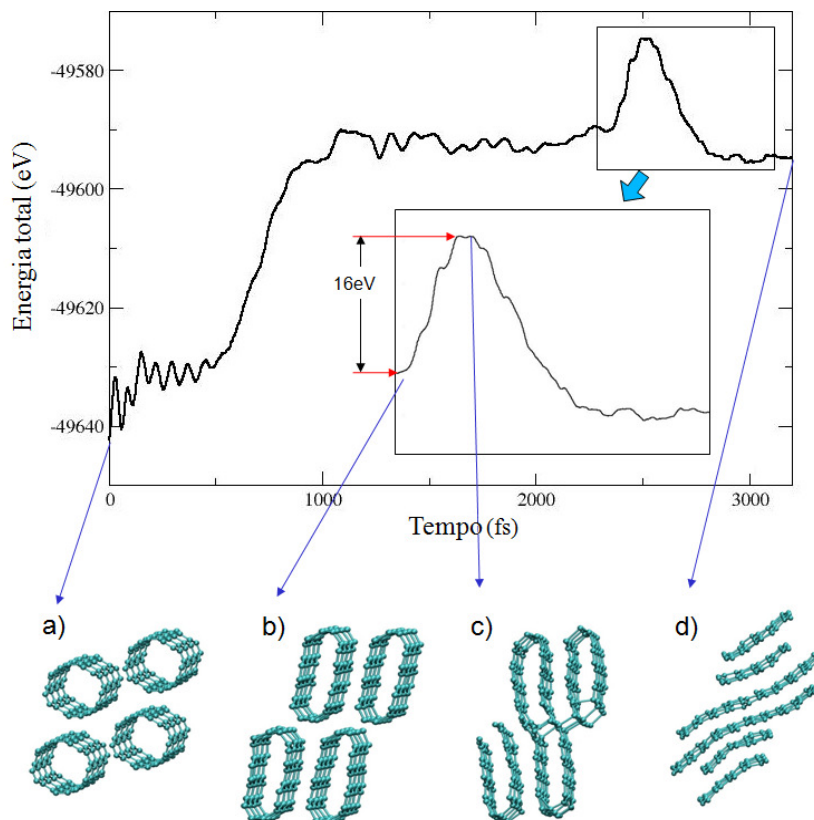


Figura 3.3 – Curva de energia total em função do tempo para os NTC (5, 5) quando submetidos a 10 GPa de pressão e, do arranjo dos átomos de carbono nos instantes de a) 0 ps; b) 2,260 ps; c) 2,530 ps; d) 3,200 ps.

Como podemos observar, a estrutura se modificou, através da aplicação de pressão, para uma nova fase interessante quando submetida a uma pressão de 10GPa. O resultado observado é uma transição para uma estrutura muito semelhante ao grafite. A analogia é feita, em função, qualitativamente, da forma com a qual os átomos se rearranjam, com a sobreposição de camadas de grafeno, e, quantitativamente, dos valores obtidos para Função de Distribuição Radial (RDF).

Pela análise da curva da Energia Total em função do tempo, podem ser observadas algumas regiões de maior interesse, como por exemplo, o momento entre 500 e 1000 ps em que ocorre um aumento da energia total do sistema, indicando uma deformação dos nanotubos, onde eles passam a sofrer mudanças na sua seção transversal, seguido de patamar de energia entre 1000 e 2200 ps com algumas oscilações, indicativas da tentativa de rearranjo dos átomos, passando a formar um elipsoide e, finalmente, em 2530 ps, onde ocorre o rompimento de uma barreira de energia de 16 eV, indicando o rompimento das ligações químicas existentes nos nanotubos e a formação de novas ligações entre nanotubos vizinhos, havendo a transição para a forma sp^2 com a formação de folhas de grafeno. Essa correlação

pode ser observada pelas estruturas *a*, *b*, *c* e *d* da Figura 3.3, o que ilustra a evolução da estrutura ao longo do tempo.

Já a Figura 3.4 mostra a curva e os valores obtidos para função RDF.

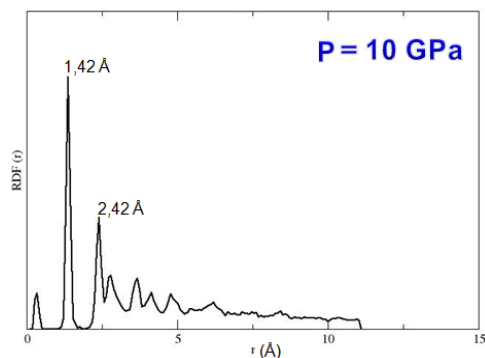


Figura 3.4 – Função de distribuição radial para os nanotubos (5, 5) quando submetidos a pressão de 10 GPa.

Assim, analisando a Figura 3.4 e, levando-se em conta os valores de distâncias para primeiros vizinhos, observados na seção 1.4.1, de 1,42 e 1,54 Å respectivamente para o grafite e para o diamante, podemos evidenciar que a estrutura obtida é, de fato, semelhante com a estrutura do grafite, devido ao empilhamento de folhas de grafeno e aos valores observados para distância dos primeiros vizinhos.

Partindo da estrutura final, foram realizados os mesmo procedimentos liberando as fases obtidas, sem pressão externa. Como resultado se observou, conforme a Figura 3.5 e a Figura 3.6, que, para a nova fase, grafeno, obtida a partir da aplicação de 10GPa de pressão ao nanotubo (5, 5), a energia total diminuiu e tendeu a estabilidade, indicando que a fase se mantém mesmo após a sua liberação, isto é, sem pressão externa.

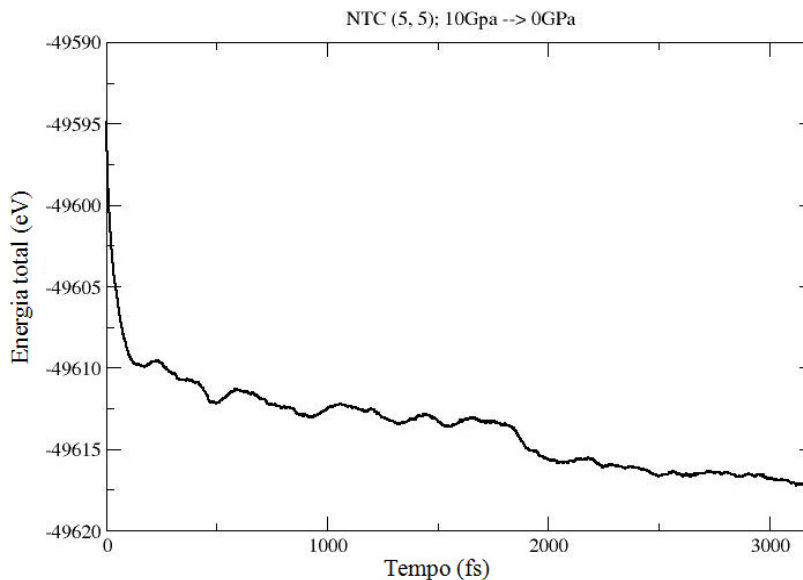


Figura 3.5 – Energia total em função do tempo para a estrutura obtida do nanotubo (5, 5) à 10GPa quando liberado, sem pressão externa.

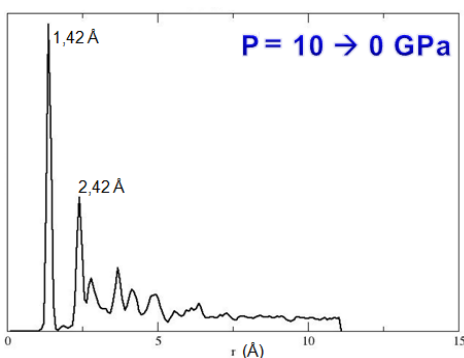


Figura 3.6 – Função de distribuição radial para os nanotubos (5, 5) quando liberados, sem pressão.

Dessa forma, pela análise da Figura 3.5, bem como da Figura 3.6, podemos evidenciar, pela diminuição e tendência a estabilidade da energia total, que após a liberação da estrutura à pressão atmosférica o arranjo dos átomos anteriormente obtido pela aplicação de pressão não é afetado, pois a distância entre primeiros vizinhos permanece a mesma, indicando que a nova fase obtida se mantém mesmo após a retirada da pressão aplicada à estrutura.

A Figura 3.7 mostra a energia total em função do tempo para os NTC (5, 5) quando submetidos às pressões de 15, 20 e 25 GPa, a Figura 3.8, as curvas da função RDF e, a Figura 3.9, as fases obtidas.

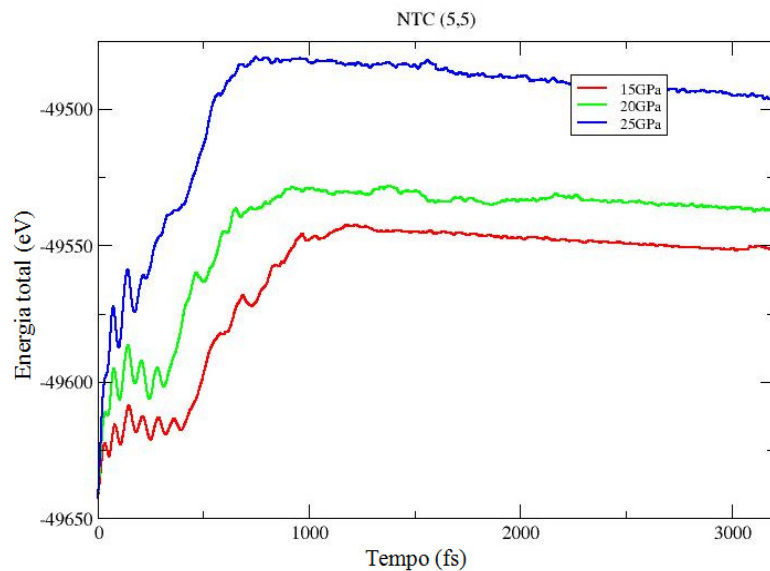


Figura 3.7 – Energia total em função do tempo para os NTC (5, 5) quando submetidos às pressões de 15, 20 e 25 GPa.

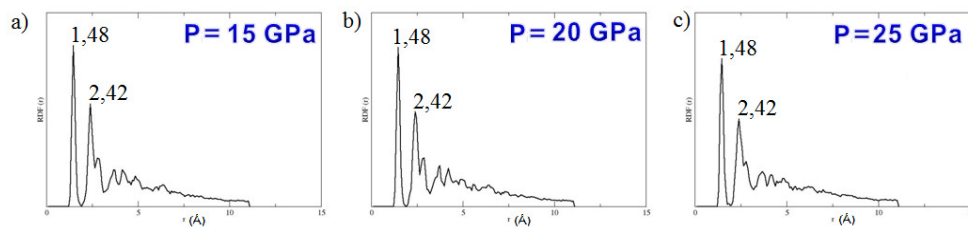


Figura 3.8 – Função de distribuição radial para os nanotubos (5, 5) quando submetidos à a) 15, b) 20 e c) 25 GPa de pressão.

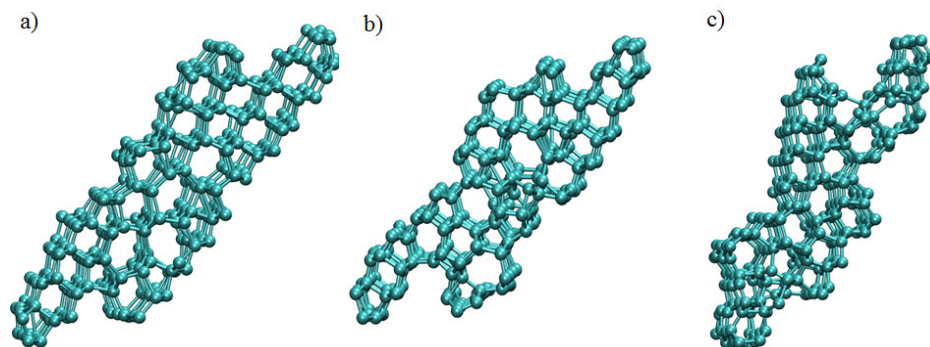


Figura 3.9 – Ilustração representativa do arranjo dos átomos do sistema para nanotubos (5, 5) quando submetidos à a) 15, b) 20 e c) 25 GPa.

Pelos resultados, notamos que a fase obtida é amorfa. Analisando a Figura 3.7, podemos observar que a energia total varia de forma similar no tempo para as três pressões. Com isso, podemos inferir que a deformação, bem como a quebra das ligações dos ainda NTC e o rearranjo dos átomos até se tornarem uma estrutura amorfa, também se dá de forma similar para as três pressões e, em função disso, o produto final é praticamente o mesmo, exceto por alguma pequena diferença no percentual de carbonos sp^2 e sp^3 que possa vir a ocorrer. Além disso, o que observamos, pela análise da Figura 3.8, são valores de distância entre primeiros vizinhos intermediários, entre os valores de hibridizações do tipo sp^2 e sp^3 , indicando assim a formação de uma estrutura amorfa, com átomos de carbono hibridizados das duas formas, sp^2 e sp^3 , e também a similaridade entre esses valores para as estruturas ainda sob pressão e, posteriormente, quando liberadas da pressão externa, como mostra a Figura 3.10, o que nos permite concluir que, assim como os NTC (5, 5) à pressão de 10GPa, para as pressões de 15, 20 e 25 GPa, após serem liberados, sem pressão externa, tem em suas curvas de energia total uma diminuição e a tendência a uma estabilidade, como evidencia a Figura 3.11, ratificando o fato das estruturas se manterem na mesma forma do produto da aplicação de pressão, não voltando a serem nanotubos.

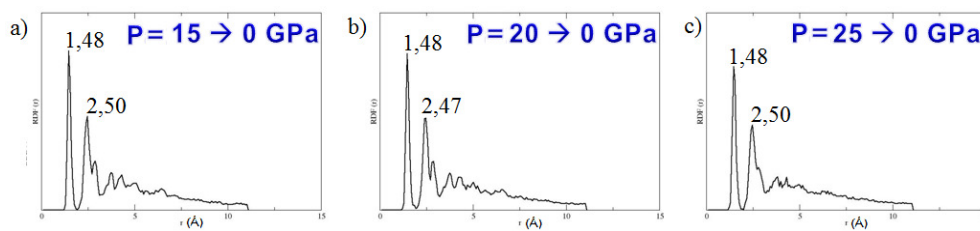


Figura 3.10 – Função de distribuição radial para os nanotubos (5, 5) quando liberados da pressão externa de a) 15, b) 20 e c) 25 GPa, respectivamente.

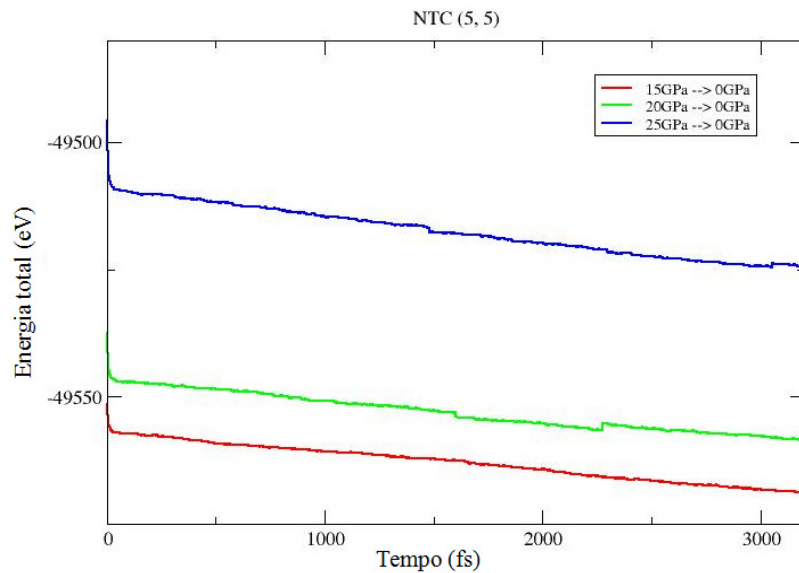


Figura 3.11 – Energia total em função do tempo para as estruturas obtidas dos nanotubos (5, 5) às pressões de 15, 20 e 25 GPa quando liberadas da pressão externa.

Além desses resultados já observados, outro muito interessante, é o apresentado na Figura 3.12 e Figura 3.13, que apresentam os resultados obtidos para a aplicação de 30 GPa à referida estrutura.

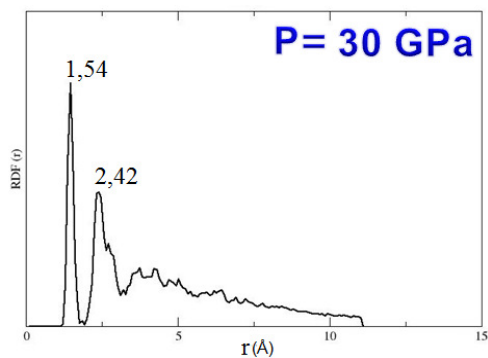


Figura 3.12 – Função de distribuição radial para os nanotubos (5, 5) quando submetidos à pressão de 30 GPa.

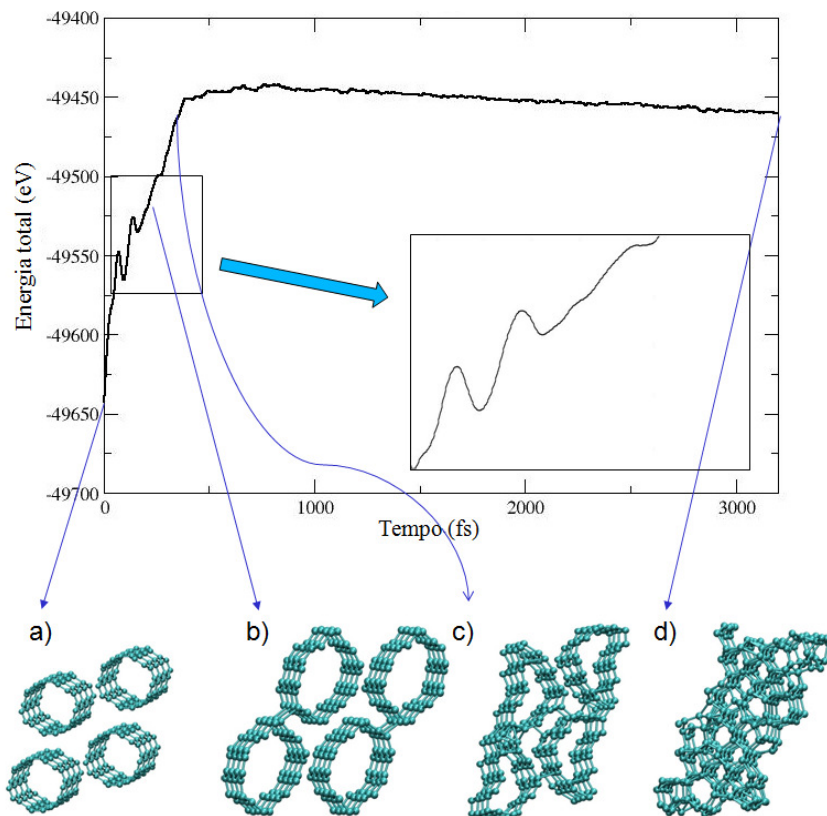


Figura 3.13 – Apresentação da curva de energia total em função do tempo para os NTC (5, 5) quando submetidos a 30GPa de pressão e, do arranjo dos átomos de carbono nos instantes de a) 0 ps; b) 0,149 ps; c) 0,279 ps; d) 3,200 ps.

Nessas condições, conforme a Figura 3.12, os valores para os primeiros vizinhos são exatamente os mesmos para os do diamante ($1,54\text{\AA}$), indicando a formação de uma estrutura puramente sp^3 .

Além disso, a análise da energia total do sistema em função do tempo permite verificar, pela Figura 3.13, a ocorrência de algumas regiões de maior interesse, como por exemplo, o momento de aumento da energia total, indicando o achatamento dos nanotubos, seguido de alguns picos de energia, onde a partir dos quais já se observa a formação de novas ligações químicas entre os nanotubos vizinhos e, finalmente, o vencimento de uma barreira de energia na qual se completa a transição para uma nova fase praticamente de sp^3 puro. Essa correlação pode ser observada pelas estruturas *a*, *b*, *c* e *d* da Figura 3.13, que ilustra a evolução da estrutura ao longo do tempo.

Bem como nas demais estruturas, a partir da estrutura final obtida pela aplicação de pressão, foram realizados os mesmos procedimentos soltando as fases obtidas. No entanto, como resultado se observou, conforme a Figura 3.14, a seguir, que, para o carbono amorfo

obtido a partir da aplicação de 30GPa de pressão ao NTC (5, 5), a energia total tende a diminuir constantemente em função do tempo durante o intervalo analisado, diferentemente do que vínhamos acompanhando para as demais configurações. Além disso, pela análise Figura 3.15, podemos evidenciar que a estrutura obtida é semelhante, devido, quantitativamente, aos valores observados para distância dos primeiros vizinhos, com a estrutura do diamante, no entanto o que realmente temos é uma estrutura com predominância de ligações C-C a 1,54 Å, indicando uma fase amorfa e rica em carbonos sp^3 .

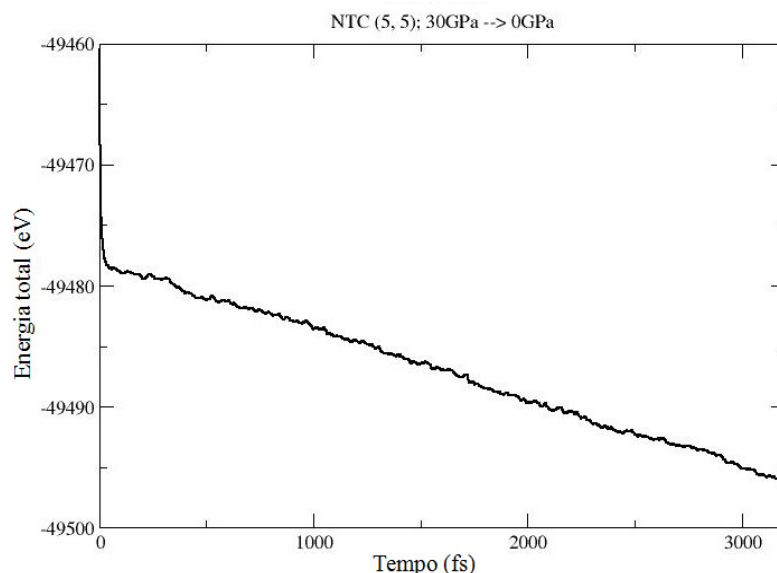


Figura 3.14 – Energia total em função do tempo para a estruturas obtida dos nanotubos (5, 5) à pressão de 30 GPa quando liberada da pressão externa.

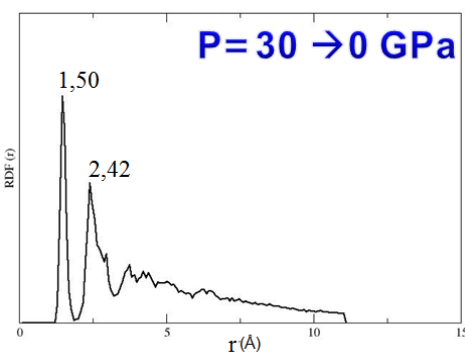


Figura 3.15 – Função de distribuição radial para os nanotubos (5, 5) a) quando submetidos à pressão de 30GPa e b) quando liberados a pressão atmosférica.

Ademais, pela análise da Figura 3.12 e da Figura 3.15, observamos uma pequena variação para os valores dos primeiros vizinhos na função RDF, o que indica que houve uma

pequena variação da fase amorfa obtida pela aplicação de pressão e da fase transitória, caracterizada pelo valor intermediário de $1,50\text{\AA}$ para os primeiros vizinhos obtidos a partir da liberação da pressão de 30 GPa à pressão atmosférica.

3.2.2 Nanotubos (6, 6)

Para os NTC (6, 6), expressamos os resultados obtidos nas Figuras 3.16, 3.17 e 3.18, respectivamente, para energia total em função do tempo, função RDF e as novas fases obtidas.

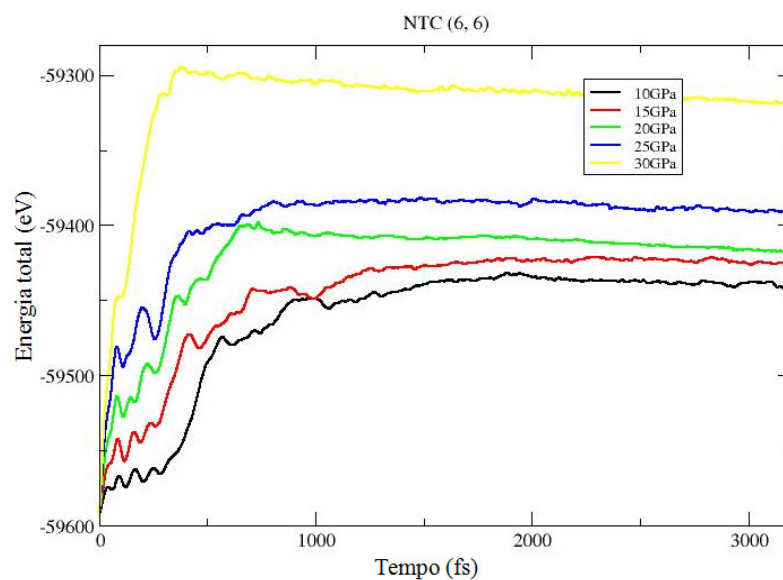


Figura 3.16 – Energia total em função do tempo para as estruturas obtidas dos nanotubos (6, 6) quando submetidos às pressões de 10, 15, 20, 25 e 30GPa.

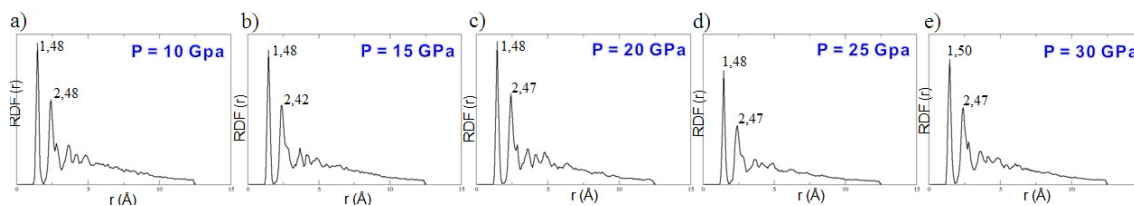


Figura 3.17 – Função de distribuição radial para os nanotubos (6, 6) quando submetidos à a)10, b)15, c)20, d) 25 e e) 30GPa de pressão.

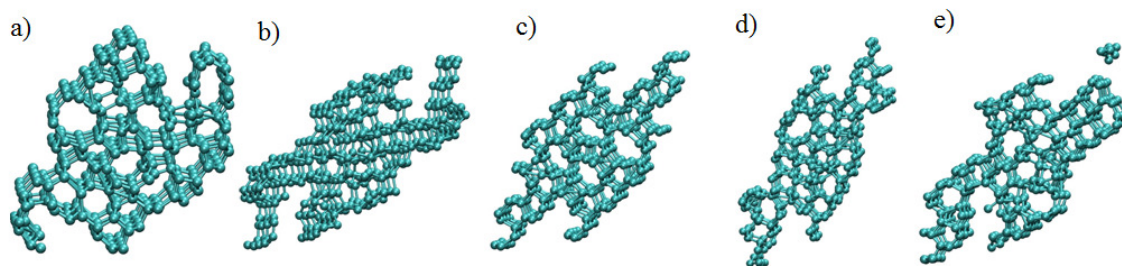


Figura 3.18 – Ilustração representativa do arranjo dos átomos do sistema de nanotubos (6, 6) quando submetidos às pressões de a) 10, b) 15, c) 20, d) 25 e e) 30 GPa.

A análise dessas figuras nos permite observar que a estrutura se modificou, também para uma fase amorfa, através da aplicação de pressão. No entanto, diferentemente dos nanotubos (5, 5), não observamos nenhuma fase com forte destaque para nenhuma das pressões que foram submetidas. Como podemos notar, na Figura 3.16, são exibidas as curvas da função de distribuição radial com os valores obtidos para as distâncias entre primeiros vizinhos para as diferentes pressões aplicadas aos NTC (6, 6). Também devemos ressaltar que esses valores encontrados estão localizados em uma faixa transitória de hibridizações, entre sp^2 e sp^3 , o que indica que as fases obtidas são estruturas semelhantes àquelas encontradas ao fim do processo de aplicação de 15, 20 e 25 GPa de pressão aos NTC (5, 5). Outro fator que evidencia essa similaridade se deu pela análise das cinco curvas de energia total do sistema em função do tempo, para cada uma das pressões aplicadas aos NTC (6, 6), onde podemos observar que a energia total para as pressões de 10 a 25 GPa variam de forma similar no tempo, permitindo inferir que a deformação, bem como a quebra das ligações dos átomos ainda estruturados como NTC e o rearranjo deles até se tornarem uma estrutura amorfa, dá-se de forma similar em todas essas pressões, gerando um produto final muito semelhante, mas que pode apresentar pequenas diferenças em sua estrutura devido ao percentual de carbonos sp^2 e sp^3 .

Por outro lado, para a estrutura submetida à pressão de 30 GPa, essa variação de energia se deu de forma mais abrupta nos primeiros passos de simulação, indicando que a estrutura sofre um rompimento de suas ligações químicas e conseqüentemente um rearranjo assim que a pressão é aplicada. Porém, mesmo com essa diferença na velocidade em que os átomos se reorganizam, a fase final também é semelhante às obtidas pelas demais pressões, como se pode observar na Figura 3.18.

Assim como os nanotubos (5, 5) quando submetidos aos cinco tipos de pressões, os nanotubos (6, 6), às mesmas condições, após serem liberados das suas respectivas pressões

externas, tem em suas curvas de energia total uma diminuição e a tendência a uma estabilidade, conforme mostra a Figura 3.19 e, praticamente as mesmas curvas de distribuição radial da Figura 3.17, como podemos observar na Figura 3.20 a seguir.

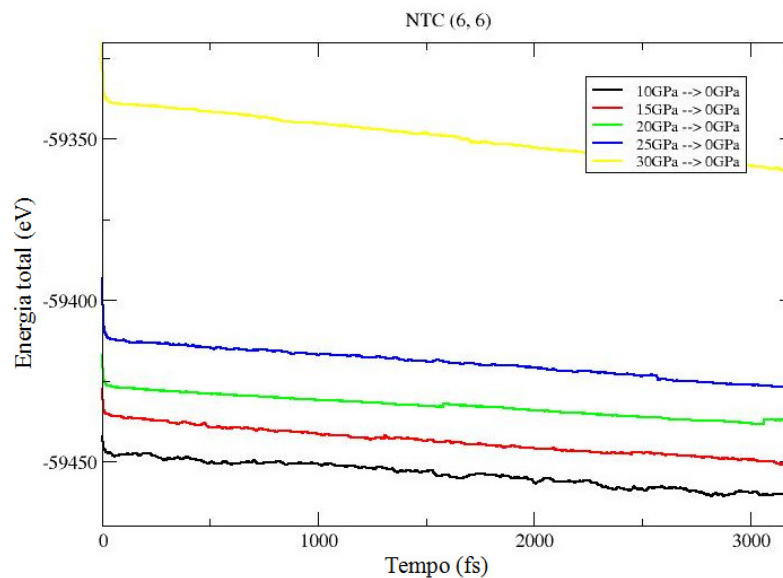


Figura 3.19 – Energia total em função do tempo para as estruturas obtidas dos nanotubos (6, 6) às pressões de 10, 15, 20, 25 e 30GPa quando liberadas da pressão externa.

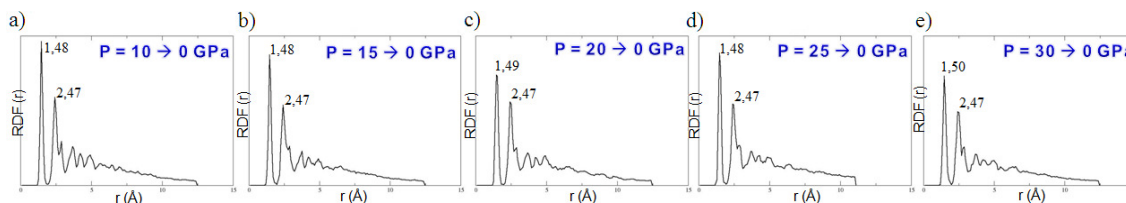


Figura 3.20 – Função de distribuição radial para os nanotubos (6, 6) quando liberados das pressões de a)10, b)15, c)20, d) 25 e e) 30GPa.

Pela análise dessa figura e, comparando-a a Figura 3.17, observamos a evidência de que mesmo após a liberação das pressões externas à que as estruturas foram submetidas, assim como os NTC (5, 5) quando submetidos aos cinco tipos de pressões, os nanotubos (6, 6), às mesmas condições, não apresentam grandes modificações em suas curvas RDF, indicando a estabilidade da nova fase obtida.

3.2.3 Nanotubos (7, 7)

Finalmente, a Figura 3.21, a Figura 3.22 e a Figura 3.23 nos trazem os resultados, respectivamente para energia total em função do tempo, para função RDF e para as novas fases, obtidos para os NTC (7, 7) após a aplicação de pressão.

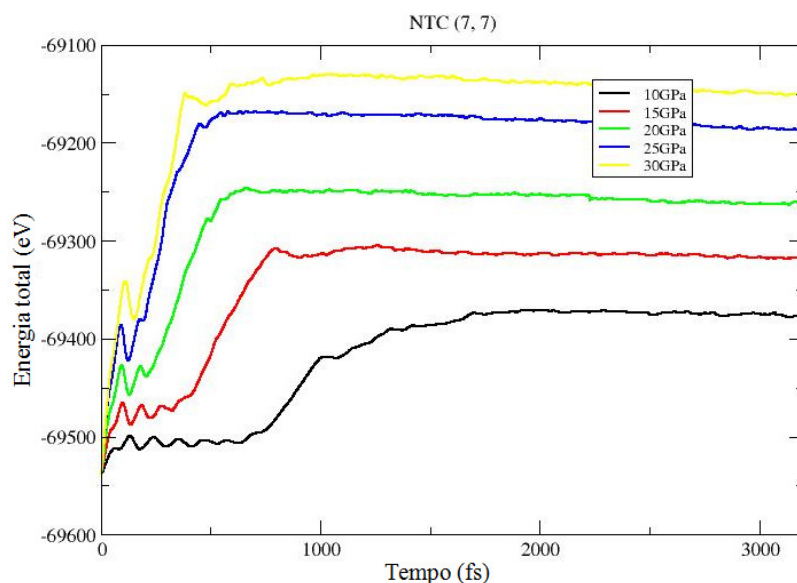


Figura 3.21 – Energia total em função do tempo para as estruturas obtidas dos nanotubos (7, 7) quando submetidos às pressões de 10, 15, 20, 25 e 30GPa.

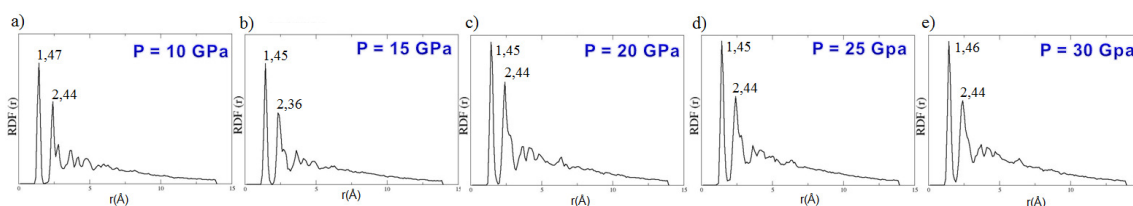


Figura 3.22 – Função de distribuição radial para os nanotubos (7, 7) quando submetidos à a)10, b)15, c)20, d) 25 e e) 30GPa de pressão.

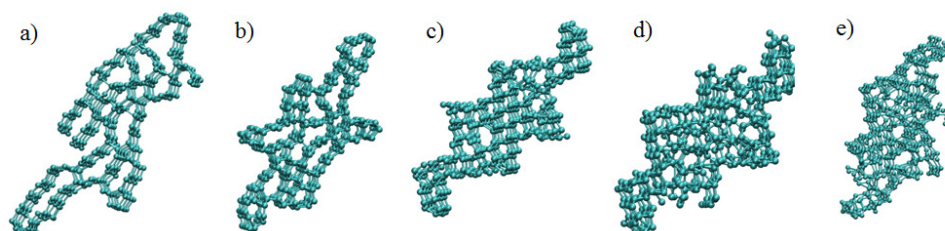


Figura 3.23 – Ilustração representativa do arranjo dos átomos do sistema de nanotubos (7, 7) quando submetidos

às pressões de a) 10, b) 15, c) 20, d) 25 e e) 30 GPa.

Da mesma forma que os NTC (6, 6), os NTC (7, 7) apresentam, pela análise da Figura 3.21, formas semelhantes para a energia total em função do tempo para todas as pressões. Isso permite que tiremos conclusões também análogas àquelas estruturas. Outros dados que evidenciam tal semelhança são os observados na Figura 3.22, os quais mostram a formação de estruturas com hibridizações em uma faixa transitória de hibridizações entre as formas sp^2 e sp^3 , dados os valores obtidos para os primeiros vizinhos, bem como a visualização das fases para as quais as estruturas sofreram transições após a aplicação de pressão, conforme a Figura 3.23.

Já as Figuras 3.24 e 3.25, trazem os resultados obtidos para os procedimentos efetuados a partir das estruturas obtidas, liberadas das pressões que foram submetidas.

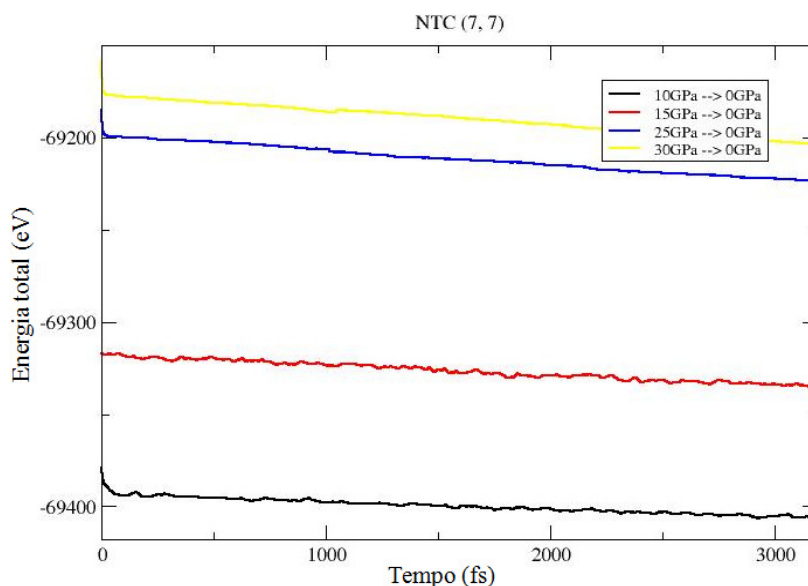


Figura 3.24 – Energia total em função do tempo para as estruturas obtidas dos nanotubos (7, 7) às pressões de 10, 15, 25 e 30GPa quando liberada, sem pressão externa.

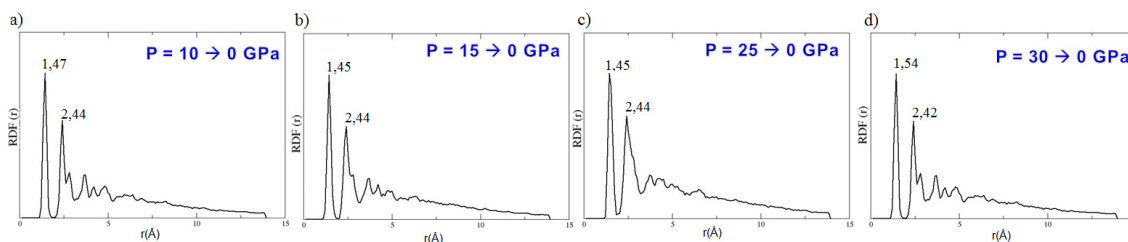


Figura 3.25 – Função de distribuição radial para os nanotubos (7, 7) quando liberados, respectivamente, das pressões externas de a)10, b)15, c)20, d) 25 e e) 30 GPa.

Assim como os nanotubos (5, 5) e também os (6, 6) quando submetidos aos cinco tipos de pressões, os nanotubos (7, 7), após serem liberados das respectivas pressões externas, tem em suas curvas de energia total uma diminuição e a tendência a uma estabilidade, conforme mostra a Figura 3.24. Já pela análise da Figura 3.25, em comparação com a Figura 3.22, podemos ressaltar também, que mesmo após a liberação das pressões externas aplicadas às estruturas, essas permanecem com praticamente os mesmos valores para a função RDF, exceto aquela obtida a partir de 30 GPa. Nesse caso, ocorre uma modificação dos valores de primeiros vizinhos, passando de uma estrutura transitória, indicada pelo valor de 1,50 Å para uma fase amorfa com hibridização sp^3 , indicada pelo valor de 1,54 Å.

Dessa forma, fica evidenciado que, quando comparado a trabalhos de outros autores (SAKURAI e SAITO, 2011) (BAUSCHLICHER e LAWSON, 2010), alguns dos resultados obtidos na presente pesquisa se mostram semelhantes aos mesmos. No entanto, a abordagem dos NTC (5, 5), bem como os resultados obtidos para os NTC (6, 6), apresentaram diferentes resultados, comparados a esses trabalhos. Assim, fica evidenciado a contribuição para possível solução do problema de adsorção de gases, sendo mais especificamente, do armazenamento e transporte do gás hidrogênio. No capítulo a seguir apresentaremos as considerações finais e perspectivas relacionadas à presente pesquisa.

Capítulo IV

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, através das simulações de Dinâmica Molecular *ab initio*, implementados no código computacional SIESTA, foi observado que para o NTC (5,5) a 10GPa, existe a formação em folhas de grafeno - indicando a presença majoritária de ligações do tipo sp^2 e átomos de carbonos sp^3 . Para os mesmos NTC, sujeitos a 30GPa, há uma grande quantidade de ligações tipo sp^3 entre hibridizações sp^2 , podendo ser comparável a estrutura do diamante cúbico, semelhante ao que acontece para os NTC (7,7), quando sujeitos a 30GPa, permanecendo com volume de grande módulo para essas ligações. Além disso, para as demais combinações, os resultados foram a transição para uma estrutura amorfa, variando conforme o diâmetro do nanotubo e a pressão aplicada, a relação de carbonos sp^2 e sp^3 .

Assim, é observado que, conforme o diâmetro dos NTC cresce e a pressão é aplicada, aumenta também o número de ligações sp^3 , indicando a transição de fase do precursor para uma nova fase amorfa.

Dessa forma, é possível prever a transição de fases estruturais dessas estruturas e prever o produto formado após a aplicação de pressão hidrostática. Também devemos evidenciar que os resultados obtidos neste trabalho confirmaram que os nanotubos de carbono são materiais precursores bons para formar novas fases com interessantes propriedades, o que ratifica o objetivo do presente trabalho: simular a produção de novas fases de materiais a base de carbono, utilizando como substrato nanotubos de carbono (NTC).

Com isso, futuramente, a presente pesquisa pode ser continuada, simulando a adsorção de moléculas de gás, em especial o hidrogênio, nas estruturas obtidas pela aplicação de diferentes valores de pressão hidrostática em conjuntos de NTC de diferentes diâmetros, fazendo uma análise da eficiência das mesmas como materiais adsorvedores de gás.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDER, B. J. e WAINWRIGHT, T. E., Phase transition for a hard sphere system **Chem. Phys.** 27, 1208 (1957)

APPELBAUM, J. A. e HAMANN, D. R. Self-consistent pseudopotentials for Si. **Physical Review B**, v. 8, p. 1777, 1973.

ASCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**, Saunders College, Philadelphia, PA, (1976).

BAUSCHLICHER, C. W. Jr. e LAWSON, J. W., Amorphous carbon and its surfaces. **Chemical Physics**. v. 374, p. 77-82, 2010.

BELIN, T., EPRON, F., Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, p.105-118, 2005.

BERTHOLDO, R., **Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos**, Dissertação de Mestrado, DQ-UFPR, 2001.

BETHUNE, D. S., et al. "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layer walls". **Nature**, v. 363, p. 605-607, 1993.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. On the quantum theory of molecules. **Ann. Phys. Leipzig**, v. 84, p. 457, 1927.

BRASIL ESCOLA. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/quimica/combustivel-hidrogenio.htm>>. Acesso em: 11 set. 2012.

CALVERT, P., Nanotube composites: A recipe for strength. **Nature**, v. 399, p.210-211, 1999.

CHAMBERS, A., T. NEMES, et al. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 1. Comparison with other support media. **Journal of Physical Chemistry B**, v.102, n.12, Mar 19, p.2251-2258. 1998.

CHÁVEZ-GUERRERO, L., RANGEL-MÉNDEZ, R., MUÑOZ-SANDOVAL, E., CULLEN, D. A., SMITH, D. J., TERRONES, H., TERRONES, M., Production and detailed characterization of bean husk-based carbon: Efficient cadmium (II) removal from aqueous solutions. **Water Research**, v. 42, p.3473-3479, 2008.

CHEN, P., WU X., et al. High H-2 uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. **Science**, v.285, n.5424, Jul 2, p.91-93. 1999.

DARKRIM, F., AOUI A., et al. Quantum contribution to gas adsorption in carbon nanotubes. **Molecular Simulation**, v.24, n.1-3, p.51-61, 2000.

DAVID E., An overview of advanced materials for hydrogen storage, *Journal of Materials Processing Technology*, p. 162–163 169–177, 2005.

DICKS, A. L., The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 156, p.128-141, 2006.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P. C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, **Academic Press**, San Diego, 1995.

DRESSELHAUS, M. S., Future directions in carbon science. **Annual Review of Materials Science**, v. 27, p.1-34, 1997.

FLORES, R. Disponível em: < <http://ramonflores.br.tripod.com/ler-portugues/mozilla/nanotubos.html> >. Acesso em: 27 mar. 2012.

FUJII, S., HONDA, S.-I., MACHIDA, H., KAWAI, H., ISHIDA, K., KATAYAMA, M., FURUTA, H., HIRAO, T., OURA, K., Efficient field emission from an individual aligned carbon nanotube bundle enhanced by edge effect. **Applied Physics Letters**, v. 90, p.153108, 2007.

FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002.

GROBERT, N., Carbon nanotubes - becoming clean. **Materials Today**, v. 10, p.28-35, 2007.

GUAN, C., WANG, K., YANG, C., ZHAO, X. S., Characterization of a zeolite- templated carbon for H2 storage application. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p.503-507, 2009.

GÜLSEREN O., YILDIRIM T., CIRACI S., Effects of hydrogen adsorption on single-wall carbon nanotubes: Metallic hydrogen decoration, **Physical Review B** 66, 121401(R), 2002.

GUPTA B.K., AWASTHI K, et al., Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, Published by International Hydrogen Association, p. 487, 2000.

HAMANN, D. R., SCHLÜTER, M. e CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review Letter**, v. 43, p. 1494, 1979.

HERBST, M. H., MACÊDO, M. I. F., ROCCO, A. M., Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, p.986-992, 2004.

HOHENBERG, P; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864, 1964.

HUNT, T. A. Theory and simulation of polymer liquids under extensional and shear flows. Tese (Doutorado) — Faculty of Information and Communication Technologies Swinburne University of Technology, 2008.

IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.

INOMATA K., KANAZAWA K., URABE Y., HOSONO H., ARAKI T., Natural gas storage in activated carbon pellets without a binder, *Carbon* 40 p.87–93. 2002.

JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Phys. Rev. B**, v.64, p. 235111, 2001.

KOHN, W. e SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133, 1965.

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, v.71, n.5,p.1253-1266,1999.

KOIVUSAARI, K. J., RANTALA, T. T., LEPPÄVUORI, S., Calculated electronic density of states and structural properties of tetrahedral amorphous carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p.736-740, 2000.

KONG, J., FRANKLIN, N. R., ZHOU, C., CHAPLINE, M. G., PENG, S., CHO, K., DAI, H., Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. **Science**, v. 287, p.622-625, 2000.

KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E., C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p.162-163, 1985.

LIM, D.-W., KIM, T.-H., CHOI, J.-H., KWEON, J.-H., PARK, H.-S., A study of the strength of carbon-carbon brake disks for automotive applications. **Composite Structures**, v. 86, p.101-106, 2008.

MARTIN, C. R., KOHLI, P., The emerging field of nanotube biotechnology. **Nat Rev Drug Discov**, v. 2, p.29-37, 2003.

MATSUURA, H., WATANABE, S., AKATSUKA, H., OKAMOTO, Y., ADYA, A. K., XAFS analyses of molten metal fluorides. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 130, p.53-60, 2009.
v. 5, p. 1267-1274, 1999.

NGUYEN, C. V., YE, Q., MEYYAPPAN, M., Carbon nanotube tips for scanning probe microscopy: fabrication and high aspect ratio nanometrology. **Measurement Science and Technology**, p. 2138, 2005.

NOVOSELOV, K. S. ; GEIM, A. K. ; MOROZOV, S. V. ; JIANG, D. ; ZHANG, Y. ; DUBONOS, S. V. ; GRIGORIEVA, I. V. ; FIRSOV, A. A. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**. *Science*, 306, 666 (2004).

NOVOSELOV, K. S. ; JIANG, D. ; SCHEDIN, F. ; BOOTH, T. J. ; KHOTKEVICH, V. V. ; MOROZOV, S. V. ; GEIM, A. K. **Two-dimensional atomic crystals**. *American Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 102, 10451 (2005).

PAN, X., FAN, Z., CHEN, W., DING, Y., LUO, H., BAO, X., Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles. **Nat Mater**, v. 6, p. 507-511, 2007.

PHOTO BUCKET. Disponível em: <<http://i529.photobucket.com/albums/dd338/Meiqi888/FULLERENE.png>>. Acesso em: 27 mar. 2012.

POPLE, J.A. Nobel Lecture: Quantum chemical models. *Rev. Mod. Phys.*, v.71.

PRINCE, D. Disponível em: < http://www.danielprince.co.uk/180px-Diamond_unit_cell.PNG >. Acesso em: 27 mar. 2012.

RINO, J. P. e STUDART, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. **Química Nova**, v. 24, p. 838, 2001.

ROGERS, J. A., Printed Multilayer Superstructures of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronic Applications. **Nano Letters**, v. 7, p. 3343-3348, 2007.

RYCKAERT, J., CICCOTTI, G. e BERENDSEN, J. C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes. **Journal Computational Physics**, vol. 23, pág. 327, 1977.

SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Electronic structure of graphene tubules based on C⁶⁰**. Appl. Phys. Rev. B 46, 1804 (1992b).

SAKURAI, M., SAITO, S., Pressure-induced structural phase transition of small-diameter carbon nanotubes. **Physica E**, v. 43, p. 673–676, 2011.

SCHNITZLER, M., **Síntese e caracterização de nanotubos de carbono utilizando precursores organometálicos**, Tese de Doutorado, DQ-UFPR, 2007.

SILVA, L. B. da, **Campos elétricos transversais sobre nanotubos de carbono: um estudo de primeiros princípios**. Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM (2008).

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Organic Chemistry**, 7th edition, v. 1, LTD, (2001).

THOSTENSON, E. T., REN, Z., CHOU, T. W., Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p.1899-1912, 2001.

THORNTON, S.; MARION, J. B., Classical Dynamics Of Particles and Systems. Ed. 5, **Thonson**, p. 278, 2004.

TOPP, W. C. e HOPFIELD, J. J. Chemically motivated pseudopotentials for sodium. **Physical Review B**, v. 7, p. 1295, 1973.

TROULLIER, N. e MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, p. 1993, 1991.

VERLET, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. **Physical Review**, v. 159, p. 98, 1967.

VIANNA, J. D. M., FAZZIO, A., CANUTO, S., Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.

WEBSTER, T. J., WAID, M. C., MCKENZIE, J. L., PRICE, R. L., EJIOFOR, J. U., Nanobiotechnology: carbon nanofibres as improved neural and orthopaedic implants. **Nanotechnology**, v. 15, p. 48-54, 2004.

WU, Z., CHEN, Z., DU, X., LOGAN, J. M., SIPPEL, J., NIKOLOU, M., KAMARAS, K., REYNOLDS, J. R., TANNER, D. B., HEBARD, A. F., RINZLER, A. G., Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. **Science**, v. 305, p. 1273-1276, 2004.