

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Aplicação de um potencial reativo no estudo da interação entre moléculas e superfícies bidimensionais

Bárbara Pinto Carneiro

Prof. Dr. Ricardo Paupitz B. dos Santos

Rio Claro (SP)

2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

Bárbara Pinto Carneiro

APLICAÇÃO DE UM POTENCIAL REATIVO NO ESTUDO DA
INTERAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS E SUPERFÍCIES
BIDIMENSIONAIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual
Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do
grau de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Paupitz B. dos
Santos

Rio Claro - SP
2013

620.5 Carneiro, Bárbara Pinto
C289a Aplicação de um potencial reativo no estudo da interação
entre moléculas e superfícies bidimensionais / Bárbara Pinto
Carneiro. - Rio Claro, 2013
50 f. : il., figs., gráfs., forms., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas
Orientador: Ricardo Paupitz B. dos Santos

1. Nanotecnologia. 2. Grafeno. 3. Simulação. 4. Barreiras
de reação. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

Bárbara Pinto Carneiro

APLICAÇÕES DE UM POTENCIAL REATIVO NO ESTUDO
DA INTERAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS E SUPERFÍCIES
BIDIMENSIONAIS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Campus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Ricardo Paupitz B. dos Santos

Prof. Dr. Roberto E. Lagos Monaco

Prof. Dr. Francisco José dos Santos

Rio Claro, 06 de setembro de 2013.

Assinatura do (a) aluno (a)

Assinatura do (a) orientador (a)

AGRADECIMENTOS

Um obrigado mais que especial ao meu querido orientador Prof. Dr. Ricardo Paupitz B. dos Santos, pela oportunidade de realização desse trabalho, pelos conselhos de vida e de carreira, pela grande paciência e compreensão, e pela dedicação a mim dada. Muito Obrigada Professor.

Muito obrigada aos professores Dr. Roberto E. Lagos Monaco e Dr. Francisco José dos Santos por me ajudarem na realização desse trabalho com as dicas para a melhoria principalmente na finalização desse trabalho.

Queria agradecer também a minha família que sempre esteve ao meu lado nos piores e melhores momentos que eu passei durante a vida e durante esse trabalho, um principal agradecimento aos meus pais Cibele A. G. Carneiro e Sérgio P. Carneiro que sempre me apoiaram e me ajudaram a continuar, até mesmo nas piores situações. Agradeço também a minha irmã Beatriz P. Carneiro, pois sem ela meus dias realmente seriam muito mais tristes.

Agradeço meu querido namorado Francisco C. Bauke por me aguentar e me ajudar sempre que necessário, sempre estando ao meu lado e compreendendo minhas angustias. Sem você eu não estaria aqui hoje.

Agradeço a minha amiga Amanda Pasquoto, que me está comigo todos os dias, principalmente nas horas de alegria e tristeza e nas madrugadas milagrosas nas quais sempre acontece algum milagre. “*Obrigada Fren!!*”. A minha convivente Marina, que além de conviver comigo sempre me ajudou na hora de fazer tabelas e resolver problemas, sejam pessoais ou acadêmicos. Agradeço também meu amigo Carlos Paccola que sempre me deu carona até em casa, mesmo quando ela não era oferecida.

Agradeço ao Guilherme que me ajudou a resolver muitos problemas em relação à realização desse trabalho. A todos que estudam comigo, pois sem vocês eu não conseguiria estar no 4º ano em 4 anos. Em especial aos meus amigos Alisson, Filipe, Carlos Awano e Carlos Aleixo, e amigas Everlin, Kelly e Amanda Prina e a todos aqueles que acreditaram que eu iria conseguir terminar esse trabalho a tempo e com essa certeza sempre me acalmaram.

Agradeço a todos da Comissão de Formatura 2013, por fazer minhas segundas e quintas sempre as mais divertidas, ou quase isso.

A todos os professores e funcionários do departamento da Física pela dedicação e apoio. Muito obrigada a todos aqueles que sempre me apoiaram e acreditaram na realização desse trabalho.

“Novas experiências levam a novas perguntas e novas soluções! Mudanças nos forçam a experimentar e a nos adaptar! É assim que aprendemos e crescemos!”

(Bill Watterson; *Calvin e Haroldo*, 2010, p. 157)

RESUMO

A busca por melhorias tecnológicas no âmbito dos novos materiais tem se tornado alvo dos pesquisadores, principalmente materiais de tamanhos reduzidos, em escala nanométrica. Alguns dos fenômenos mais importantes a serem estudados nestes casos são o de dessorção e adsorção em materiais bidimensionais, como o Grafeno. Esses fenômenos têm grande importância no estudo de interações entre filmes orgânicos, síntese ou catálise de reações em superfícies e até mesmo em criação de dispositivos em nanoescala [1, 2, 3, 4]. Entre os tópicos de maior importância ligados a estes fenômenos estão o armazenamento de gases em sistemas de baixa dimensionalidade e o estudo de células combustíveis ou baterias nanoestruturadas. Neste contexto utilizamos duas parametrizações diferentes do potencial reativo ReaxFF, para fazer o estudo das barreiras de reação e de energia do nosso sistema. Primeiramente fizemos um estudo sobre as Barreiras de Reação e as Barreiras Energia para as ligações entre os seguintes átomos: enxofre, flúor, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio sobre folhas de grafeno. É importante ter essa primeira informação para que possamos entender como esses átomos sozinhos reagem à folha de grafeno. Posteriormente calculamos as barreiras de reação e ligação de estruturas mistas, tendo o flúor como elemento fixo e variando os demais elementos entre as possíveis posições relativas (orto, meta e para no plano do flúor e orto, meta e para do no plano oposto ao flúor).

Palavras – chave: potencial reativo, grafeno, simulação, barreiras de reação.

ABSTRACT

In materials science, the search for technological improvements have become one of the main subject of study of researchers. This is especially true in the case of materials with reduced sizes, in the nanometer scale. Important phenomena to be studied in these cases are the desorption and adsorption on two-dimensional materials, such as graphene. These phenomena are of great importance in the study of interactions between organic films, synthesis or catalysis of reactions on surfaces and even in the creation of nanoscale devices [1, 2, 3, 4]. Between the most important topics related to these phenomena are the storage of gases in low-dimensional systems and the study of nanostructured fuel cells or batteries. In this context we used two different parametrizations for the reactive force field ReaxFF to study the potential barriers and reaction barriers of our system. First we made a study about the Reaction Barriers and Energy Barriers for bonds between graphene and the following atoms: sulfur, fluorine, hydrogen, nitrogen and oxygen. It is important to have this information in order to make it possible to understand how these atoms react with the graphene sheet. Subsequently, we calculate reaction barriers for mixed structures where fluorine is a fixed element bonded to graphene and other element is simultaneously bonded to graphene. This other element (N, O, H or S) is varied in its possible relative positions (*ortho*, *meta* and *para* in relation to fluorine in either: the same side and in the opposite side of the graphene membrane).

Keywords : reactive potential, graphene, simulation, reaction barriers

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	METODOLOGIA	15
2.1	Campo de Força Reativo: ReaxFF	15
2.2	Software utilizado para os cálculos: Lammmps	22
2.3	Software utilizado para a visualização molecular: Visual Molecular Dynamics	24
3	INTERAÇÕES ENTRE ÁTOMOS E O GRAFENO	26
3.1	O Grafeno	26
3.2	Simulações em Grafeno.....	28
3.2.1	Estudo da dessorção sobre o grafeno	35
3.2.2	Efeito do flúor sobre a dessorção Estudo da dessorção sobre o grafeno com o flúor fixo	37
3.2.3	Estudo da Distribuição de Carga	44
4	CONCLUSÃO	47
	REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

A busca por melhorias tecnológicas no âmbito dos novos materiais tem se tornado alvo dos pesquisadores, principalmente materiais de tamanhos reduzidos, em escala nanométrica.

Alguns dos fenômenos mais importantes a serem estudados nestes casos são o de dessorção e adsorção em superfícies bidimensionais, como o Grafeno. Esses fenômenos têm grande importância no estudo de interações entre filmes orgânicos, síntese ou catálise de reações em superfícies e até mesmo em criação de dispositivos em nanoescala [1, 2, 3, 4]. Porém uma das mais importantes aplicações é o armazenamento de gases em sistemas de baixa dimensionalidade para o uso de células combustíveis ou baterias nanoestruturadas.

Nos últimos anos, com a evolução computacional, juntamente com o fácil acesso a computadores cada vez mais potentes (maior capacidade de processamento), possibilitou aos cientistas fazerem simulações para estudos de sistemas com dimensões moleculares. Estes estudos acabaram se tornando indispensáveis para os dias atuais. Portanto, modelos atomísticos cada vez maiores e complexos podem ser estudados com Dinâmica Molecular Clássica ou Quântica, aumentando o alcance da análise teórica para os fenômenos de adsorção.

Para os problemas em escala reduzida, atômica e molecular, é necessário levar em conta todos os átomos da superfície, seguindo as regras da Mecânica Quântica, na qual a equação essencial é a equação de Schrödinger. A equação de Schrödinger exerce um papel semelhante à segunda lei de Newton, onde com as

condições iniciais adequadas conseguimos determinar a função de onda $\Psi(x, t)$ para qualquer instante de tempo [5].

Contudo a solução exata da equação de Schrödinger existe apenas para sistemas extremamente simples, como uma partícula confinada em um poço de potencial, ou para os átomos de Hidrogênio e de Hélio, entre outros exemplos. Para casos um pouco mais complexos, não temos uma solução analítica [6].

No caso em questão, os estudos do grafeno deverão levar em consideração todas as cargas do sistema, assim a equação de Schrödinger dependente do tempo estará sujeita a um hamiltoniano para sistemas multieletrônicos.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\vec{r}_i\}; t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \Psi(\{\vec{r}_i\}; t) \quad (1)$$

onde, para simplificar a notação usamos $\Psi(\{\vec{r}_i\}; t) \equiv \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; t)$.

Sistemas multieletrônicos e multinucleares podem ser descritos através do sistema de unidades atômicas, $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$, desta forma o hamiltoniano adequado será:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N \quad (2)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^P \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1}^P \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3)$$

onde as letras minúsculas são para as variáveis relativas aos elétrons e as maiúsculas para os núcleos. Sabemos que os elétrons são férmions, isso faz com que a

contribuição eletrônica total para a equação de Schrödinger deve ser antissimétrica, isto é, muda de sinal sempre que dois elétrons trocam de coordenadas.

A principal dificuldade para resolver essas equações de sistemas de multicomponentes e de muitos corpos baseados em força central vem do fato destas equações não serem separáveis. Temos então mais incógnitas do que equações, entretanto, esses problemas podem ser resolvidos com diferentes métodos de aproximações.

Uma das soluções muito utilizada para sistemas multiatômicos é a Aproximação de Born-Oppenheimer, que tem como característica a utilização do potencial $V_{ef}(\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})$ que possibilita a separação da equação de Schrödinger em outras duas, a primeira uma equação eletrônica e a segunda uma equação para o movimento nuclear [7]. Logo obteríamos a seguinte separação da equação de Schrödinger:

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \phi_n(\mathbf{R})\chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (4)$$

Outros métodos para resolver essas equações utilizando uma aproximação, são os que utilizam cálculos da Mecânica Quântica, métodos Semi-Empíricos, ou até métodos totalmente Empíricos. Os métodos mais conhecidos que utilizam a mecânica quântica são o Método de Hartree-Fock [7, 8] e a Teoria Funcional da Densidade (DFT, na sigla em inglês de Density Functional Theory) [6, 7, 8], para os que utilizam os métodos semi-empíricos temos o Modelo Austin I (AM1, na sigla em inglês de Austin Modelo I) [9] e o PM3 [10], já para os métodos totalmente empíricos os mais conhecidos são o Campo de Força Universal (UFF, na sigla em inglês de

Universal Force Field) [11] e a Mecânica Molecular 3 (MM3, na sigla em inglês de Molecular Mechanics 3) [12].

Os métodos que utilizam a mecânica quântica têm como principal objetivo a solução de sistemas multieletrônicos utilizando os determinantes de Slater, temos então que as funções de estados de uma partícula contem uma parte espacial e uma parte espinorial. O Método de Hartree-Fock para estruturas eletrônicas, tem como propósito uma solução aproximada. Para a aproximação ser a melhor possível precisa-se de critério para a escolha das funções de estado de uma partícula, obtida usando o método variacional, de um sistema de elétrons no estado fundamental.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utiliza a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ que possibilita escrever a equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda com 3N variáveis (sem contar os spins) como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis. Esta configuração nuclear minimiza a energia do sistema. Atualmente, o DFT é o método mais utilizado para o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e dinâmicas em ciências dos materiais.

Para os casos mais complexos esses métodos acabam sendo incômodos, pois exigem um elevado custo computacional. Assim, para cálculos envolvendo vários átomos, é mais comum à utilização de métodos semi-empíricos, com a diferença de que esses métodos, a fim de resolver as dificuldades dos métodos quânticos, introduzem alguns parâmetros, mesmo assim todo o formalismo da teoria dos orbitais moleculares é mantido. A ideia principal do AM1 é a investigação de reações químicas e de mecanismos de reações, onde foi desenvolvido um modelo molecular da mecânica quântica quantitativo. O PM3 é um complemento do AM1, ele tem como princípio básico o estudo das reações químicas, que envolvem

moléculas, íons e polímeros lineares. O AM1 e o PM3 têm como principais semelhanças o fato de que ambos são métodos de campo auto-consistentes (SCF), que levam em conta a estabilização do termo da repulsão Coulombiana e o termo de troca. Há também o fato que todas as integrais calculadas são avaliadas por meio aproximados.

Já os métodos totalmente empíricos consistem em campos de forças que utilizam apenas parâmetros que se encaixam muito bem nos dados experimentais. Um dos mais conhecidos é o Campo de Força Universal (UFF), que tem o objetivo de se estender a toda a tabela periódica. Para estimar seus parâmetros são utilizadas as regras gerais de hibridização e conectividade, com base apenas no elemento, tendo uma distorção angular fisicamente razoável. Já o campo de força MM3 é mais utilizado nos cálculos de hidrocarbonetos alifáticos. Este campo de força permite o cálculo de estruturas e energias, contendo energias de formação, energias conformacionais e energias rotacionais de hidrocarbonetos. Ele consegue estudar moléculas altamente tensionadas e seus resultados quase sempre são idênticos aos resultados experimentais disponíveis.

Outra maneira para se resolver as equações de Schrödinger acopladas, é através de potenciais reativos, sendo esta, uma alternativa entre a mecânica quântica e os métodos empíricos. O potencial reativo aparece a partir do momento cuja determinação da energia dos potenciais empíricos não é tão precisa. Eles acabam sendo intermediários, pois contêm parâmetros que devem ser determinados e outros que são conhecidos muito bem. A forma do potencial depende muito da aplicação específica e é bastante diferente para o caso de um líquido e de um sólido amorfo.

O mais indicado, por exemplo, para o cálculo de sólidos covalentes e ligações entre os átomos e suas dependências com termos angulares é o potencial desenvolvido por Tersoff [13]. O potencial Tersoff propõe uma forma funcional do tipo Morse para tratar sistemas covalentes com inclusão de dependências angulares.

Para o caso do estudo da interação entre moléculas e superfícies bidimensionais, o melhor potencial a se utilizar é o ReaxFF [14]. Esse potencial tem como estrutura principal o método de energia de ligação e ordem de ligação (BEBO, na sigla em inglês para Bond Energy Bond-Order). Esse método consiste em que o caminho de menor energia para ir dos reagentes aos produtos é aquele que conserva a ordem de ligação total, que será melhor explicado no capítulo 2.

É importante a compreensão de que as simulações computacionais de sistemas atômico-moleculares ajudam na interpretação de resultados obtidos experimentalmente. Estas simulações conseguem acessar todas as estruturas eletrônicas e dinâmicas podendo também estudar sistemas com modelos hipotéticos.

Neste trabalho de conclusão de curso utilizamos o potencial reativo Reaxff e as equações do movimento para a interação entre átomos. Fixamos apenas o potencial reativo para este estudo, podendo posteriormente ser resolvido com métodos puramente quânticos. Neste contexto para a solução desse potencial reativo utilizamos alguns softwares específicos como o LAMMPS [15] para os cálculos e o Visual Molecular Dynamics (na sigla em inglês, VMD) [16] para a visualização.

O presente trabalho seguirá a seguinte estrutura:

- No capítulo 2 haverá uma apresentação teórica sobre o assunto, contendo o potencial reativo e os softwares utilizados;
- No capítulo 3 estarão contidas as discussões e os estudos feitos sobre o grafeno e seus resultados;
- No capítulo 4, para finalizar, apresentaremos as conclusões do trabalho.

2 METODOLOGIA

2.1 Campo de Força Reativo: ReaxFF

Nos dias de hoje os campos de forças reativos são muito úteis para avaliar rapidamente as forças e algumas propriedades dinâmicas. Campos de Forças reativos são uma lei de força que tem incluso um conjunto de parâmetros usados para calcular reações químicas.

O campo de força reativo ReaxFF [14] vem como uma ferramenta para tornar os cálculos quânticos mais fácil para as simulações de dinâmica molecular de sistemas de grande escala. Seus parâmetros, que estão na tabela 1, foram obtidos a partir de cálculos quânticos para dissociação e reação de pequenas moléculas. Esse campo de força reativo consegue prever com bastante precisão as energias do sistema, como também energias vibracionais para moléculas pequenas.

Tabela 1: Parâmetros Gerais

Parâmetros	Valores
λ_1	-8,9
λ_2	1,94
λ_3	3,47
λ_4	36,0
λ_5	-7,98

A base principal desse campo de força é o método de energia de ligação e ordem de ligação (BEBO, na sigla em inglês para Bond Energy Bond-Order) que é fundamentado na relação de Pauling entre o comprimento de ligação e energia de ligação. Semelhante aos campos de forças empíricos não reativos, o campo de força reativo divide a energia do sistema em varias contribuições de energias parciais, como mostrados na equação a seguir:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{coa} + E_{C2} + E_{triple} + E_{tors} + E_{conj} + E_{H-bond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (5)$$

Analisando cada termo dessa equação tem-se que o primeiro termo trata da ordem de ligação do método de BEBO que tem como ideia principal a consideração de que o caminho de menor energia para ir dos reagentes aos produtos é aquela que conserva a ordem de ligação total. Esse método pode ser descrito matematicamente como:

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} \\ = \exp \left[P_{bo1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] + \exp \left[P_{bo3} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] + \exp \left[P_{bo5} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right] \quad (6)$$

Pode-se notar da equação (6) que este método consegue distinguir entre as contribuições oriundas de ligações sigma, pi e pi dupla. Baseado nesta equação que não está corrigida para a ordem de ligação, podemos corrigir alguns termos de supercoordenação (átomos que teriam o numero de ligações maior do que o permitido pela regra do octeto), podem ser definidos para os átomos com a diferença entre a ordem de ligação total em cerca dos átomos e o numero de seus elétrons de valência, outros termos de supercoordenação dever ser definidos também, de forma que a energia de ligação (E_{bond}) é calculada em termos dessas ordens de ligação corrigidas, ficando então:

$$E_{bond} = -D_e^{\sigma} \cdot BO_{ij}^{\sigma} \cdot \exp[p_{be1}(1 - (BO_{ij}^{\sigma})^{p_{be2}})] - D_e^{\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi} - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi} \quad (7)$$

Já o termo seguinte da equação (6) (E_{lp}) é a contribuição de pares de elétrons livres (LP, da sigla em inglês lone pair), esta energia é dada pela seguinte equação:

$$E_{lp} = \frac{p_{lp2} \cdot \Delta_i^{lp}}{1 + \exp(-75 \cdot \Delta_i^{lp})} \quad (8)$$

Onde a diferença entre o número de LP's ótimo para o átomo e o numero de LP's calculado foi definido como (Δ_i^{lp}).

A partir da teoria de ligação de valência consegue-se calcular todas as ordens de ligação total de um elemento, entretanto mesmo depois da correção das ordens de ligações originais dada pelo BO_{ij} o grau de supercoordenação ainda pode permanecer na molécula. Para resolver esse problema foi adicionado um termo de penalidade energética ao sistema (E_{over}). Para os casos de supercoordenação é adicionado o seguinte termo:

$$E_{over} = p_{over} \cdot \Delta_i \cdot \left(\frac{1}{1 + \exp(\lambda_1 \cdot \Delta_i)} \right) \quad (9)$$

Entretanto pode haver o caso de um átomo subcoordenado, neste caso temos que ter uma contribuição da energia (E_{under}) para a ressonância do elétron π entre os centros subcoordenados anexos, para esta contribuição tem-se a seguinte equação, onde $f_6(BO_{ij,\pi}; \Delta_j)$ é o termo que depende da ordem de ligação.

$$E_{under} = -p_{under} \cdot \left(\frac{1 - \exp(\lambda_2 \cdot \Delta_i)}{1 + \exp(\lambda_3 \cdot \Delta_i)} \right) \cdot f_6(BO_{ij,\pi}; \Delta_j) \quad (10)$$

O quinto termo da equação (6) corresponde aos termos angulares de valência (E_{val}). Para este caso, também é importante que essa contribuição tenda a zero à medida que as ordens de ligações vão se anulando, assim como os termos de ligação. Esse termo é dado em relação a um ângulo de equilíbrio θ_0 para θ_{ijk} que é o ângulo entre os tomos i, j, e k.

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \{p_{val1} - p_{val1} \exp[-p_{val2}(\theta(BO) - \theta_{ijk})^2]\} \quad (11)$$

onde f_7 e f_8 são os termos que dependem da ordem de ligação e são os responsáveis por anular os termos angulares da equação acima, isso acontece, por exemplo, quando as ligações são quebradas. O termo E_{pen} tem como propósito adicionar uma penalidade energética para os sistemas com duas ligações duplas que dividem um átomo em um ângulo de valência, a fim de reproduzir a estabilidade do sistema, o termo f_9 está relacionado com o efeito da ordem de ligação no centro do átomo j.

$$E_{pen} = \lambda_4 \cdot f_9(\Delta_j) \cdot \exp[\lambda_5 \cdot (BO_{ij} - 2)^2] \cdot \exp[\lambda_5 \cdot (BO_{jk} - 2)^2] \quad (12)$$

Para corrigir a estabilidade de hidrocarbonetos quando estiverem conjugados com grupos NO_2 foi colocado o termos E_{coa} . Os termos E_{C2} e E_{triple} corrigem as ligações. O primeiro termo é importante, pois sem ele o ReaxFF descreveria que uma molécula de C_2 teria uma ligação tripla muito forte, entretanto na realidade essa ligação tripla é muito mais fácil de desestabilizar pelos elétrons de radicais terminais, logo essa correção deixa essa ligação tripla muito mais fraca que a ligação dupla. O segundo termo vem apenas para as ligações de CO, para descrever a ligação tripla

do monóxido de carbono fazendo-o tanto estável como inerte. Há também o termo (E_{H-bond}), este descreve as ligações (ou pontes) de hidrogênio.

Assim como há os termos angulares, há também o termo (E_{tors}) que está relacionado com a energia de torção. Quando não há átomos ligados, determinado pela ordem de ligação, esse termo vem a fim de garantir a sua anulação, isso ocorre quando os ângulos de valência (θ_{ijk} ou θ_{jkl}) aproximam-se de π . Entretanto esse termo só deve existir para BO's maiores que 1. A equação (13) assegura isso e descreve o desaparecimento suave da energia de torção para a quebra de ligações, o termo f_{10} que aparece na equação (13) está relacionado com a relação funcional e a ordem de ligação, isso garante que a energia será anulada quando não houver ligações.

$$E_{tors} = f_{10}(BO_{ij}; BO_{jk}; BO_{kl}) \cdot \sin \theta_{ijk} \cdot \sin \theta_{jkl} \quad (13)$$

O termo seguinte da equação (5) está relacionado com os efeitos de conjugação á energia molecular. É possível obter uma contribuição de energia máxima quando ligações sucessivas designam ordem de ligação maior que 1,5 principalmente presentes em aromáticos, este termo é dado por:

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij}; BO_{jk}; BO_{kl}) \cdot p_{cot1} \cdot [1 + (\cos^2(\omega_{ijkl}) - 1) \cdot \sin(\theta_{ijk}) \cdot \sin(\theta_{jkl})] \quad (14)$$

Há ainda os termos de interações não ligadas, onde há também uma dependência desses termos com a ordem de ligação, pois para os casos em que ocorra a formação de um par de átomos ligados esses devem se tornar menos relevantes. Contudo a equação (5) traz uma dependência para todos os termos presentes através de uma função de energia de ligação contínua, isto é esses

termos estão sempre presentes em todos os cálculos, apesar deles serem pouco importantes para os termos atrativos, pela exclusão de Pauli, os termos repulsivos desempenha um papel importante para impedir a aproximação exagerada entre átomos.

Para descrever as interações de van der Waals, é necessário o uso do potencial de Morse para corrigir as distâncias, que através da inclusão de interações blindadas evita repulsões excessivamente altas entre átomos ligados e átomos compartilhando um ângulo de valência. A equação para a energia de van der Waals é dada por:

$$E_{vdWaals} = Tap \cdot D_{ij} \cdot \left\{ \exp \left[\alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}} \right) \right] - 2 \exp \left[\frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left(\frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}} \right) \right] \right\} \quad (15)$$

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{p_{vdw1}} + \left(\frac{1}{\gamma_{\omega}} \right)^{p_{vdw}} \right]^{\frac{1}{p_{vdw}}} \quad (16)$$

Finalmente, o ultimo termo da equação (6) esta relacionado com a interação de Coulomb, e parecido com as interações de van der Waals as interações de Coulomb são levadas em conta entre todos os pares de átomos. As interações são tratadas de forma blindada e também precisam de correção para a superposição de orbitais entre átomos em distancias muito pequenas.

$$E_{coulomb} = Tap \cdot C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[r_{ij}^3 + \left(\frac{1}{\gamma_{\omega}} \right) \right]^{\frac{1}{3}}} \quad (17)$$

Para as cargas atômicas, os cálculos são feitos usando a aproximação do método de equilíbrio eletrônico (EEM, na sigla em inglês para Equilibration Method).

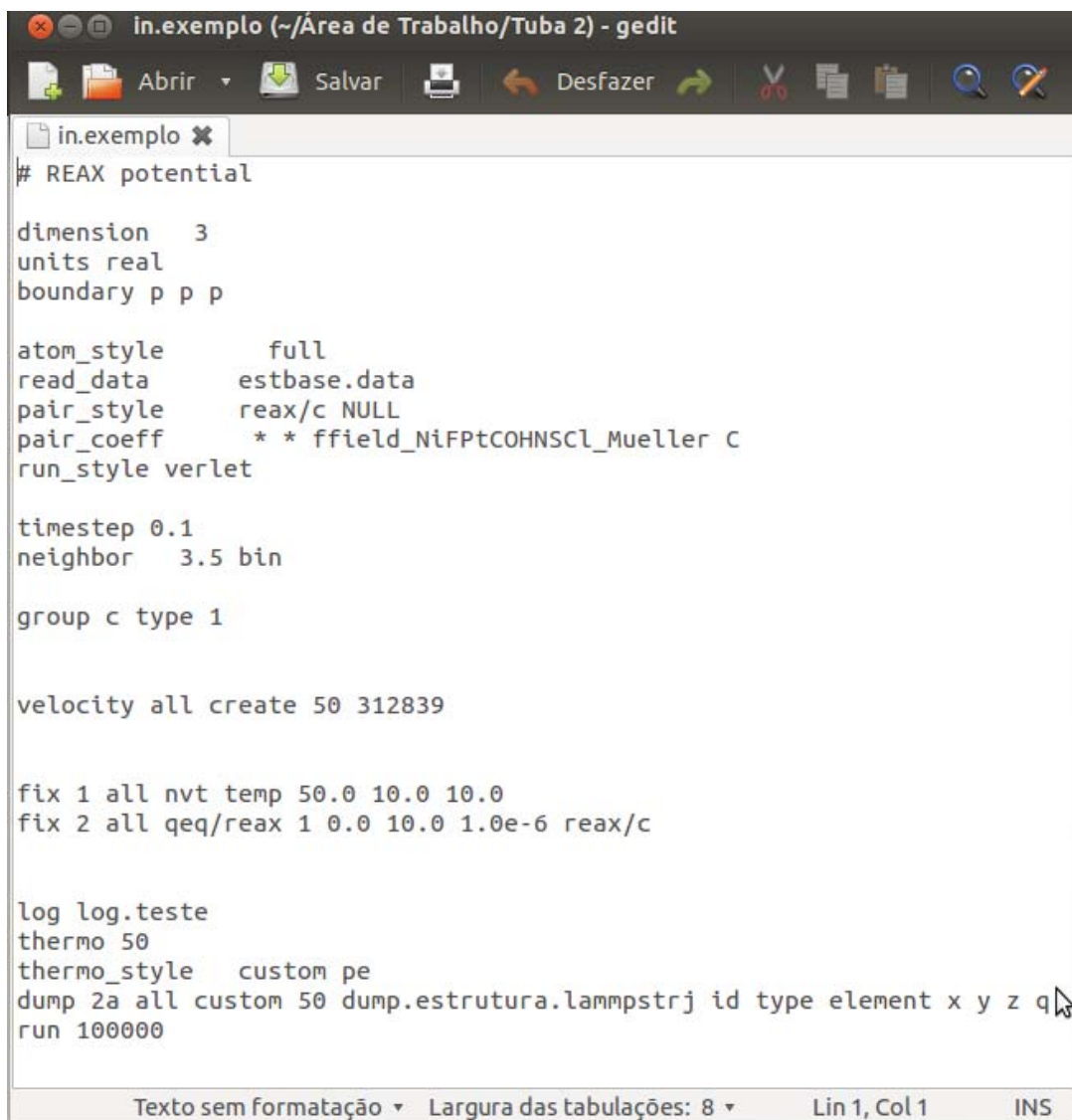
2.2 Software utilizado para os cálculos: Lammmps

O LAMMPS [15] é um código de dinâmica molecular clássica que tem a capacidade de modelar um conjunto de partículas nos estados sólido, líquido ou gasoso. De maneira geral, o LAMMPS integra as equações de movimento de Newton para um conjunto de átomos, moléculas ou partículas macroscópicas que interagem sob forças de curto ou longo alcance com uma variedade de condições de contorno iniciais.

O LAMMPS consegue executar modelagem de átomos poliméricos, biológicos e metálicos usando uma variedade de campos de força e condições de contorno, sendo capaz de modelar desde algumas partículas até milhões ou bilhões de partículas. Ele foi desenvolvido para ser facilmente modificado ou estendido com novas capacidades, com novos campos de força, tipo de átomos, condições de contorno ou diagnósticos. O LAMMPS é capaz de trabalhar com átomos, moléculas orgânicas, proteínas, DNA, materiais granulares, metais, coleção de partículas rígidas, combinação híbrida desses átomos, assim como é capaz de calcular os potenciais reativos Lennard-Jones, Buckingham, Morse, Yukawa, potenciais de múltiplos corpos como Tersoff, REBO, AIREBO, ReaxFF, COMB, campo de forças do elétron e potenciais poliméricos. Com isso, é possível obter valores para a energia cinética, energia potencial, cálculo do deslocamento de partículas, tempo médio se um sistema de partículas, entre muitas coisas.

O LAMMPS foi projetado para ser eficiente em qualquer local de trabalho, podendo ser executado em computadores portáteis, entretanto ele foi desenvolvido para ter um melhor desempenho em computadores paralelos. O LAMMPS pode ser executado em qualquer máquina paralela que compila C++ e suporta a biblioteca

de passagem de mensagens (MPI), isso inclui máquinas que trabalham em paralelismo com a distribuição de informações na memória e clusters. A versão atual do LAMMPS é escrito em C++, entretanto as primeiras versões foram escritas em F77 e F90. Possui seu código sob a licença Open-Source, que permite a utilização de bibliotecas opcionais para o processamento, executado a partir de um script de entrada.



```

in.exemplo (~/Área de Trabalho/Tuba 2) - gedit
# REAX potential

dimension 3
units real
boundary p p p

atom_style full
read_data estbase.data
pair_style reax/c NULL
pair_coeff * * ffield_NiFPtCOHNSCL_Mueller C
run_style verlet

timestep 0.1
neighbor 3.5 bin

group c type 1

velocity all create 50 312839

fix 1 all nvt temp 50.0 10.0 10.0
fix 2 all qeq/reax 1 0.0 10.0 1.0e-6 reax/c

log log.teste
thermo 50
thermo_style custom pe
dump 2a all custom 50 dump.estrutura.lampstrj id type element x y z q
run 100000
  
```

Figura 1 – Esquema do script de entrada utilizado no LAMMPS.

2.3 Software utilizado para a visualização molecular: Visual Molecular Dynamics

Após os cálculos no LAMMPS, este disponibiliza um arquivo onde podemos ter todas as posições das moléculas, no tempo que foi estipulado para a simulação, em um determinado espaço, para a visualização deste arquivo utilizamos o software Visual Molecular Dynamics (na sigla em inglês, VMD) [16].

O VMD é o programa gráfico molecular utilizado para a visualização e análise de biopolímeros tais como proteínas, ácidos nucleicos, lipídios e membranas, podendo fazer com que ele mostre também a interação entre as moléculas. A base do VMD é uma aplicação geral para visualizar moléculas contendo qualquer número de átomos e é similar a outros programas de visualização molecular.

Este lê arquivos data usando extensões '*plugin*'. O arquivo pode ser usado para animação de moléculas ou construções gráficas das propriedades de mudanças das moléculas tais como ângulos, distâncias interatômicas ou energias ao longo do tempo.

Muitos comandos são fornecidos para análise molecular. Alguns comandos incluem extração de informação em conjunto de átomos e moléculas, vetores e rotinas de matrizes para manipulação de coordenadas, e cálculo de valores de funções tais como centro de massa e raio de giração.

VMD é escrito em C++ e tem documentado o código-fonte, este fornece uma linguagem de script incorporada (Python e TCL), onde você podendo adicionar recursos ou fazer pequenas modificações. É possível através do TCL, investigar e realizar análises de propriedades de moléculas, apenas utilizando os comandos de texto. A linguagem de texto TCL é uma linguagem rica que contém muitos recursos

e comandos, com algumas expressões condicionais de looping típicas. O Tk é uma extensão para o TCL, que permite a escrita para o uso da interface gráfica com as janelas e os botões.

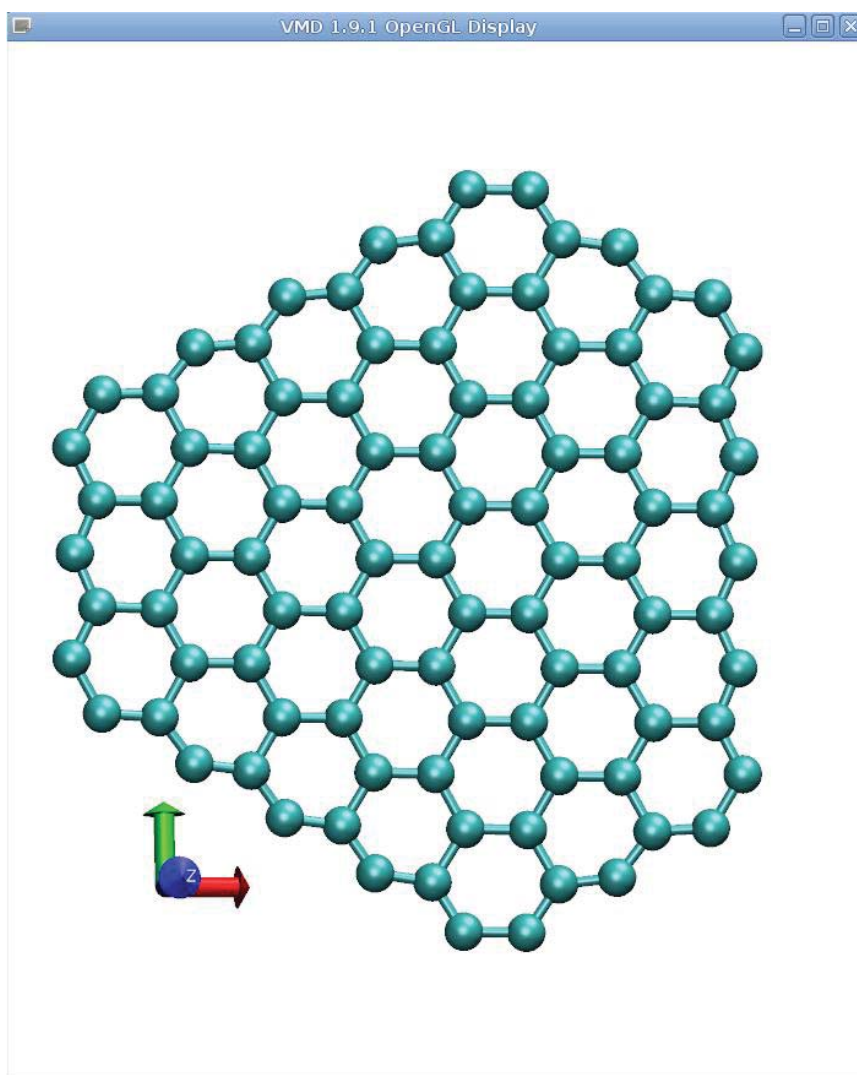


Figura 2 – Interfase do VMD com a estrutura base do sistema estudado.

3 INTERAÇÕES ENTRE ÁTOMOS E O GRAFENO

3.1 O Grafeno

O carbono se destaca como o principal elemento na composição de compostos orgânicos. Sua descoberta se deu na antiguidade antes mesmo do conceito de elemento químico ser sugerido no século XVII. O nome “carbono” tem origem na palavra em latim *carbo* que significa *carvão*, o que nos dá a ideia de como esse elemento foi encontrado primeiramente.

A primeira forma na qual o carbono foi encontrado foi numa de suas formas alotrópicas naturais (*carbono amorfo*), como o carvão, a fuligem entre outros derivados do fogo, outra forma alotrópica do carbono muito importante é o diamante (do grego *adâmas*, que significa inquebrável) que na antiguidade foi muito utilizado principalmente em ferramentas por sua dureza. Outra forma natural do carbono muito utilizada é o grafite (do grego *graphein*, que um dos seus significados é *escrever*) [6].

É notável a incrível capacidade do carbono em formar longas cadeias, e por causa disso o tornou um candidato ímpar para fazer parte dos principais compostos da vida, como proteínas, ácido desoxirribonucleico (DNA, em inglês) e ácido ribonucleico (RNA, em inglês). Apesar de não ser o elemento químico mais abundante no universo, sua presença é garantida em mais de 95% dos compostos químicos [6].

Pode-se dizer que essa flexibilidade química do carbono vem da sua estrutura eletrônica que o permite se apresentar em três diferentes estados híbridos, sp^3 , sp^2 , sp . Assim o carbono pode formar ligações simples, duplas ou triplas,

podendo também ligar-se a elementos tanto eletronegativos quanto eletropositivos, além de poder ligar a si mesmo essencialmente sem limites [6].

Com o estudo de novos materiais, foi possível a descoberta de materiais a base de carbono que ainda não haviam sido estudados como os nanotubos colossais e o grafeno. O grafeno, no entanto tem algumas propriedades eletrônicas e mecânicas muito incomuns e interessantes. Por conta dessas propriedades eletrônicas, o grafeno é considerado um dos materiais mais promissores para a eletrônica do futuro [17].

O termo grafeno foi usado pela primeira vez em 1987, porém o conceito é conhecido desde 1947. O grafeno é, constituído de uma camada única de átomos de carbono dispostos em uma estrutura semelhante a um favo de mel, sendo um material bidimensional, compostos de átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal com hibridização sp^2 [17], [18].

O grafeno pode ser manipulado como uma folha de papel, podendo formar uma esfera (fulereno) ou um tubo (nanotubo). Se muitas dessas folhas forem empilhadas, teremos o grafite tridimensional. Para o estudo deste trabalho de conclusão de curso utilizamos o grafeno, que é um semicondutor orgânico e que do ponto de vista computacional é mais simples de se trabalhar.

3.2 Simulações em Grafeno

O procedimento adotado para os estudos das barreiras para todos os casos estudados foi o seguinte: para cada uma das espécies, um átomo foi colocado sobre uma estrutura base, uma parte da folha de grafeno, ver figura 2, a uma distância suficiente para que ocorra a adsorção. As distancias obtidas pelos potenciais estão muito próximas das que ocorrem experimentalmente. Estes valores estão na tabela 2 [19].

Tabela 2 – Distancia de Ligação

Ligação	Distância (Å)		
	Mueller	Nafion	Literatura
C--H	1,09	1,14	1,19
C--F	1,49	1,45	1,35
C--N	1,19	1,19	1,47
C--O	1,46	1,56	1,43
C--S	2,21	2,24	1,82

Para as simulações utilizamos a estrutura base mostrado na figura 2, onde fixamos os átomos da borda dessa estrutura, para que ao puxar o átomo a ligação átomo - folha de grafeno não volte ao valor anterior e assim a dessorção ocorra. Prendemos também o carbono que faz a ligação com o átomo adsorvido, fazemos isso para que a energia do sistema fique concentrada nesta região, caso ele ficasse solto, teríamos que dividir nossa energia para todo o sistema. Podemos observar uma diferença na curva do gráfico da energia potencial, como mostrado na figura 3.

Energia Potencial Total para o Hidrogenio com o Fluor - Mueller

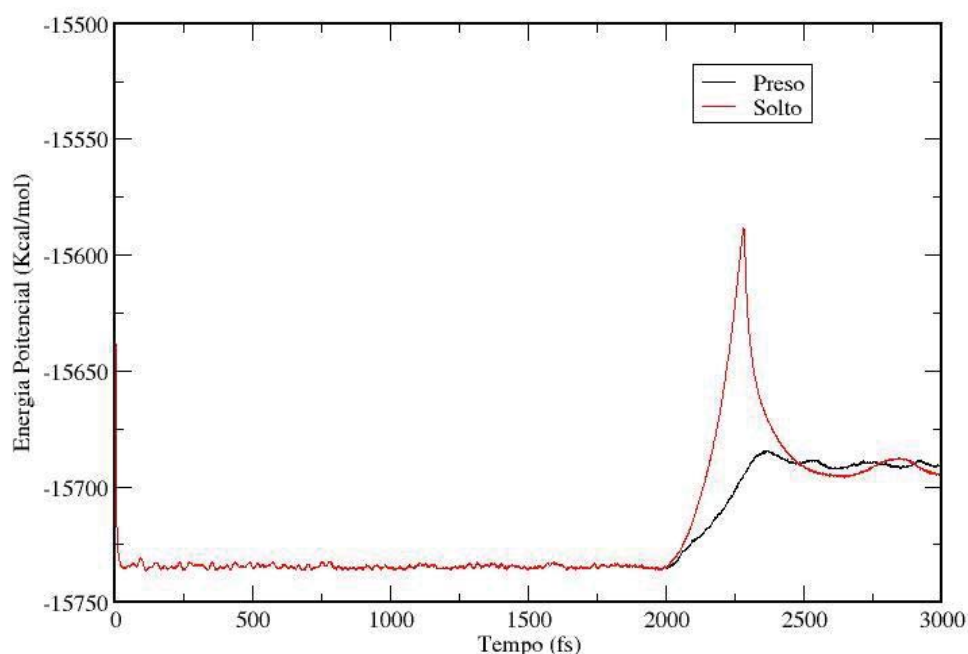


Figura 3 – Gráfico da Energia Potencial do sistema com o carbono da ligação solto em vermelho e preso em preto.

Para o estudo, definimos uma temperatura de trabalho, nos casos mostrados temos $T = 10\text{K}$. Para controlar a temperatura, e manter o sistema em equilíbrio utilizamos um termostato, chamado Nosé – Hoover. Esse método consiste na simulação de um ensemble microcanônico de tal forma a obter um ensemble canônico, isto é, temos uma oscilação da temperatura típica de uma distribuição canônica, entretanto temos uma temperatura média fixa. O hamiltoniano, equação 18, usado tem um grau de liberdade extra s . Onde G é o numero de graus de liberdade dos momentos independentes do sistema, P e R representam todas as coordenadas [20], [21], [22].

$$\mathcal{H}(P; R; p_s; s) = \sum_i \frac{p_i^2}{2ms^2} + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} U(r_i - r_j) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln(s) \quad (18)$$

Esse termostato simula um ensemble com número de partículas constante (N), volume constante (V) e temperatura constante (T), NVT, durante o processo de cálculo, esta estabilidade é possível ser percebida pela figura 4.

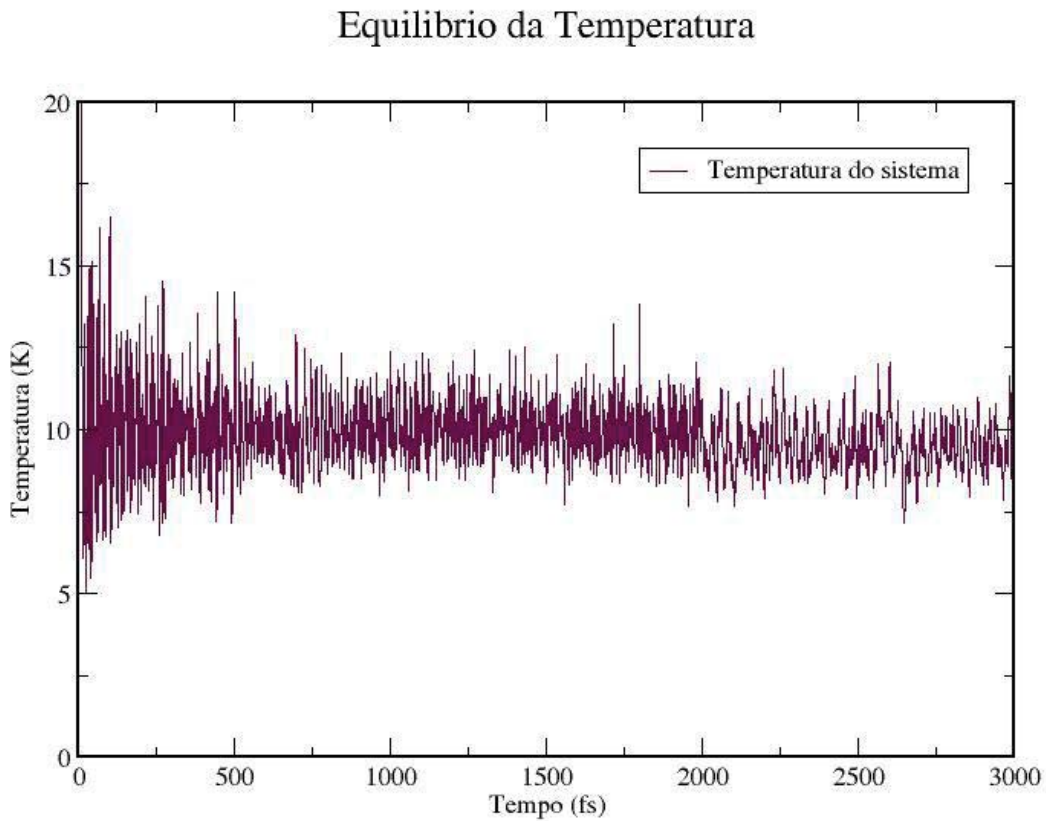


Figura 4 – Gráfico da estabilidade da temperatura.

Foi possível então implementar uma variação constante na posição do átomo adsorvido e observar o relaxamento da estrutura durante o processo até ocorrer o rompimento da interação direta com a folha. Com essas simulações conseguimos fazer o estudo da barreira de reação e a energia de ativação.

Barreira de reação é a quantidade de energia necessária para que o fenômeno de desorção ocorra (esquerda para a direita). Energia de ativação é o quanto de energia a mais é necessário para que ocorra a ligação do átomo com o grafeno (direita para a esquerda). O pico do gráfico é conhecido como estrutura de transição.

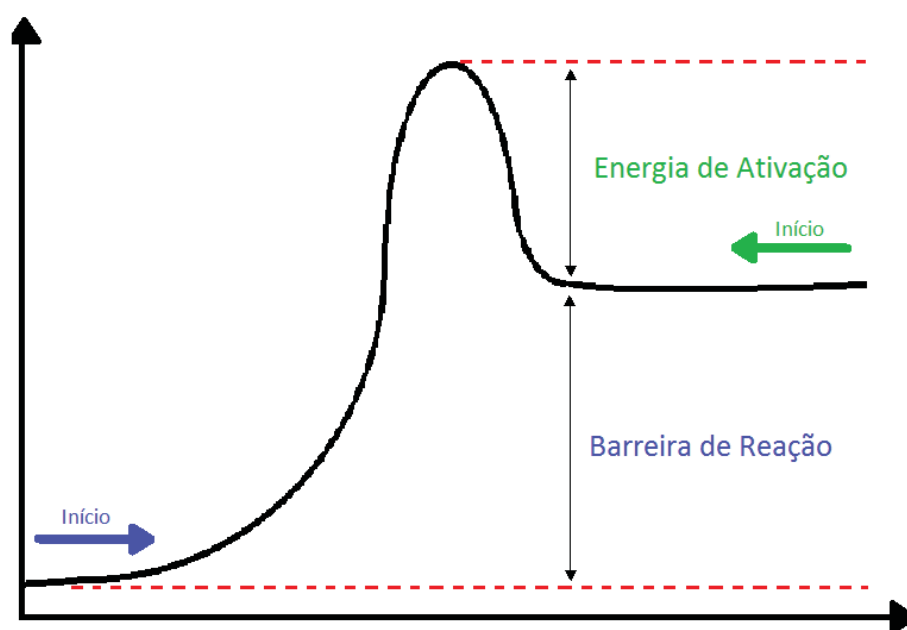


Figura 5 – Esquema de cálculo da barreira de reação e a energia de ativação

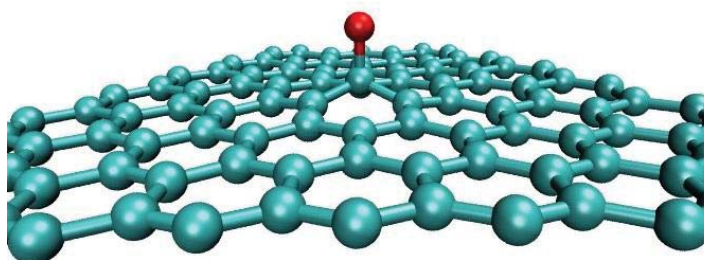
As energias de dissociação também são previstas para esses potenciais onde estas são bem próximas às encontradas na literatura, estes valores podem ser visto na tabela 3.

Tabela 3 – Comparação das Energias de Dissociação com a Literatura

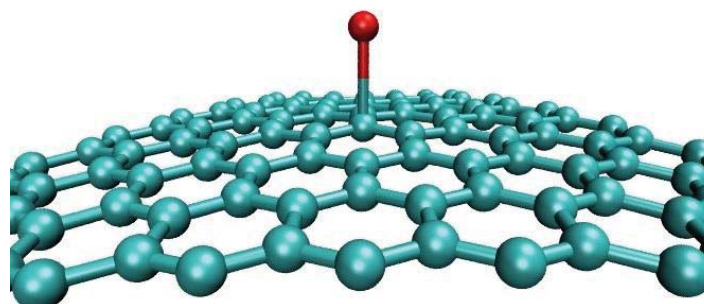
Ligações	Energia de Dissociação - Mueller (Kcal/mol)	Energia de Dissociação - Nafion (Kcal/mol)	Valor Literatura (Kcal/mol)
C--H	90,95	84,74	98,71
C--F	118,93	118,94	116,63
C--N	67,06	67,06	73,61
C--O	79,34	82,85	86,04
C--S	64,39	64,39	65,01

3.2.1 Estudo da dessorção sobre o grafeno

Para a parte inicial do trabalho, precisamos fazer um estudo sobre as Barreiras de Reação e as Barreiras Energia para as ligações entre átomos dos seguintes elementos: enxofre, flúor, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio sobre folhas de grafeno. É importante ter essa primeira informação para que possamos entender como esses átomos sozinhos reagem à folha de grafeno para que posteriormente possamos colocar o flúor junto e ver como esse elemento irá interferir na determinação dessas novas barreiras.



(A)

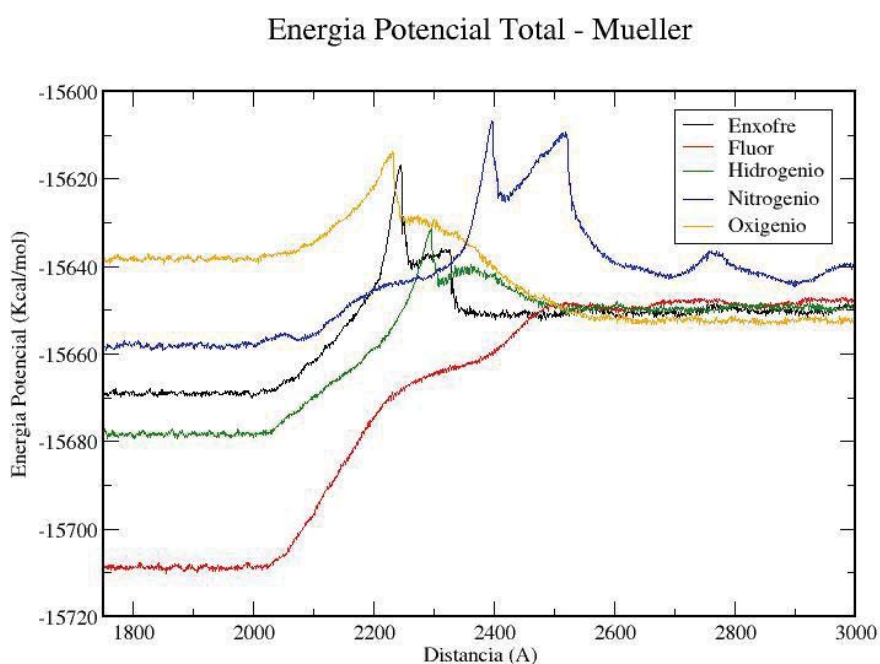


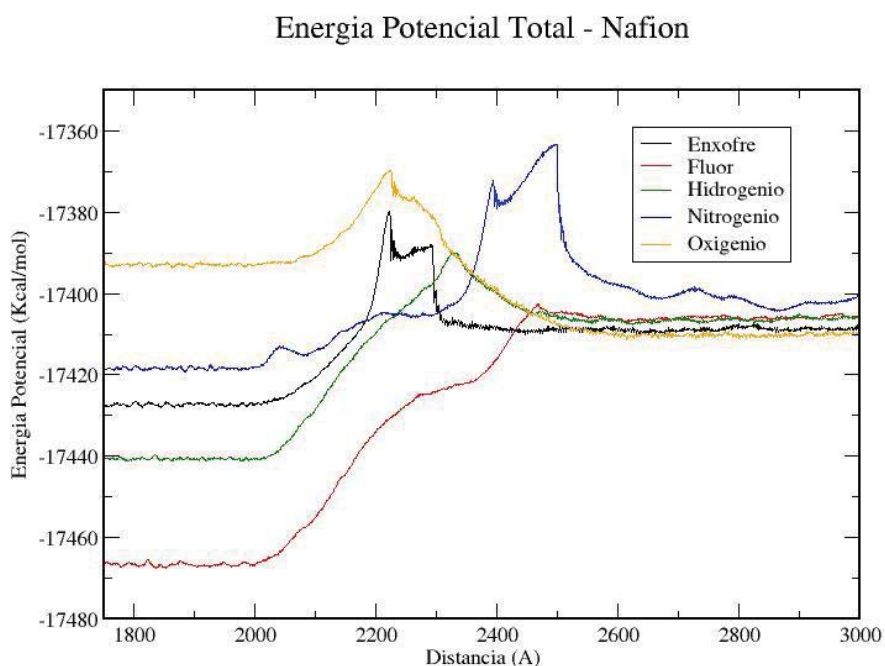
(B)

Figura 6 – Modelo computacional mostrando os átomos da folha de grafeno em azul e o átomo adsorvido em vermelho, sendo puxado em uma direção perpendicular à folha. Em (A) temos um átomo de flúor numa distancia estável com o grafeno. Em (B) mostramos um estágio intermediário onde o átomo adsorvido está sendo puxado provocando deformação na folha.

Os elementos foram colocados sobre a folha, que anteriormente foi otimizada, e então houve uma segunda relaxação do sistema, agora com o átomo a ser retirado. Após o sistema estar em equilíbrio, é feita a simulação da retirada desses átomos, sendo puxado perpendicularmente à folha, e então feito o estudo das barreiras de ligação e energia de ativação desse elemento sobre o grafeno como mostra a figura 7. Para ambas as otimizações, como a retirada do átomo, foi utilizado o potencial reativo ReaxFF contido no LAMMPS, entretanto utilizamos duas variações dele o Mueller e o Nafion [23], [24].

A diferença entre os potenciais ReaxFF Mueller e o ReaxFF Nafion, é o propósito de estudo para o qual eles foram criados. O ReaxFF Mueller foi feito para o estudo de hidrocarbonetos sendo catalisados em superfícies de Níquel [23], já o ReaxFF Nafion foi feito para o estudo do material Nafion, em células combustíveis [24].





(B)

Figura 7 – Gráficos da Energia Potencial Total do Sistema. Em (A) temos a energia potencial total para os diferentes átomos estudado para o ReaxFF Mueller. Em (B) temos a energia potencial total para os diferentes átomos estudado para o ReaxFF Nafion.

Nota-se que, para a figura 7, em todos os sistemas a energia potencial cresce rapidamente e sofre uma queda representando o momento em que ocorre o desligamento entre o átomo e a folha de grafeno. Após esta queda, pode-se perceber que os sistemas voltam a ficar estáveis e então a folha volta a ter uma configuração plana e as ligações entre os átomos de carbono voltam ter o caráter sp^2 típico do grafeno.

Podemos fazer uma comparação com os valores obtidos das barreiras de energia e de reação para as duas variações do ReaxFF. É possível perceber que apesar de calcularmos as barreiras para dois potenciais reativos diferentes, obtemos valores bem parecidos. Podemos observar esses valores na seguinte tabela:

Tabela 4 – Tabela de comparação entre as Barreiras de Energia e de Reação dos potenciais.

Ligações	Mueller		Nafion	
	Barreira de Reação (Kcal/mol)	Energia de Ativação (Kcal/mol)	Barreira de Reação (Kcal/mol)	Energia de Ativação (Kcal/mol)
C--H	-28	+18	-34	+17
C--F	-59	+2	-60	+4
C--N	-18	+33	-19	+36
C--O	+14	-38	+17	-40
C--S	-18	+34	-19	+27

É importante notar que esses valores não são parecidos com os da literatura como observado na tabela 3, entretanto temos que levar em conta que os valores previstos são calculados apenas com os dois elementos estudados, tendo então apenas um carbono e o outro elemento, já nossos cálculos são feitos em uma folha de grafeno e as nossas medidas são feitas em um sistema fora do equilíbrio.

Outro fato muito interessante de se observar na tabela 4 é que conseguimos dizer se nosso processo é um processo exotérmico ou endotérmico. Se observarmos os valores das energias para as barreiras de reação, nesta tabela, podemos perceber valores positivos e negativos, isto é, se o valor da barreira de reação for positivo temos um sistema que absorve energia, logo um processo endotérmico, já para os valores negativos temos um sistema que libera energia, sistema exotérmico.

3.2.2 Efeito do flúor sobre a dessorção Estudo da dessorção sobre o grafeno com o flúor fixo

Posteriormente calculamos as barreiras de reação e ligação para algumas estruturas mistas. Para esta parte do trabalho fixamos o flúor em uma única posição e colocamos os outros elementos estudados, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre nas posições relativas possíveis (orto, meta e para no plano do flúor e orto, meta e para do no plano oposto ao flúor). Essas posições podem ser melhor observadas na figura a seguir:

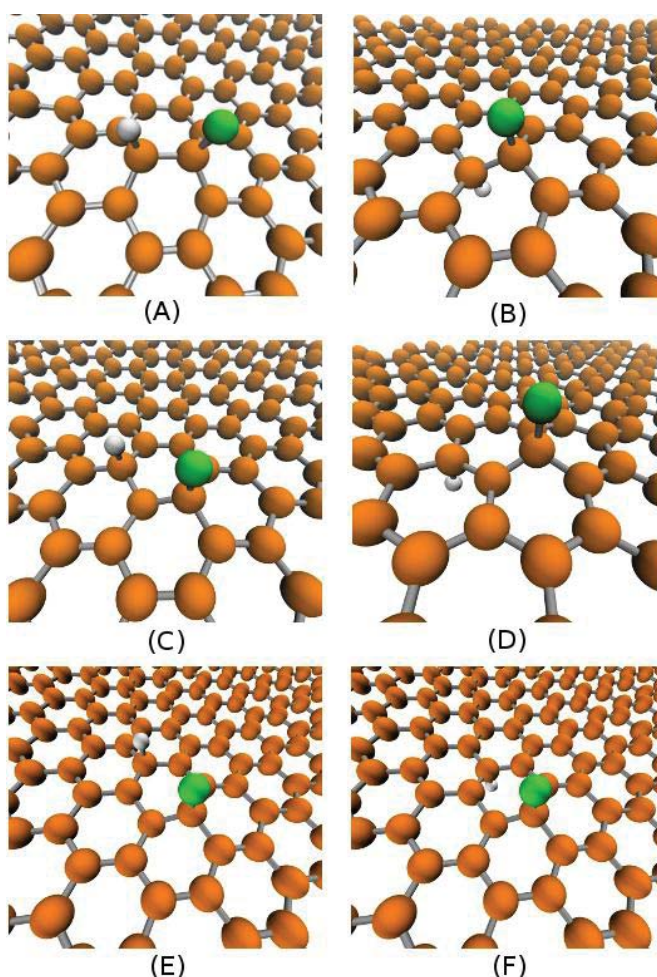
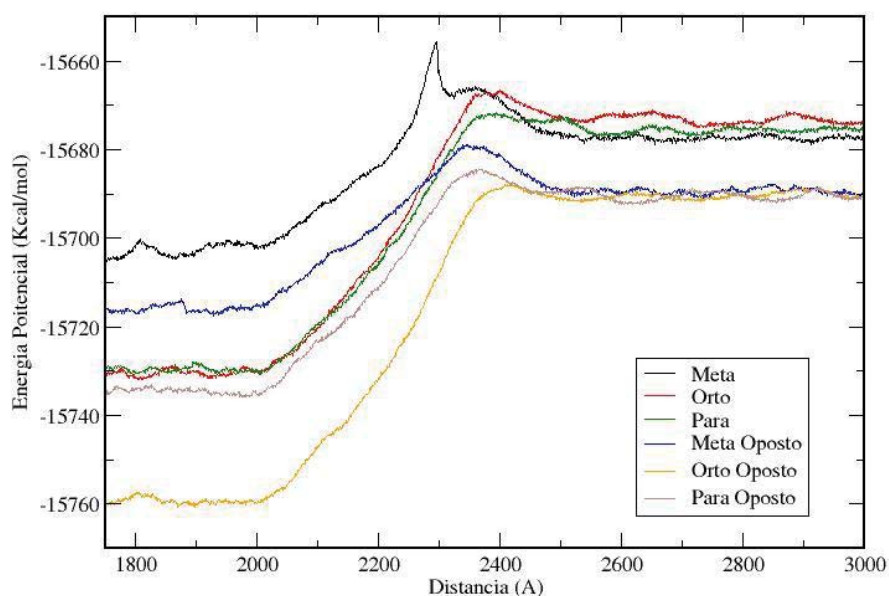


Figura 8 - Posição relativa entre um Flúor (em verde) sobre uma folha de grafeno e outro átomo adsorvido (em branco). Sendo as posições Orto, Meta, Para no plano do Flúor, e Orto, Meta, Para no plano oposto ao Flúor, respectivamente.

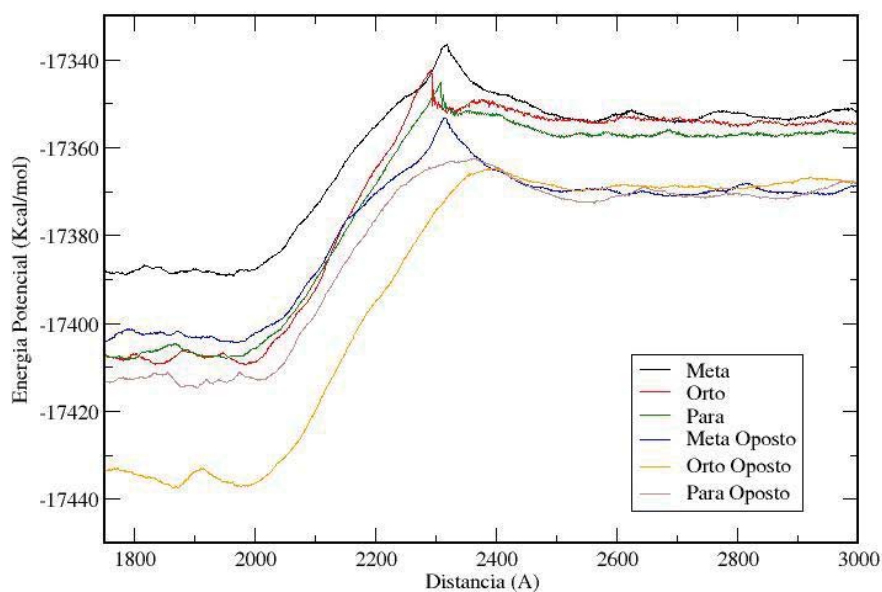
Novamente essas estruturas são otimizadas a com NVT constante e após essa otimização fazemos o calculo da dessorção com a influencia do fluor sobre esses elementos. As barreiras obtidas podem ser observadas nas figuras a seguir:

Energia Potencial Total para o Hidrogenio com o Fluor - Mueller



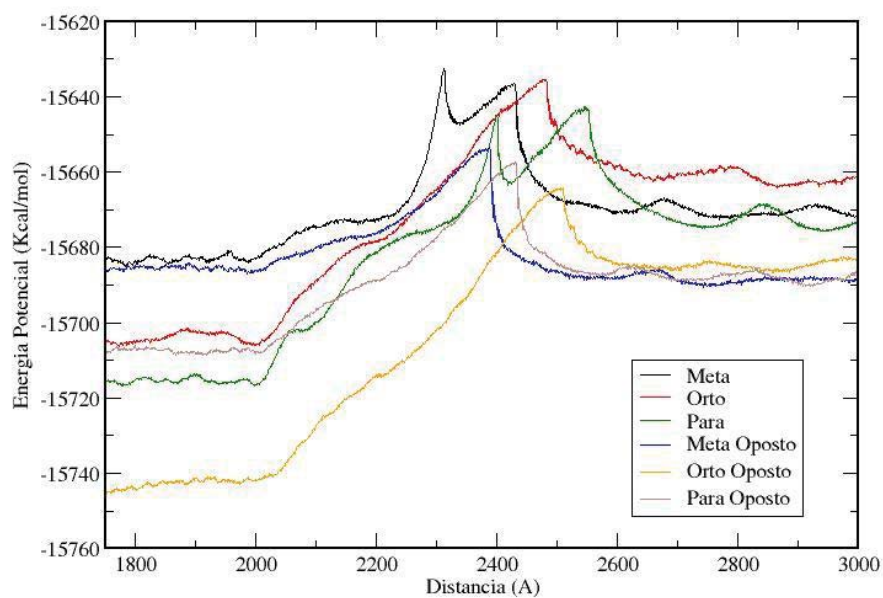
(A)

Energia Potencia Total para o Hidrogenio com o Fluor - Nafion



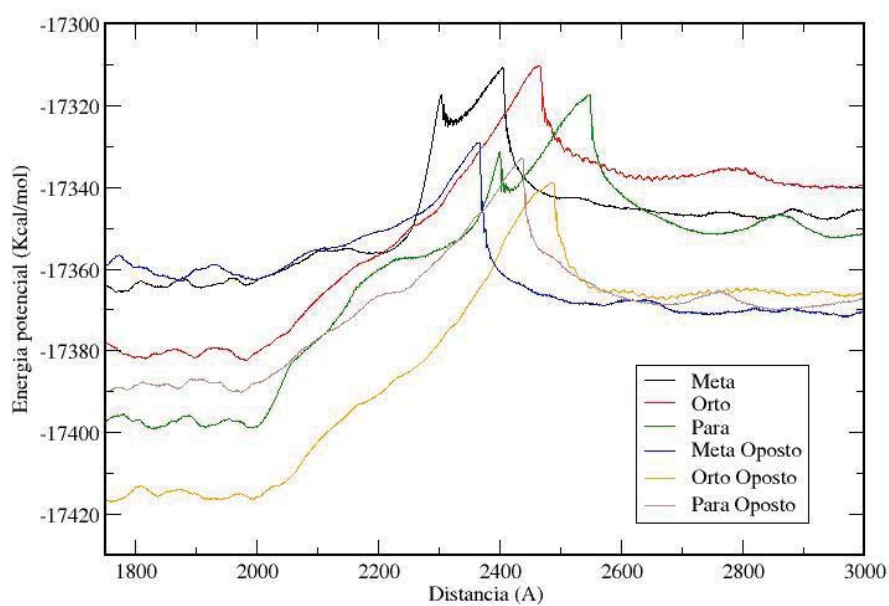
(B)

Energia Potencial Total para o Nitrogenio com o Fluor - Mueller



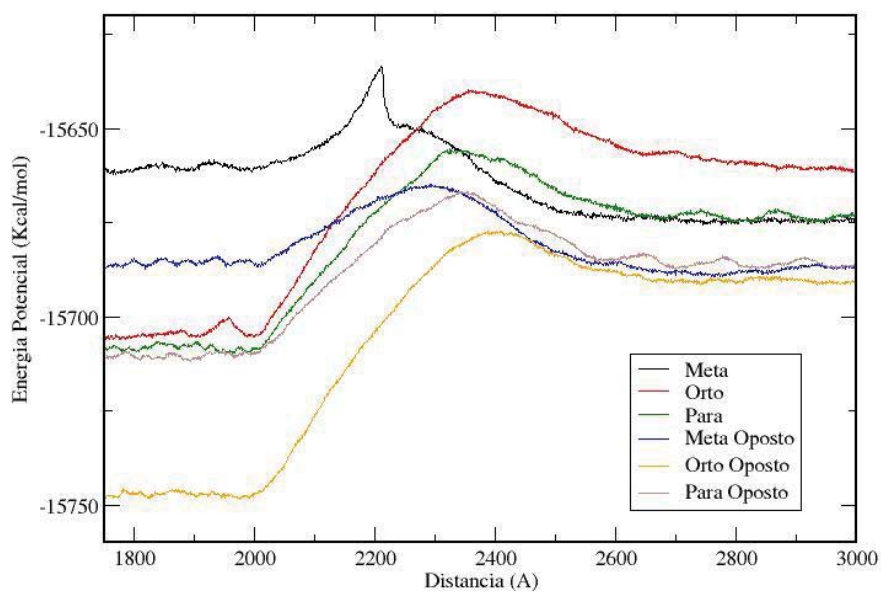
(C)

Energia Poitencial Total para o Nitrogenio com o Fluor - Nafion



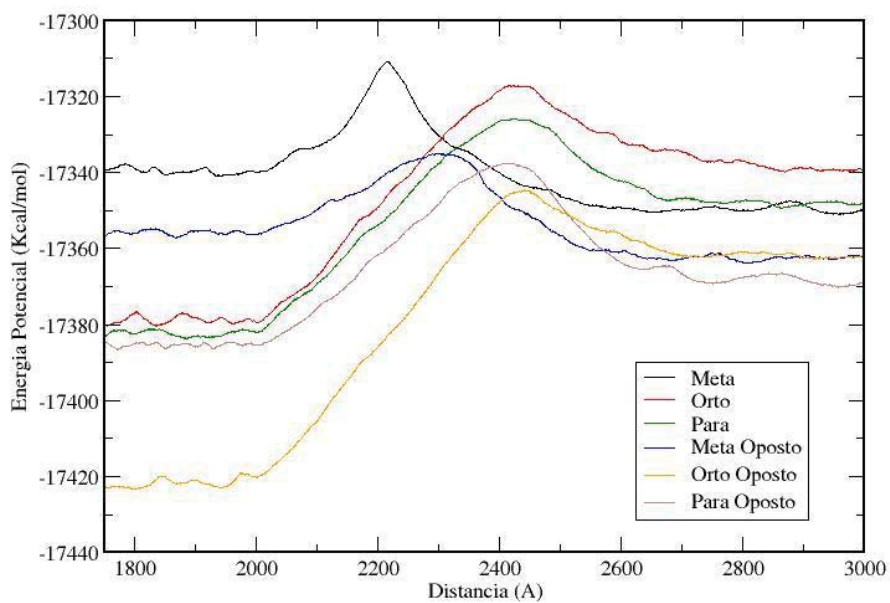
(D)

Energia Potencial Total para o Oxigenio com o Fluor - Mueller



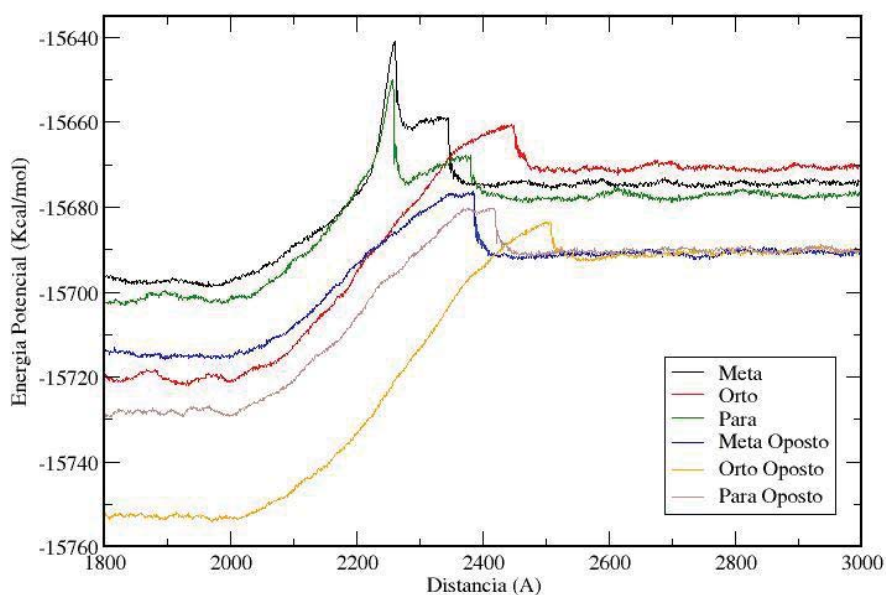
(E)

Energia Potencial Total para o Oxigenio com o Fluor - Nafion



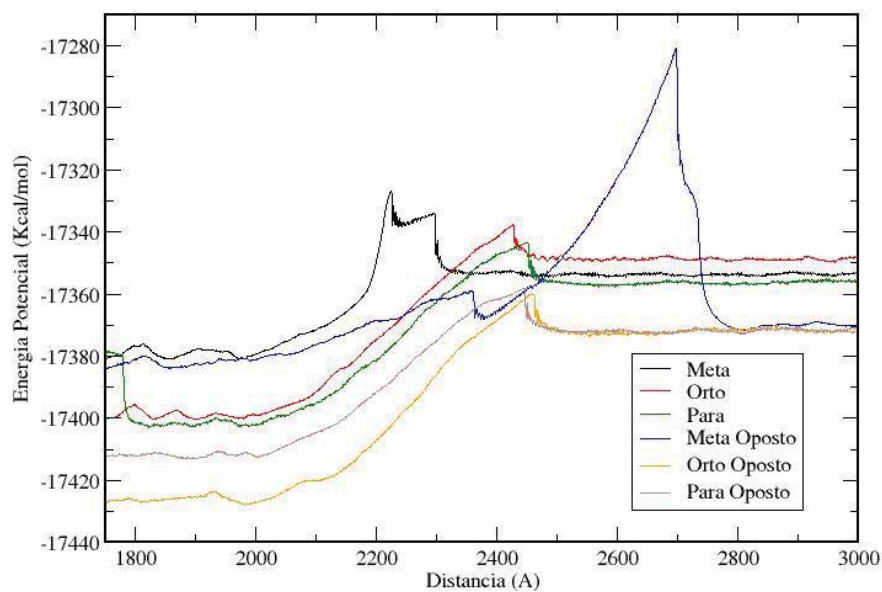
(F)

Energia Potencial Total para o Enxofre com o Fluor - Mueller



(G)

Energia Potencial Total para o Enxofre com o Fluor - Nafion



(H)

Figura 9 – Gráficos das Energia Potencial Total do sistema. Em (A), (C), (E), (G) temos a energia potencial total para os diferente atomos estudado com o fluor fixo para o ReaxFF Mueller. Em (B), (D), (F), (H) temos a energia potencial total para os diferente atomos estudado com o fluor fixo para o ReaxFF Nafion.

É possível verificar que estes comportamentos podem indicar quando a folha de grafeno adsorve mais de um tipo de átomo, seja de maneira sequencial ou simultânea, podendo se formar padrões específicos. Essa adsorção poder ser vista na tabela 4. As diferentes configurações possíveis podem influenciar no comportamento eletrônico, ou mesmo as propriedades mecânicas destes materiais.

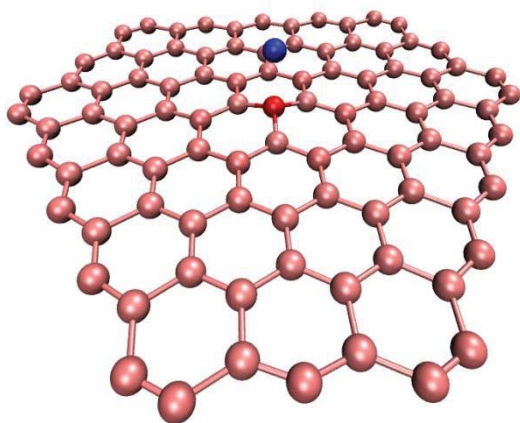
Tabela 5 – Tabela de comparação entre as Barreiras de Energia e de Reação dos potenciais.

	Mueller		Nafion	
Ligações	Barreira de Reação (Kcal/mol)	Barreira de Energia (Kcal/mol)	Barreira de Reação (Kcal/mol)	Barreira de Energia (Kcal/mol)
C--H	-28	+18	-34	+17
Orto	-58	+6	-54	+12
Meta	-23	+23	-34	+17
Para	-47	+6	-47	+12
Orto Oposto	-68	+4	-66	+3
Meta Oposto	-25	+13	-34	+17
Para Oposto	-44	+7	-42	+9
C--N	-18	+33	-19	+36
Orto	-40	+27	-41	+27
Meta	-12	+35	-19	+35
Para	-45	+24	-46	+34
Orto Oposto	-20	+31	-50	+27
Meta Oposto	+4	+35	+12	+29
Para Oposto	-19	+31	-18	+38
C--O	+14	-38	+17	-40
Orto	-47	+18	-40	+22
Meta	+13	+41	+9	+39
Para	-34	+19	-37	+21
Orto Oposto	-56	+14	-61	+16
Meta Oposto	2	+22	+7	+28
Para Oposto	-23	+22	-17	+30
C--S	-18	+34	-19	+27
Orto	-49	+10	-51	+12
Meta	-21	+34	-24	+27
Para	-22	+28	-22	+14
Orto Oposto	-62	+9	-54	+12
Meta Oposto	-24	+15	-14	+89
Para Oposto	-37	+11	-41	+14

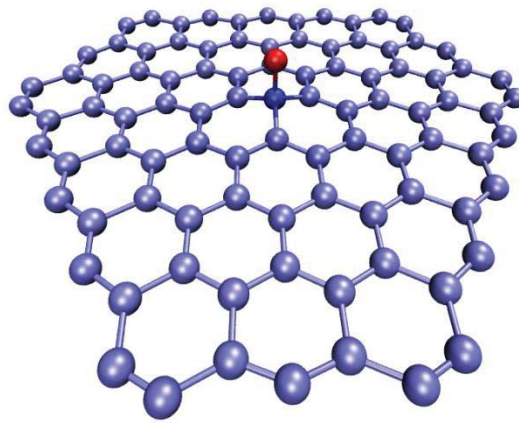
Pode-se perceber pela tabela 5 a influencia do Flúor nas barreiras de energia e reação, onde os valores obtidos para os dois potenciais diferentes são novamente proporcionais. É possível ver pela energia de reação que dependendo de onde o átomo é adsorvido sua ligação com o carbono fica mais difícil de ser quebrada, é possível perceber também, pela barreira de energia, onde é mais fácil do átomo ser adsorvido na presença do flúor. Podemos novamente observar o fato de o sistema ser endotérmico ou exotérmico.

3.2.3 Estudo da Distribuição de Carga

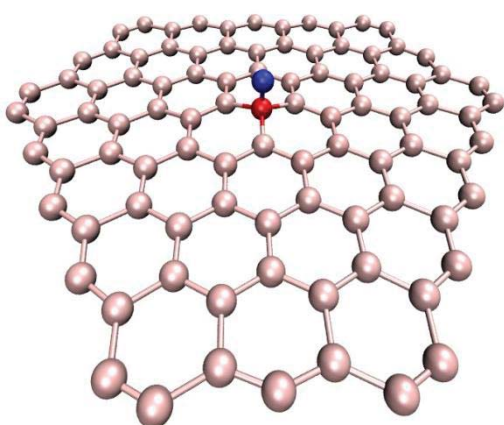
Um estudo muito interessante a se fazer também é sobre a distribuição de cargas sobre o grafeno, provocada pela presença do átomo adsorvido. Essas distribuições de carga podem ser observadas na figura a seguir:



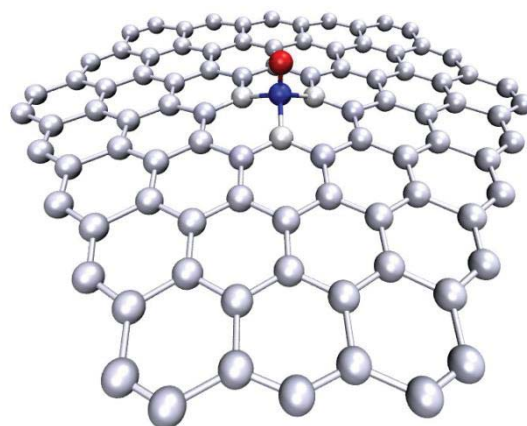
(A)



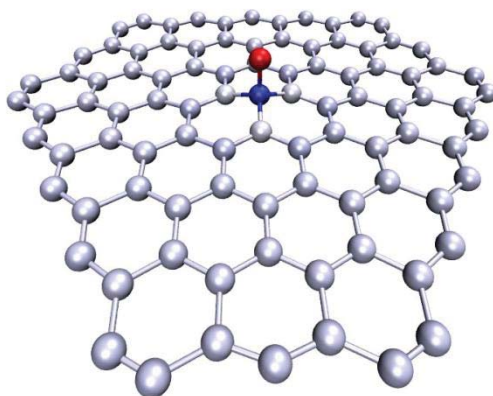
(B)



(C)



(D)



(E)

Figura 10 – Distribuição de carga sobre o grafeno. Com as cores azul e vermelho representando cargas positivas e negativas respectivamente. Em (A) temos a distribuição de carga para o Enxofre. Em (B) temos a distribuição de carga para o Flúor. Em (C) temos a distribuição de carga para o Hidrogênio. Em (D) temos a distribuição de carga para o Nitrogênio. Em (E) temos a distribuição de carga para o Oxigênio.

Como esperado, esta distribuição variam bastante de uma espécie química para a outra. Estas diferenças são causadas especialmente devido às diferenças de eletronegatividade e eletroafinidade do átomo estudado. Esses valores podem ser observados na tabela 6 [25].

Tabela 6 – Valores para a eletronegatividade e eletroafinidade.

Átomo	Eletronegatividade	Eletroafinidade (Kcal/mol)
C	2.55	36,8
H	2.20	17,4
N	3.04	1,7
O	2.44	33,7
S	2.58	47,8
F	3.98	78,4

Para o caso da presença do Flúor temos uma distribuição de cargas diferente para o sistema onde só tínhamos um átomo sobre a folha de grafeno, isto ocorre, pois o Flúor é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica. Nas figuras a

seguir será mostrada essa distribuição de carga para o átomo de Nitrogênio e de Hidrogênio na posição orto em relação ao átomo de Flúor, será mostrada apenas essa posição, pois a distribuição de cargas independe da posição relativa em que esse átomo se encontra.

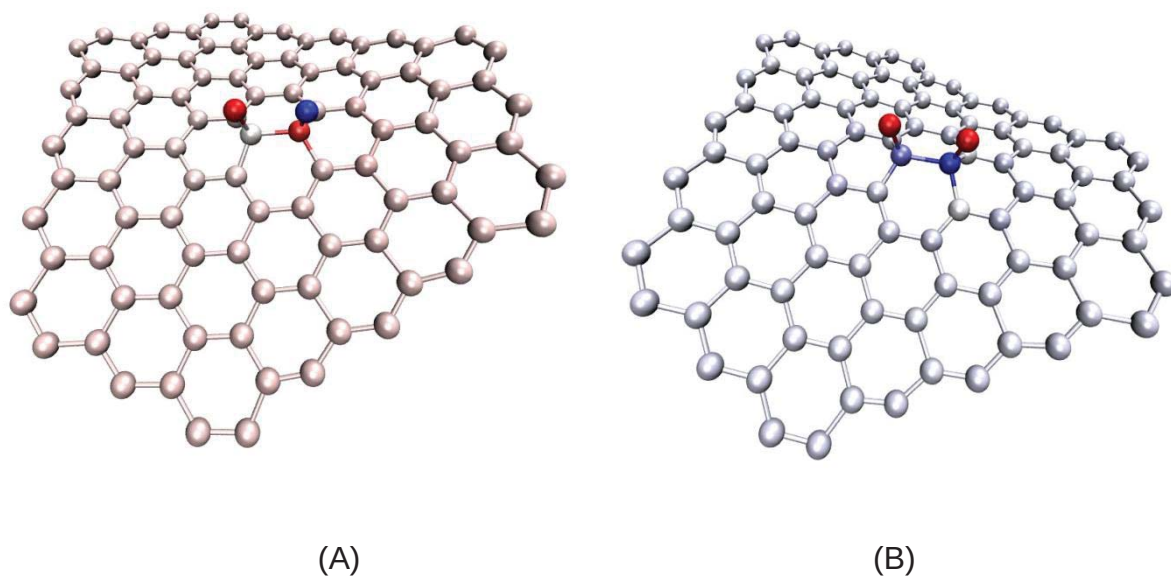


Figura 11 – Distribuição de cargas no sistema na presença do Flúor. Com as cores azul e vermelho representando cargas positivas e negativas respectivamente. Em (A) temos a distribuição de carga para o Hidrogênio (mais azul), na posição Orto, na presença do Flúor (mais vermelho). Em (B) temos a distribuição de carga para o Nitrogênio (com o carbono mais azul), na posição Orto, na presença do Flúor (com o carbono menos azul).

4 CONCLUSÃO

Concluimos ao finalizar este estudo que os potenciais reativos usados, ReaxFF Mueller e ReaxFF Nafion, podem prever com bastante precisão as energias de dissociação quando comparadas com a literatura, esse resultado é fundamental para que esses potenciais reativos sejam úteis nos estudos de adsorção, dessorção, barreiras de reação e barreiras de energia no grafeno.

O estudo da dessorção dos elementos sozinhos sobre o grafeno é uma ferramenta poderosa para a comparação das barreiras de reação e de energia com as barreiras obtidas quando estudamos os átomos com o flúor fixo. Com isso podemos perceber que essas barreiras são bem diferentes para cada tipo de átomo e que elas também dependem da posição relativa do flúor. Esse fato pode ser verificado pelas barreiras de potencial da tabela 4. É possível perceber que em alguns casos as barreiras de reações acabam sendo maiores do que quando o átomo estudado está sozinho e em outros casos essas barreiras acabam sendo menores, com isso podemos compreender que o flúor influencia na dificuldade da retirada desse átomo. Para a barreira de energia, é possível notar que em algumas posições o flúor facilita a adsorção dos átomos, sendo para esses casos um catalisador.

Concluimos também que existe uma influência muito grande da eletronegatividade dos heteroátomos estudados, verificamos esse fato pelas distribuições de cargas, que variam significativamente de um caso para outro. Podemos destacar também a influência das diferenças de energia de ligação e da eletroafinidade entre os elementos e o carbono.

REFERENCIAS:

- [1] TREIER, M.; PIGNEDOLI, C. A.; LAINO, T.; RIEGER, R.; MULLEN, K.; PASSERONE, D.; FASEL, R. **Surface-assisted cyclodehydrogenation provides a synthetic route towards easily processable and chemically tailored nanographenes.** *Nature Chemistry*, 3(1):61–67, 2011.
- [2] HAFNER, J.: **Adsorption and reaction of organic molecules on solid surfaces - ab-initio density functional investigations.** *Monatshefte Fur Chemie*, 139(4):373-387, 2008.
- [3] BIERI, M.; TREIER, M.; CAI, J.; A IT MANSOUR, K.; RUFFIEUX, P.; GRONING, O.; GRONONG, P.; KASTLER, M.; RIEGER, R.; FENG, X.; et al. **Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision.** *Chem. Commun*, 45:6919, 2009.
- [4] OTERO, G.; BIDDAU, G.; SANCHEZ-SANCHEZ, C.; CAILLARD, R.; LOPEZ, M. F.; ROGERO, C.; PALOMARES, F. J.; CABELLO, N.; BASANTA, M. A.; ORTEGA, J.; MENDEZ, J.; ECHAVARREN, A. M.; PEREZ, R.; GOMEZ-LOR, B.; MARTIN-GAGO, J. A. **Fullerenes from aromatic precursors by surfacecatalysed cyclodehydrogenation.** *Nature*, 454(7206): 865–U19, 2008.
- [5] GRIFFITHS, D. J.; REED, C. **Mecânica Quântica.** 2. Ed. São Paulo: *Pearson Prentice Hall*, 2011.
- [6] FLORES, M. Z. S. **Simulações Computacionais de Sistemas Nanoestruturadas.** 2012. 95f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- [7] VIANNA, J. D. M.; ADALBERTO, F.; SYLVIO, C. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulações computacionais.** São Paulo: *Editora Livraria da Física*, 2004.
- [8] SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. **Density Functional Theory: A Practical Introduction.** Estados Unidos da América: A John Wiley & Sons, 2009.

- [9] DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. **AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model**. *American Chemical Society*, 0002-7863, 1985.
- [10] STEWART, J. J. P. **MOPAC: A semiempirical molecular orbital program**. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 1 – 105, 1990.
- [11] RAPPI, A. K.; CASEWIT, C. J.; COLWELL, K. S.; GODDARD III, W. A.; SKID, W. M. **UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations**. *American Chemical Society*, 114, 10024-10039, 1992.
- [12] ALLINGER, N. L.; YUH, Y. H.; LII, J. H. **Molecular Mechanics: The MM3 force field for hydrocarbons**. *American Chemical Society*, v. 111 , n. 23, 1989.
- [13] TERSOFF, J. **Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties**. *The American Physical Society*, v. 38, n. 14, 1998.
- [14] VAN DUIN, A. C. T.; DASGUPTA, S.; LORANT, F.; GODDARD, W. A. **ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons**. *American Chemical Society*, 105, 9396-9409, 2001.
- [15] SANDIA NATIONAL LABORATORIES. **LAMMPS Users Manual**. *Sandia Corporation*. This software and manual is distributed under the GNU General Public License. Copyright, 2003.
- [16] HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. **VMD - Visual Molecular Dynamics**. *J. Molec.Graphics*, 14.1, 33-38, 1996.
- [17] PAUPITZ, R.; AUTRETO, P. A. S.; LEGOAS, S. B.; SRINIVASAN, G. S.; van DUIN, A. C. T.; GALVÃO, D. S. **Graphene to fluorographene and fluorographane: a theoretical study**. *Nanotechnology*, v. 24(035706), 2013.
- [18] FREIRE, E.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; JESUS, K. A. **Estudo de prospecção tecnológica em grafenos**. In: VII CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, 2011. Resumos... 1984-9354.

[19] **Bond Lengths and Energies.** Disponível em:
<<http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/bondel.html>>. Acesso em 28 de agosto de 2013.

[20] HUNENBERGER, P.H. **Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations.** *Adv. Polymer. Sci.*, 173, 105-149, 2005.

[21] NOSE, S. **A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods.** *Journal of Chemical Physics* 81 (1): 511–519, 1984.

[22] HOOVER, W. G. **Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions.** *Phys. Rev. A (American Physical Society)* 31 (3): 1695–1697, 1985.

[23] MUELLER, J. E.; van DUIN, A. C. T.; GODDARD III, W. A. **Development and validation of reaxff reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel.** *American Chemical Society*. v. 114, n. 11, 4939-4949, 2010.

[24] Ainda não publicado.

[25] **Tabela Periódica Dinâmica.** Disponível em:
<<http://www.ptable.com/?lang=pt#Property/Electronegativity>>. Acesso em 29 de agosto de 2013.