

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências/Câmpus de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Leandro José Guarnetti

**EXPANSÃO TÉRMICA DE NANOTUBOS
DE CARBONO DE DUAS CAMADAS**

Bauru
2014

LEANDRO JOSÉ GUARNETTI

EXPANSÃO TÉRMICA DE NANOTUBOS DE CARBONO DE DUAS
CAMADAS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, sob orientação do Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca.

Bauru

2014

Guarnetti, Leandro José.

Expansão térmica de nanotubos de carbono de duas camadas / Leandro José Guarnetti, 2014
86 f. : il.

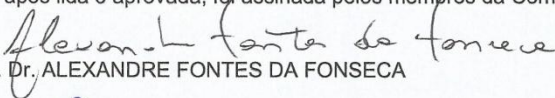
Orientador: Alexandre Fontes da Fonseca


Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Nanotubos de carbono. 2. Expansão térmica. 3. Simulações de dinâmica molecular. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LEANDRO JOSE GUARNETTI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 15 dias do mês de dezembro do ano de 2014, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALEXANDRE FONTES DA FONSECA do(a) Instituto de Física Gleb Wataghin / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. FERNANDO SATO do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de Juiz de Fora, Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS LAVARDA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LEANDRO JOSE GUARNETTI, intitulado "EXPANSÃO TÉRMICA DE NANOTUBOS DE CARBONO DE DUAS CAMADAS". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. ALEXANDRE FONTES DA FONSECA


Prof. Dr. FERNANDO SATO


Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS LAVARDA

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, minha saúde física e mental.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca, por sua amizade, paciência, motivação e apoio incondicional. Por em inúmeras ocasiões estar ao meu lado, acreditando e me fazendo acreditar no meu potencial. Por todas as oportunidades oferecidas, pelas discussões e as muitas reflexões propostas.

Aos meus pais, Virginio e Sandra que me proporcionaram as condições fundamentais à minha formação acadêmica com suporte para formação pessoal e profissional, a minha irmã Andreia e minha filha Larissa por todo amor, confiança, compreensão, e companhia nos momentos de estudos.

A Eluiza por todo carinho e apoio, por sua presença nos mais diversos momentos de dificuldade ao longo destes anos de estudos.

Aos meus amigos Professores Lucas G. Verga e Juan C. Roldão sempre presentes nos momentos de maiores dificuldades, pelo suporte computacional, pelos momentos de estudos esclarecedores, pelas conversas, conselhos e risadas, que inúmeras vezes me trouxeram alívio e alegria.

Ao Prof. Dr. Pablo Antônio Venegas Urenda, por toda atenção e incentivo, além da colaboração com as análises computacionais e gráficas.

Mas principalmente, agradeço ao meu orientador e ao Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda, pela oportunidade e motivação oferecida, me instigando a começar os estudos de pós-graduação.

Ao POSMAT pela oportunidade oferecida.

Agradeço a todos!

GUARNETTI, L. J. “**Expansão térmica de nanotubos de carbono de duas camadas**”. 2014 Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2014.

RESUMO

As propriedades especiais dos nanotubos de carbono (CNTs) inspiraram pesquisadores em diversas aplicações tecnológicas. Diversos produtos macroscópicos que são feitos ou contém nanotubos de carbono já existem como raquetes de tênis, tacos de beisebol, quadros de bicicletas, pás de turbinas eólicas e cascos de embarcações. A fim de obter mais conhecimento sobre o comportamento desses produtos e materiais, seja para o desenvolvimento de novas aplicações ou melhorar as já existentes, é importante continuar a investigação das propriedades físicas individuais dos nanotubos de carbono. Neste trabalho, utilizando ferramentas de simulações de dinâmica molecular, apresentamos os resultados para o coeficiente de expansão térmica de três nanotubos de carbono de duas camadas (DWCNTs “Double Walled CNTs”) (5,5)@(10,10), sem e com defeitos. Os defeitos considerados nesse estudo são de dois tipos: átomos de carbono intersticial e ligações do tipo sp^3 entre as camadas. Validamos nossos métodos calculando o coeficiente de expansão térmica do nanotubo de carbono de uma camada (SWCNT “Single Walled CNT”) (10,10) e comparando os resultados com os presentes na literatura. Nós mostramos que os defeitos reduzem, em módulo, o coeficiente de expansão térmica do (5,5)@(10,10) DWCNT. Discutimos esse resultado em comparação com o valor do coeficiente de expansão térmica do diamante.

Palavras chave: nanotubos de carbono; expansão térmica; simulações de dinâmica molecular.

GUARNETTI, L. J. “**Thermal expansion of double walled carbon nanotubes**”. 2014 Dissertation (Post Graduate Program in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2014.

ABSTRACT

The special properties of carbon nanotubes (CNTs) have inspired researchers in many technological applications. Examples of macroscopic products that contain or are made of CNTs are tennis rackets, baseball bats, bicycle *frames*, lightweight wind turbine blades and boat hulls. In order to get more knowledge about the behavior of these products and materials, either to develop new applications or improve the actual ones, it is important to investigate the physical properties of individual CNTs in diverse situations. In this work, using tools of molecular dynamics simulations, we present three results for the coefficient of thermal expansion of the Double Walled CNTs (DWCNTs) (5,5)@(10,10) with and without defects. The types of defects considered here are carbon atoms at interstitial sites and sp^3 connections between the walls of the (5,5)@(10,10) DWCNT. Our methods are, first, validated by the calculation of the coefficient of thermal expansion of the Single Walled CNT (SWCNT) (10,10) and the comparison of the result with that from the literature. We show that the coefficient of thermal expansion of the (5,5)@(10,10) DWCNT. This result is discussed in terms of the coefficient of thermal expansion of the diamond.

Keywords: carbon nanotubes; thermal expansion; molecular dynamics simulations.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1:** GRÁFICO DE PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS CONTENDO A PALAVRA CHAVE “NANOSCIENCE OR NANOMATERIALS OR NANOSTRUCTURES”. FONTE: (WEB OF SCIENCE)17
- FIGURA 2:** NANOTUBO DE CARBONO, FOLHA DE GRAFENO, LIGAÇÕES DOS ÁTOMOS DE CARBONO NA REDE HEXAGONAL18
- FIGURA 3:** POSSÍVEIS APLICAÇÕES DO GRAFENO (FIGURA ADAPTADA “LA ERA DEL GRAFENO”; BISSO, 2012)19
- FIGURA 4:** ESTRUTURA HEXAGONAL PLANAR CORRESPONDENTE AO NANOTUBO QUIRAL (5, 3), ONDE SÃO DESTACADOS OS VETORES \vec{a}_1 E \vec{a}_2 , O VETOR $\vec{T} = 5\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$ DE SEGMENTO \overline{OA} , O VETOR $\vec{T} = 5\vec{a}_1 - 6\vec{a}_2$ DE SEGMENTO \overline{OB} PERPENDICULAR AO VETOR \vec{T} , A CÉLULA UNITÁRIA $\overline{OAB'B}$ FORMANDO PELOS VETORES \vec{T} E \vec{T} E O ÂNGULO QUIRAL θ 24
- FIGURA 5:** VETORES \vec{a}_1 E \vec{a}_2 CORRESPONDENTES À DIAGONAL MENOR DO HEXÁGONO. LADO DO HEXÁGONO $d_{cc} \cong 1,44 \text{ \AA}$ (COMPRIMENTO DA DISTÂNCIA ENTRE AS LIGAÇÕES DE CARBONO – CARBONO) ÂNGULO DE 30° ENTRE A DIAGONAL MENOR DO HEXÁGONO E d_{cc} 24
- FIGURA 6:** EXEMPLOS DE NANOTUBOS DE CARBONO COM DIFERENTES QUIRALIDADES, AS RESPECTIVAS SEÇÕES TRANSVERSAIS, AS FOLHAS DE GRAFENO, O PAR DE PARÂMETROS (n, m) . OS NANOTUBOS AQUIRAIS ZIG-ZAG (13,0), ARMCHAIR (8,8), E O NANOTUBO QUIRAL (8,6)26
- FIGURA 7:** REPRESENTAÇÃO DE TRÊS TIPOS DE NANOTUBOS DE CARBONO DE DUAS CAMADAS (DWCNTS) ARMCHAIR (5,5)@(10,10) DE COMPRIMENTO APROXIMADO DE 100 Å: (A) SEM DEFEITOS COM 2520 ÁTOMOS; (B) COM 2520 ÁTOMOS E DOIS DEFEITOS DO TIPO sp^3 ; (C) COM 2522 ÁTOMOS E DOIS DEFEITOS DO TIPO CARBONOS INTERSTICIAIS ENTRE AS DUAS CAMADAS. EM VERMELHO, EM (B) E (C), DESTACAMOS AS LIGAÇÕES QUÍMICAS FORMADAS PELOS

ÁTOMOS DE CARBONO ENTRE AS CAMADAS E O ÁTOMO DE CARBONO INTERSTICIAL, RESPECTIVAMENTE.....	29
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO DO NANOTUBO DE CARBONO DE DUAS CAMADAS (5,5)@(10,10) SEM DEFEITOS, COM COMPRIMENTO INICIAL \cong 100 Å, UTILIZADO NO MÉTODO 2 PARA DETERMINAR O COMPRIMENTO DE EQUILÍBRIO ATRAVÉS DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO PERIÓDICAS.....	33
FIGURA 9: CURVAS DA TEMPERATURA VS. NÚMERO DE PASSOS PARA SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR, PELO CONJUNTO NVT, DO NANOTUBO (5,5)@(10,10) COM TDAMP = 0,1 , E 4 VALORES DESEJADOS DE TEMPERATURA: T = 10K (PRETO), T = 100K (VERMELHO), T = 500 K (VERDE) E T = 1000 K (AZUL).....	44
FIGURA 10: CURVAS DA TEMPERATURA VS. NÚMERO DE PASSOS, PARA OS PRIMEIROS 25 MIL PASSOS, PARA SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR, PELO CONJUNTO NVT, DO NANOTUBO (5,5)@(10,10) COM TDAMP = 0,1 , E 4 VALORES DESEJADOS DE TEMPERATURA: T = 10 K (PRETO), T = 100 K (VERMELHO), T = 500 K (VERDE) E T = 1000 K (AZUL)	45
FIGURA 11: CURVAS DA TEMPERATURA VS. NÚMERO DE PASSOS PARA SIMULAÇÕES NO CONJUNTO NVT COM T FIXADO EM 10 K E DIFERENTES VALORES DE TDAMP: 0,1 (PRETO), 1 (VERMELHO), 5 (VERDE) E 10 (AZUL). ESTE GRÁFICO PERMITE COMPARAR A EFICÁCIA DE CADA VALOR DE TDAMP NO AMORTECIMENTO DAS TEMPERATURAS EM TORNO DO VALOR DE 10 K	45
FIGURA 12: CURVAS DA TEMPERATURA VS. NÚMERO DE PASSOS PARA SIMULAÇÕES NO CONJUNTO NVT COM T FIXADO EM 100K E DIFERENTES VALORES DE TDAMP: 0,1 (PRETO), 1 (VERMELHO), 5 (VERDE) E 10 (AZUL). ESTE GRÁFICO PERMITE COMPARAR A EFICÁCIA DE CADA VALOR DE TDAMP NO AMORTECIMENTO DAS TEMPERATURAS EM TORNO DO VALOR DE 100 K	46
FIGURA 13: CURVAS DA TEMPERATURA VS. NÚMERO DE PASSOS PARA SIMULAÇÕES NO CONJUNTO NVT COM T FIXADO EM 500K E DIFERENTES VALORES DE TDAMP: 0,1 (PRETO), 1 (VERMELHO), 5	

(VERDE) E 10 (AZUL). ESTE GRÁFICO PERMITE COMPARAR A EFICÁCIA DE CADA VALOR DE TDAMP NO AMORTECIMENTO DAS TEMPERATURAS EM TORNO DO VALOR DE 500 K	46
FIGURA 14: CURVAS DA TEMPERATURA VS. NÚMERO DE PASSOS PARA SIMULAÇÕES NO CONJUNTO NVT COM T FIXADO EM 1000 K E DIFERENTES VALORES DE TDAMP: 0,1 (PRETO), 1 (VERMELHO), 5 (VERDE) E 10 (AZUL). ESTE GRÁFICO PERMITE COMPARAR A EFICÁCIA DE CADA VALOR DE TDAMP NO AMORTECIMENTO DAS TEMPERATURAS EM TORNO DO VALOR DE 1000 K	47
FIGURA 15: CURVA DA MÉDIA DOS DESLOCAMENTOS DOS ÁTOMOS DO (10,10) SWCNT EM RELAÇÃO AOS <i>FRAMES</i> DA SIMULAÇÃO PARA A TEMPERATURA DE 300 K	49
FIGURA 16: CURVA DA MÉDIA DOS DESLOCAMENTOS DOS ÁTOMOS DO (10,10) SWCNT EM RELAÇÃO AOS <i>FRAMES</i> DA SIMULAÇÃO PARA A TEMPERATURA DE 1000 K	49
FIGURA 17: ESTRUTURA (10,10) SWCNT DE COMPRIMENTO LZ00 APÓS RELAXAMENTO A 0 K	52
FIGURA 18: ENERGIA POTENCIAL MÉDIA VS. <i>LZ</i> PARA A TEMPERATURA DE 50 K DO (10,10) SWCNT. OS PARÂMETROS DE AJUSTES DOS PONTOS (QUADRADOS) POR UMA PARÁBOLA (LINHA VERMELHA) SÃO: $A = 3,94747$, $B = - 803,6721$ E $C = 28484,79959$. O VALOR DE <i>LZ</i> CORRESPONDENTE À MENOR ENERGIA É 101,7958 Å	55
FIGURA 19: ENERGIA POTENCIAL MÉDIA VS. <i>LZ</i> PARA A TEMPERATURA DE 300 K DO (10,10) SWCNT. OS PARÂMETROS DE AJUSTES DOS PONTOS (QUADRADOS) POR UMA PARÁBOLA (LINHA VERMELHA) SÃO: $A = 4,23595$, $B = - 862,0866$, E $C = 31494,41054$. O VALOR DE <i>LZ</i> CORRESPONDENTE À MENOR ENERGIA É: 101,7583 Å	55
FIGURA 20: COMPRIMENTO DE EQUILÍBRIO <i>LZ</i> VS. TEMPERATURA DO SWCNT (10,10). PONTOS SÃO RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES E A CURVA (LINHA VERMELHA) É A FUNÇÃO <i>LZ(T)</i> OBTIDA ATRAVÉS DOS AJUSTES DOS PONTOS POR UMA FUNÇÃO POLINOMIAL DE ORDEM 4.	56

FIGURA 21: COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (CET), $\alpha(T)$, DO COMPRIMENTO DO (10,10) SWCNT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	57
FIGURA 22: MÉDIA DOS RAIOS (\bar{r}) DOS ÚLTIMOS $2,5 \times 10^2$ FRAMES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO (10,10) SWCNT. PONTOS VERDES SÃO DADOS OBTIDOS EM CADA SIMULAÇÃO E A CURVA VERMELHA REPRESENTA A FUNÇÃO DE EQUILÍBRIO $R(T)$ OBTIDA ATRAVÉS DOS AJUSTES DOS PONTOS POR UMA FUNÇÃO POLINOMIAL DE ORDEM 4	59
FIGURA 23: COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (CET) DO RAIOS DO (10,10) SWCNT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	61
FIGURA 24: COMPRIMENTO DE EQUILÍBRIO LZ VS. TEMPERATURA DO (5,5)@(10,10) DWCNT. PONTOS SÃO RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES E A CURVA (LINHA VERMELHA) É A FUNÇÃO $LZ(T)$ OBTIDA ATRAVÉS DOS AJUSTES DOS PONTOS POR UMA FUNÇÃO POLINOMIAL DE ORDEM 4	62
FIGURA 25: COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (CET), $\alpha(T)$, DO COMPRIMENTO DO (5,5)@(10,10) DWCNT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	63
FIGURA 26: MÉDIA DOS RAIOS (\bar{r}) DOS ÚLTIMOS $2,5 \times 10^2$ FRAMES DAS SIMULAÇÕES DO (5,5)@(10,10) DWCNT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. PONTOS SÃO RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES E A CURVA (LINHA VERMELHA) REPRESENTA A FUNÇÃO DE EQUILÍBRIO $R(T)$ OBTIDA ATRAVÉS DOS AJUSTES DOS PONTOS POR UMA FUNÇÃO POLINOMIAL DE ORDEM 4	64
FIGURA 27: COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (CET) DO RAIOS DO (5,5)@(10,10) DWCNT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	65
FIGURA 28: COMPRIMENTO DE EQUILÍBRIO LZ VS. TEMPERATURA DO (5,5)@(10,10) DWCNT COM 2 AIS. PONTOS SÃO RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES E A CURVA (LINHA VERMELHA) É A FUNÇÃO $LZ(T)$ OBTIDA ATRAVÉS DOS AJUSTES DOS PONTOS POR UMA FUNÇÃO POLINOMIAL DE ORDEM 4	67

FIGURA 29: COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (CET), $\alpha(T)$, DO COMPRIMENTO DO (5,5)@(10,10) DWCNT COM 2 AIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	67
FIGURA 30: MÉDIA DOS RAIOS (\bar{r}) DOS ÚLTIMOS $2,5 \times 10^2$ FRAMES DAS SIMULAÇÕES DO (5,5)@(10,10) DWCNT COM 2 AIS, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. PONTOS VERDES SÃO RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES E A CURVA (LINHA VERMELHA) REPRESENTA FUNÇÃO DE EQUILÍBRIO $R(T)$ OBTIDA ATRAVÉS DOS AJUSTES DOS PONTOS POR UMA FUNÇÃO POLINOMIAL DE ORDEM 4	69
FIGURA 31: COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (CET) DO RAIOS DO (5,5)@(10,10) DWCNT COM 2 AIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	69
FIGURA 32: COMPRIMENTO DE EQUILÍBRIO LZ VS. TEMPERATURA DO (5,5)@(10,10) DWCNT COM 25 SP ³ . PONTOS SÃO RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES E A CURVA (LINHA VERMELHA) É A FUNÇÃO $LZ(T)$ OBTIDA ATRAVÉS DOS AJUSTES DOS PONTOS POR UMA FUNÇÃO POLINOMIAL DE ORDEM 4	71
FIGURA 33: GRÁFICO DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (CET), $\alpha(T)$, DO COMPRIMENTO DO (5,5)@(10,10) DWCNT COM 25 SP ³ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	71
FIGURA 34: MÉDIA DOS RAIOS (\bar{r}) DOS ÚLTIMOS $2,5 \times 10^2$ FRAMES DAS SIMULAÇÕES DO (5,5)@(10,10) DWCNT COM 25 SP ³ , EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. PONTOS SÃO RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES E A CURVA (LINHA VERMELHA) REPRESENTA A FUNÇÃO DE EQUILÍBRIO $R(T)$ OBTIDA ATRAVÉS DOS AJUSTES DOS PONTOS POR UMA FUNÇÃO POLINOMIAL DE ORDEM 4	73
FIGURA 35: COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (CET) DO RAIOS DO (5,5)@(10,10) DWCNT COM 25 SP ³ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	73
FIGURA 36: COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (CET) DO COMPRIMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DOS 3 (TRÊS) DWCNTS, (5,5)@(10,10) SEM DEFEITOS (LINHA VIOLETA), O (5,5)@(10,10) COM 2 AIS (LINHA LARANJA), E O (5,5)@(10,10) COM 25 SP ³ (LINHA AZUL)	78

FIGURA 37: COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (CET) DO RAIOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DOS 3 (TRÊS) DWCNTS, (5,5)@(10,10) SEM DEFEITOS, O (5,5)@(10,10) COM 2 AIS, E O (5,5)@(10,10) COM 25 SP³..... 78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: VALORES DE <i>LZ</i> DE EQUILÍBRIO E DAS RESPECTIVAS TEMPERATURAS DO (10,10) SWCNT	56
TABELA 2: VALORES DA MÉDIA DOS RAIOS PARA CADA VALOR RESPECTIVO DE TEMPERATURA DAS SIMULAÇÕES DO (10,10) SWCNT.....	60
TABELA 3: VALORES DE <i>LZ</i> DE EQUILÍBRIO E DAS RESPECTIVAS TEMPERATURAS DO (5,5)@(10,10) DWCNT	62
TABELA 4: VALORES DA MÉDIA DOS RAIOS PARA CADA VALOR RESPECTIVO DE TEMPERATURA DAS SIMULAÇÕES DO (5,5)@(10,10) DWCNT.....	64
TABELA 5: VALORES DE <i>LZ</i> DE EQUILÍBRIO E DAS RESPECTIVAS TEMPERATURAS DO (5,5)@(10,10) DWCNT COM 2 AIs.....	66
TABELA 6: VALORES DA MÉDIA DOS RAIOS PARA CADA VALOR RESPECTIVO DE TEMPERATURA DAS SIMULAÇÕES DO (5,5)@(10,10) DWCNT COM 2 AIs.....	68
TABELA 7: VALORES DE <i>LZ</i> DE EQUILÍBRIO E DAS RESPECTIVAS TEMPERATURAS DO (5,5)@(10,10) DWCNT COM 25 SP³	70
TABELA 8: VALORES DA MÉDIA DOS RAIOS PARA CADA VALOR RESPECTIVO DE TEMPERATURA DAS SIMULAÇÕES (5,5)@(10,10) DWCNT COM 25 SP³.....	72
TABELA 9: VALORES DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA (CET) DO COMPRIMENTO E DO RAIOS, DO DWCNT COM DIFERENTES VALORES DE DEFEITOS PARA T =300 K.....	74

Sumário

1 INTRODUÇÃO	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 Estrutura e geometria dos nanotubos de carbono	22
2.1.1 Vetor Quiral \vec{C}_h	23
2.1.2 Vetor Translacional \vec{T}	27
3 METODOLOGIA	29
3.1 Descrição dos nanotubos de carbono	29
3.2 Descrição dos métodos teóricos e computacionais.....	30
3.2.1 Coeficiente de expansão térmica.....	34
3.2.2 Método de dinâmica molecular	36
3.2.3 Condições de contorno periódicas	37
3.2.4 Método de Verlet.....	38
3.2.5 Potencial AIREBO	39
3.2.6 Conjuntos termodinâmicos.....	39
3.2.7 Termostato.....	41
3.3 Testes do parâmetro de amortecimento da temperatura	42
3.3.1 Resultados das simulações do parâmetro Tdamp.....	43
3.4 Protocolo de simulações	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 Coeficiente de expansão térmica (CET) do comprimento do (10,10) SWCNT	53
4.2 Coeficiente de expansão térmica do raio do (10,10) SWCNT	58
4.3 Coeficiente de expansão térmica do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT sem defeitos.....	61
4.4 Coeficiente de expansão térmica do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT sem defeitos.....	64
4.5 Coeficiente de expansão térmica do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 (dois) defeitos AIs.....	66
4.6 Coeficiente de expansão térmica do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 (dois) defeitos AIs.....	68

4.7 Coeficiente de expansão térmica do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 (vinte e cinco) defeitos sp^3	70
4.8 Coeficiente de expansão térmica do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 (vinte e cinco) defeitos sp^3	72
4.9 Comparações dos resultados do CET do comprimento e do raio dos (5,5)@(10,10) DWCNTs	74
5 CONCLUSÕES.....	75
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
7 REFERÊNCIAS E BIBLIOGRAFIA	83

1 INTRODUÇÃO

O desejo de realizar descobertas é o combustível que move a Ciência. Na área de Ciência de Materiais, seja através da construção de novas estruturas, da síntese de novos materiais ou do descobrimento de novos processos de produção de materiais conhecidos, o cientista busca inovações que promovam o desenvolvimento da sociedade.

Como “tamanho não é documento”, nas últimas décadas, a fatia das descobertas e inovações envolvendo estruturas em escala nanoscópica cresceu enormemente. Uma forma de verificar isso é acompanhar o número crescente de publicações científicas contendo palavras-chaves como “nanoscience”, “nanomaterials”, ou “nanostructures” (Figura 1). O interesse pela nanociência ocorre em áreas do conhecimento tão diversas como Medicina, Química, Ciência da Computação, Física, Eletrônica, Engenharias, etc.

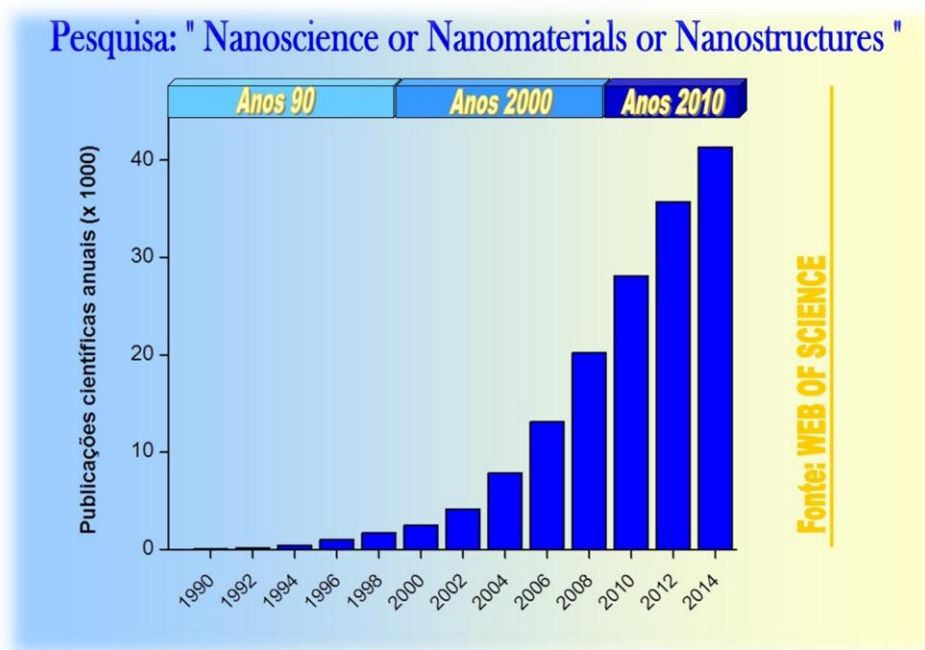


Figura 1: Gráfico de publicações científicas contendo a palavra-chave “nanoscience or nanomaterials or nanostructures”. Fonte: (WEB OF SCIENCE). Data da aquisição dos dados: 23/10/2014.

Nesse contexto se insere o presente projeto de pesquisa. O material que será estudado aqui é um velho conhecido da Nanociência: *nanotubo de carbono* (CNT) (IIJIMA, 1991) (Figura 2). Basicamente, sua estrutura é formada por uma rede hexagonal planar de átomos de carbono enrolada em forma de “tubo” (SAITO *et al.*, 1998). Essa estrutura hexagonal planar de átomos de carbono é conhecida como grafeno (NOVOSELOV *et al.*, 2004, 2005; REBECCA; KARL, 2013) (Figura 3).

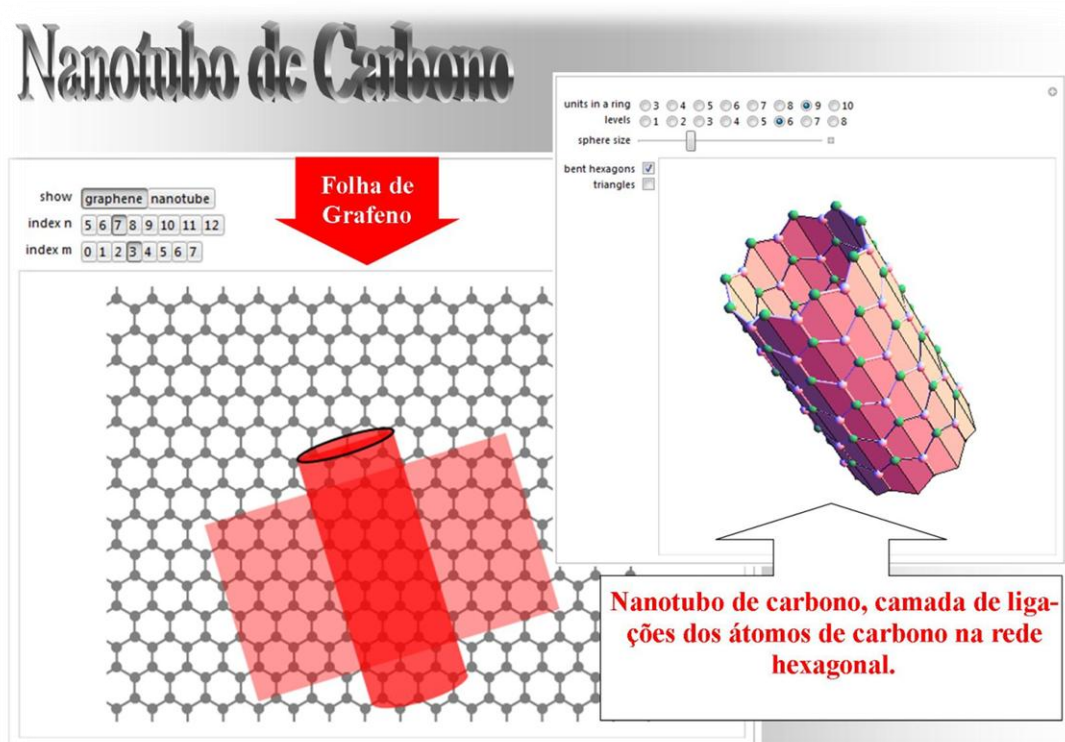


Figura 2: Nanotubo de carbono, folha de grafeno, ligações dos átomos de carbono na rede hexagonal.

O grafeno foi descoberto por Geim e Novoselov em 2004, cujo trabalho lhes rendeu o Premio Nobel em 2010. As propriedades físicas dos elétrons e orbitais oriundos da hibridização sp^2 dos átomos de carbono que formam a rede hexagonal planar do grafeno, são

à base das suas excelentes propriedades físicas como flexibilidade, rigidez, extrema resistência à ruptura, e altas condutividades térmica e elétrica (NOVOSELOV *et al.*, 2004).

A ERA DO GRAFENO

Na mira de acadêmicos e industriais, este material promete uma transmissão e ductibilidade que deixará para trás o silício como matéria prima da indústria da informática.

ALGUMAS APLICAÇÕES

Telas de toque flexíveis—
Substituição do Silício, os processadores seriam 10 vezes mais velozes, leves e eficientes .
Aviões e naves espaciais mais leves e resistentes.

CARACTERÍSTICAS

Super condutor de eletricidade e calor.
Resistência e dureza superior ao aço.
Flexibilidade mecânica
Silício: 1%; Grafeno: 10%

Transparência
97,3%

Fina camada bidimensional da espessura de um átomo (0,1 nm). Camada de carbono em uma rede cristalina de forma hexagonais



Figura 3: Possíveis aplicações do grafeno (Figura adaptada “La era del grafeno”; BISSO, 2012).

Assim, por também ser formado de átomos de carbono com hibridização sp^2 , os nanotubos de carbono também apresentam propriedades físicas tão excelentes quanto à do grafeno. Há, porém, uma diferença significativa entre o grafeno e os nanotubos de carbono: enquanto o primeiro não possui “gap” de energia entre a banda de valência e a banda de condução, alguns nanotubos de carbono podem ter um “gap” de energia e possuírem propriedades semicondutoras, dependendo da sua quiralidade (SAITO *et al.*, 1998).

As propriedades físicas especiais dos nanotubos de carbono têm inspirado pesquisadores e cientistas em inúmeras aplicações tecnológicas. Hoje em dia, já é possível

desenvolver produtos macroscópicos formados ou que contém nanotubos de carbono. Exemplos são raquetes de tênis, tacos de beisebol, quadros de bicicletas, pás de turbinas eólicas leves e, até mesmo, cascos de barcos feitos de materiais compósitos usando composto de fibra de carbono com resina reforçada por nanotubos de carbono. Malhas de fios de nanotubos de carbono são tão ou mais resistentes e leves que a malha equivalente feita de Kevlar, um material forte e resistente registrado pela DuPont que, dentre seus produtos comercializados, estão os coletes à prova de balas, cintos de segurança, e outros materiais usados em construções aeronáuticas (DE VOLDER *et al.*, 2013).

Os nanotubos de carbono também tem sido considerados em aplicações de interesse para a área de meio ambiente. Exemplos são a incorporação de nanotubos de carbono em tintas e revestimentos anticorrosão para metais, importante em aplicações náuticas, em baterias de íon de lítio para computadores portáteis e telefones celulares, o que permite aumento da capacidade de ciclo de vida das baterias, e na forma de malhas de nanotubos de carbono em filtros portáteis para a purificação de água contaminada, etc. (DE VOLDER *et al.*, 2013).

Um destaque especial é feito aqui para uma aplicação inovadora de um material formado por nanotubos de carbono. O grupo liderado pelo Dr. Ray Baughman, diretor do Alan G. MacDiarmid NanoTech Institute da Universidade do Texas em Dallas, desenvolveu um tipo de fio de nanotubos de carbono que é capaz de produzir torção e tração a partir de determinados estímulos externos. Tais fios podem ser utilizados como *músculos artificiais* de torção ou contração, e tem aplicações como sensores que exercem forças mecânicas perante estímulos como variação de temperatura ou a presença de certos gases (LIMA *et al.*, 2012).

Diante deste cenário promissor, este trabalho tem como objetivo estudar a contração térmica de nanotubos de carbono de duas camadas com e sem defeitos. Uma motivação para o estudo desta propriedade física decorre da ausência na literatura, de estudos

sistemáticos das razões que levam os fios de nanotubos de carbono a se contraírem com a temperatura. A escolha por nanotubos de duas camadas se dá em função do fato de existirem poucos trabalhos na literatura sobre a expansão térmica de nanotubos multicamadas (ALAMUSI *et al.*, 2012), e do fato de não existirem estudos dessa propriedade em nanotubos com defeitos que interligam as camadas.

Assim, com objetivo de descobrir como a expansão térmica dos nanotubos de carbono de duas camadas depende tanto de parâmetros estruturais do sistema (como a quiralidade dos tubos) quanto das concentrações de defeitos, cálculos dos coeficientes de expansão térmica de três tipos de nanotubos de carbono serão realizados utilizando-se métodos de simulações computacionais atomísticas de dinâmica molecular. Aqui, após validar os métodos e protocolos computacionais empregados por nós para calcular o coeficiente de expansão térmica dos nanotubos, apresentamos resultados iniciais para três nanotubos (5,5)@(10,10): um tubo sem defeito, um com 2 (dois) átomos de carbono intersticiais, e um com 25 (vinte e cinco) ligações químicas entre as camadas do nanotubo. Estes resultados serão discutidos em comparação com informações presentes na literatura.

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira. O Capítulo 2 irá descrever a geometria dos nanotubos de carbono. O Capítulo 3 contém a descrição dos métodos teóricos e computacionais utilizados e as estruturas de nanotubos sem e com defeitos consideradas neste estudo. No Capítulo 4, iremos apresentar os resultados deste trabalho. No Capítulo 5, apresentamos as conclusões, e no Capítulo 6 as perspectivas para a continuidade da pesquisa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Estrutura e geometria dos nanotubos de carbono

A renomada especialista nas propriedades físicas do carbono, professora do MIT (Massachusetts Institute of Technology), Mildred Dresselhaus, em entrevista realizada no Beckman Center da Academia Nacional de Ciência e Engenharia em Irvine, Califórnia, ao professor Paul S. Weiss do Departamento de Química e Bioquímica da UCLA (Universidade da Califórnia em Lós Angeles), destacou as características especiais do carbono que além de ter excelentes propriedades físicas, é um material estável, forma a base química de todos os seres vivos, sendo encontrado, até mesmo, em fragmentos que chegam de fora da atmosfera terrestre (WEISS; DRESSELHAUS, 2009).

Para o melhor entendimento do comportamento dos nanotubos de carbono, bem como sua nomenclatura, conforme destaca DRESSELHAUS *et al.* (2001), é importante conhecer a forma das estruturas dos nanotubos de carbono, suas características geométricas, os diâmetros e as orientações dos hexágonos em relação ao eixo de simetria.

Deste modo, vamos apresentar as definições fundamentais da estrutura e geometria dos nanotubos de carbono.

Constituído de uma rede hexagonal planar de átomos de carbono, similar a da folha de grafeno, mas disposta em forma cilíndrica, os nanotubos são classificados como quirais ou aquirais, de acordo com a definição de dois vetores principais, o vetor quiral (*chiral vector*) \vec{C}_h , e o vetor translacional, \vec{T} . Esses vetores permitem calcular o diâmetro e o ângulo quiral dos nanotubos de carbono (DRESSELHAUS *et al.*, 2001).

A seguir, serão apresentados detalhadamente os itens citados acima, de acordo com a descrição contida no livro “Carbon Nanotubes” de DRESSELHAUS *et al.*, 2001.

2.1.1 Vetor Quiral \vec{C}_h

O vetor quiral \vec{C}_h define a extensão da circunferência de um nanotubo de carbono. Ele é formado por um segmento de reta na rede hexagonal planar, cuja origem e extremidade estão centrados em um átomo de carbono (Figura 4). Ele é definido, de modo simples, a partir da combinação linear dos vetores da rede hexagonal, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 :

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

onde n e m são dois números inteiros que servirão de índices que determinam a quiralidade do nanotubo.

Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 possuem o mesmo módulo (comprimento) que corresponde à diagonal menor do hexágono na rede hexagonal planar de átomos de carbono. Como o ângulo entre a direção da ligação dos átomos de carbono (lado do hexágono) e a diagonal menor é de 30° , então a distância da diagonal menor do hexágono (a) (Figura 5) terá a seguinte expressão:

$$\cos 30 = \frac{\text{diagonal menor hex gono } (a)}{\text{lado do h xagono } (dcc)}, \text{ assim, } a = \sqrt{3}.dcc; \quad (2.2)$$

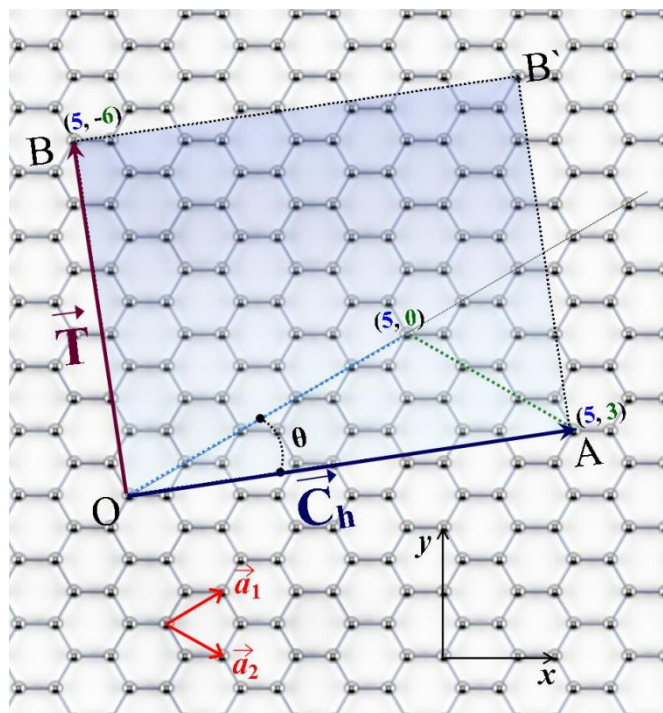


Figura 4: Estrutura hexagonal planar correspondente ao nanotubo quiral (5, 3), onde são destacados os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , o vetor $\vec{C}_h = 5\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$ de segmento \overline{OA} , o vetor $\vec{T} = 5\vec{a}_1 - 6\vec{a}_2$ de segmento \overline{OB} perpendicular ao vetor \vec{C}_h , a célula unitária \overline{OAB} formada pelos vetores \vec{T} e \vec{C}_h e o ângulo quiral θ .

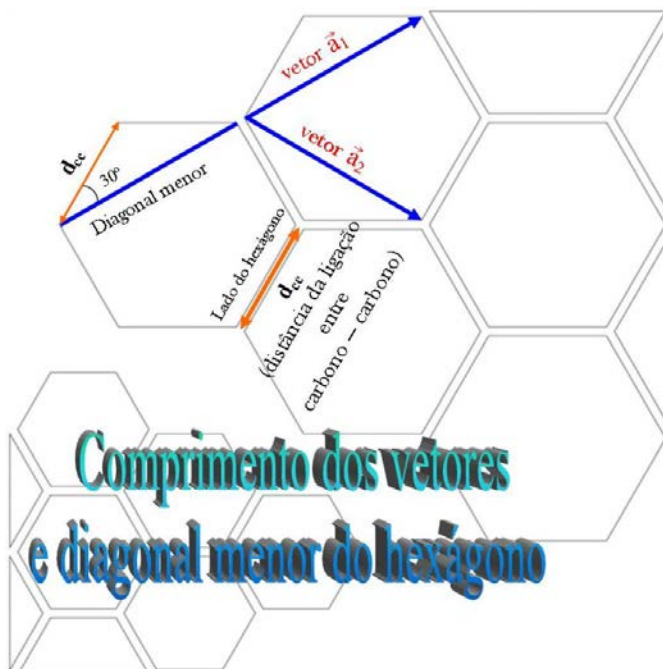


Figura 5: Vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 correspondentes à diagonal menor do hexágono. Lado do hexágono $d_{cc} \cong 1,44 \text{ \AA}$ (comprimento da distância entre as ligações de carbono – carbono). Ângulo de 30° entre a diagonal menor do hexágono e d_{cc} .

Sabendo que a distância das ligações dos átomos de carbono (d_{cc}) é de aproximadamente 1,44 Å, a diagonal menor dos hexágonos define o parâmetro da rede e, por conseguinte, os módulos dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 que serão iguais a $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} d_{cc} \cong 2,42$ Å.

O comprimento da circunferência do nanotubo é dado pelo comprimento do vetor \vec{C}_h através da seguinte expressão:

$$|\vec{C}_h| = a \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}; \quad (2.3)$$

O diâmetro (d_t) do nanotubo se relaciona com o comprimento da sua circunferência através da expressão:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}; \quad (2.4)$$

Existe um ângulo, θ , formado entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 , que permite observar como os átomos de carbono estão dispostos na rede hexagonal planar. Dessa maneira fica possível visualizar a assimetria (*quiralidade*) ou simetria (*aquiral*) entre os anéis hexagonais opostos na superfície do tubo, possibilitando a classificação dos nanotubos como quirais ou aquirais.

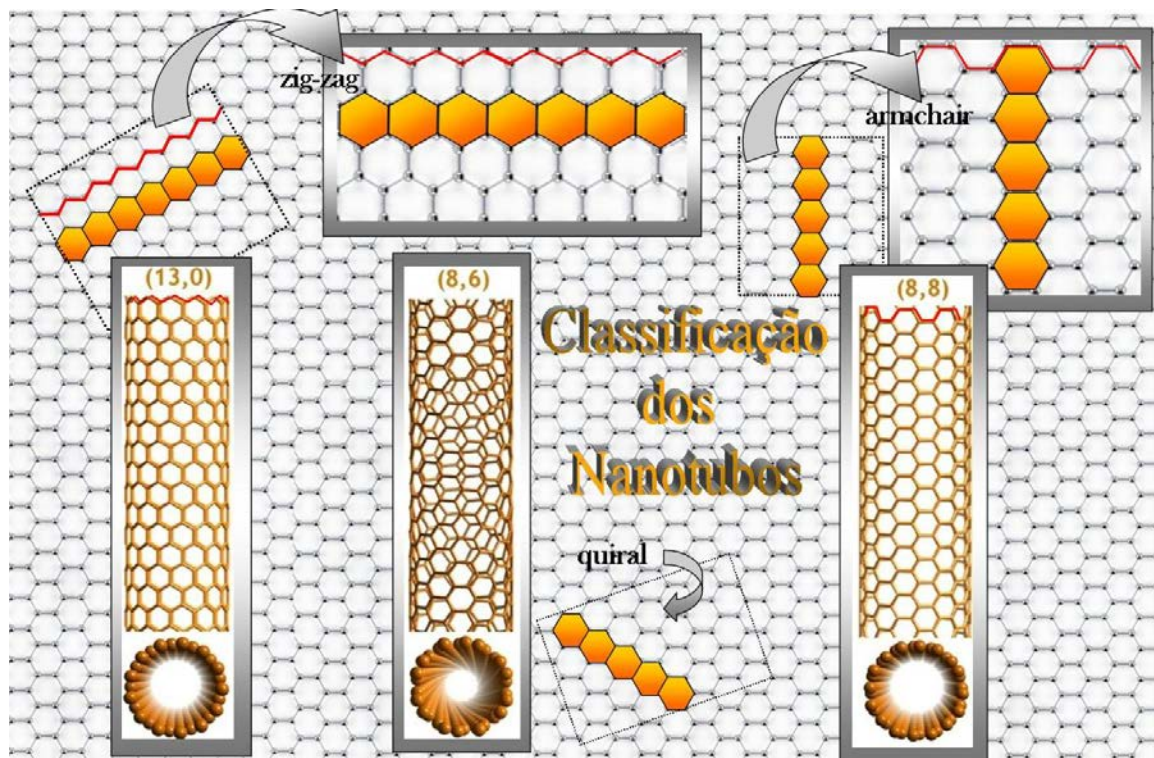


Figura 6: Exemplos de nanotubos de carbono com diferentes quiralidades, as respectivas seções transversais, as seções de folhas de grafeno, e o par de parâmetros (n, m) . Os nanotubos aquirais *zig-zag* $(13,0)$, *armchair* $(8,8)$, e o nanotubo quiral $(8,6)$.

Os nanotubos aquirais, que apresentam simetria entre os anéis hexagonais opostos no tubo, são classificados como *zig-zag* (“zigue-zague”) ou *armchair* (“braço de cadeira”). Seus parâmetros terão a notação de $m = 0$ para o nanotubo *zig-zag*, e $m = n$ para o nanotubo *armchair*, a notação para o nanotubo aquiral será correspondente a $0 < |m| < n$. Exemplos são mostrados na Figura 6.

O ângulo quiral, θ , é, então, definido em termos do produto escalar entre os vetores: $\vec{c}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{c}_h| \cdot |\vec{a}_1| \cos(\theta)$, ou seja:

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

O ângulo quiral θ nos nanotubos aquirais zigzag e armchair correspondem a $\theta = 0$ e $\theta = 30^\circ$, respectivamente.

2.1.2 Vetor Translacional \vec{T}

O vetor translacional \vec{T} é definido pelo menor vetor da rede hexagonal planar perpendicular ao vetor \vec{C}_h , paralelo ao eixo do tubo. Está localizado tanto na origem como na extremidade do vetor \vec{C}_h . Analisando esses vetores pela simetria cilíndrica do tubo, o vetor \vec{T} representará a altura e o vetor \vec{C}_h a circunferência, definindo assim a célula unitária do nanotubo.

O vetor translacional é expresso por:

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

Os parâmetros do vetor \vec{T} são os pares de números inteiros t_1 e t_2 , e em conformidade com o vetor \vec{C}_h , os vetores da célula unitária do nanotubo são escritos em termos de \vec{a}_1 e \vec{a}_2 .

A ortogonalidade entre esses dois vetores, $(\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0)$, e o fato do vetor \vec{T} se estender da origem do vetor \vec{C}_h até o primeiro ponto da célula unitária da rede hexagonal do nanotubo, permite definir os índices t_1 e t_2 através da relação entre os pares de números

inteiros n e m , e da quantificação do maior divisor comum (mdc) desses parâmetros. Para t_1 e t_2 se obtém as seguintes expressões:

$$t_1 = \frac{2m+n}{dR}; t_2 = -\frac{2m+n}{dR}; \quad dR = \begin{cases} d \text{ se } (n-m) \text{ n o múltiplo de } 3d, \\ 3d \text{ se } (n-m) \text{ múltiplo de } 3d. \end{cases}; \quad (2.7)$$

Observe que dR será o mdc (máximo divisor comum) de $(2m+n)$ e $(2n+m)$.

O módulo do vetor \vec{T} irá definir comprimento deste vetor, de maneira que:

$$|\vec{T}| = \sqrt{3} \frac{|\vec{x}|}{dR} = \frac{a\sqrt{3} \sqrt{n^2+nm+m^2}}{dR}; \quad (2.8)$$

O número (N) de hexágonos presentes na célula unitária é representado pela relação entre a área desta célula unitária e a área de um hexágono, que é definido pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 :

$$N = \frac{|\vec{T} \times \vec{x}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2+nm+m^2)}{dR} = \frac{2|\vec{x}|^2}{a^2 dR}; \quad (2.9)$$

Os nanotubos de carbono estudados nesta dissertação são classificados como aquirais de duas camadas, isto é, um inserido dentro do outro, e serão apresentados no próximo Capítulo.

3 METODOLOGIA

3.1 Descrição dos nanotubos de carbono

O objetivo desta dissertação é o estudo do coeficiente de expansão térmica do comprimento ao longo do eixo e do raio de quatro nanotubos de carbono: um nanotubo $(0, 0)$ de uma camada (SWCNT “Single Walled CNT”), e três nanotubos de duas camadas (DWCNTs “Double Walled CNTs”) $(5,5)@(10,10)$, estes sem e com defeitos.

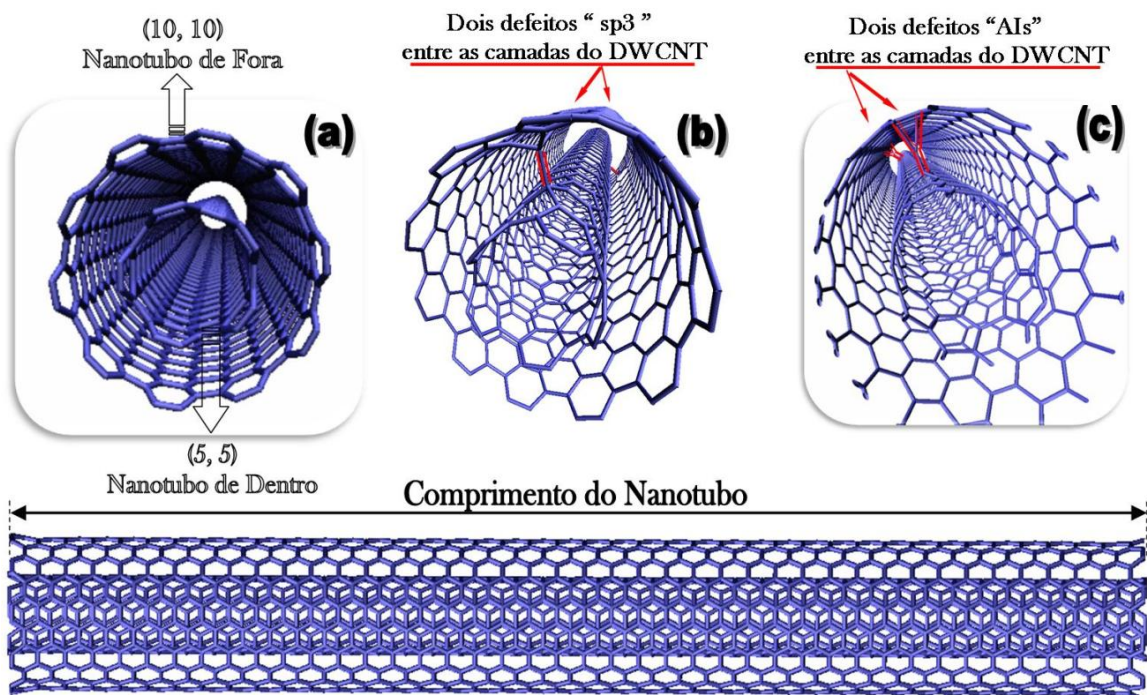


Figura 7: Representação de três tipos de nanotubos de carbono de duas camadas (DWCNTs) armchair $(5,5)@(10,10)$ de comprimento aproximado de 100 Å: (a) sem defeitos com 2520 átomos; (b) com 2520 átomos e dois defeitos do tipo sp^3 ; (c) com 2522 átomos e dois defeitos do tipo carbonos intersticiais entre as duas camadas. Em vermelho, em (b) e (c), destacamos as ligações químicas formadas pelos átomos de carbono entre as camadas e o átomo de carbono intersticial, respectivamente.

As estruturas com defeitos estudadas nesta dissertação são o (5,5)@(10,10) com dois átomos de carbono intersticiais e o (5,5)@(10,10) com vinte e cinco defeitos de ligações do tipo sp^3 entre as camadas do nanotubo.

Conforme FONSECA *et al.* (2010) e citações feitas nesse artigo, dois tipos de defeitos dos DWCNTs podem ocorrer. Um tipo de defeito é a ligação direta entre dois átomos de duas camadas diferentes do nanotubo, formando ligações químicas do tipo sp^3 . O outro tipo de defeito acontece através da inserção de um átomo entre as camadas. Em ambos os casos, as ligações químicas dos defeitos são do tipo sp^3 , porém vamos chamar de “ sp^3 ” o primeiro tipo de defeito e de “átomos intersticiais”, ou “AI”, o segundo tipo. Embora este trabalho apresente apenas um exemplo de um DWCNT com duas unidades de defeitos do tipo AI, e um exemplo do DWCNT com vinte e cinco unidades de defeitos do tipo sp^3 , o objetivo do presente projeto é estudar o coeficiente de expansão térmica de vários DWCNTs com várias quantidades dos dois tipos de defeitos.

3.2 Descrição dos métodos teóricos e computacionais

Conforme destaca SATO, 2009, as técnicas e métodos computacionais são importantes ferramentas para auxiliar na interpretação dos problemas físicos. Entretanto, na linguagem computacional, é preciso escolher com sabedoria os parâmetros, métodos, variáveis e os potenciais que utilizaremos para calcular as propriedades físicas desejadas de um sistema.

Quando isso é observado, as simulações computacionais podem nos auxiliar a realizar novas descobertas ou fazer novas interpretações teóricas de fenômenos e sistemas conhecidos nas áreas da Física e Ciência dos Materiais (RINO; STUART, 2001).

Este trabalho se baseia na utilização de ferramentas de simulações atomísticas de dinâmica molecular para estudar o coeficiente de expansão térmica dos nanotubos de carbono de uma camada (10,10) (SWCNT “Single Walled CNT”), e de duas camadas (DWCNTs – “Double Walled Carbon Nanotubes”) com ou sem defeitos.

Dois Métodos foram testados e realizados nesta dissertação para estes estudos, e somente através do chamado Método 2 se obteve os resultados similares aos da literatura, conforme apresentados no item 3.2.1 desta dissertação.

Nos dois Métodos apresentados nesta dissertação, utilizamos as ferramentas de simulações computacionais atomísticas de dinâmica molecular, configuradas com o potencial AIREBO, o ensemble NVT, o método Verlet e o termostato de Nosé-Hoover, cujos detalhes serão apresentados nas próximas seções.

O Método 1 consiste de simular os tubos sem condições de contorno periódicas (sistema considerado finito), onde as extremidades da estrutura são passivadas com átomos de hidrogênio. Basicamente, a partir das simulações para várias temperaturas entre 0 K e 1000 K, calculamos para cada temperatura as distâncias entre os átomos de carbono das extremidades dos nanotubos (em relação ao eixo z) para definir seu comprimento, e as distâncias ao eixo para determinar o raio (em relação ao eixo x e y).

Para calcular as distâncias entre os átomos das extremidades de cada nanotubo, foi necessário fazer a rotulação destes, e o procedimento de rotulação ocorreu da seguinte maneira: os átomos das extremidades das estruturas foram denominados de C1 (átomos localizados na origem do eixo z) e de C2 (átomos localizados no final do eixo z), uma faixa de átomos C3 (localizados ao lado de C1) e de uma faixa de átomos C4 (localizados ao lado de

C2). Essa rotulação foi feita para auxiliar nos cálculos do comprimento através de uma programa escrito em Fortran para esse fim.

Então o cálculo do coeficiente de expansão térmica neste Método 1 se baseia no cálculo do valor médio das coordenadas z dos átomos C1 e C2, para cada temperatura simulada. Assim, a partir das diferenças entre os valores médios das posições de C1 e C2, esperávamos obter o valor do comprimento de equilíbrio das estruturas para cada temperatura, e com isso determinar o coeficiente de expansão térmica através das variações do comprimento do nanotubo, simulados entre as diversas temperaturas de 0 K a 1000 K.

No entanto, verificou-se que o coeficiente de expansão térmica do comprimento dos nanotubos no Método 1 era positivo, contrariando os resultados apresentados na literatura a serem descritos no item 3.2.1 desta dissertação.

Por essa razão, redefinimos nossos protocolos de simulações, e optamos em realizar outro Método, aqui chamado de Método 2, no qual não é necessário rotular os átomos, mas utilizar as condições de contorno periódicas para as simulações atomísticas de dinâmica molecular. Dessa maneira o comprimento do tubo é, então, definido como sendo o tamanho da caixa de simulação ao longo da direção do seu eixo.

Assim, o Método 2 consiste das simulações dos nanotubos em diferentes temperaturas nos diferentes comprimentos do tubo realizadas através das condições de contorno periódicas, onde as variações da energia potencial do sistema são obtidas de modo a determinar os valores de equilíbrio do comprimento do nanotubo a partir do mínimo de energia. A partir desses valores de equilíbrio, realizamos uma segunda simulação para extrair o valor de equilíbrio do diâmetro dos nanotubos. Com esses valores de comprimento e diâmetro, obtemos os respectivos coeficientes de expansão térmica. Detalhes adicionais sobre esse Método 2 estão na seção 3.4.

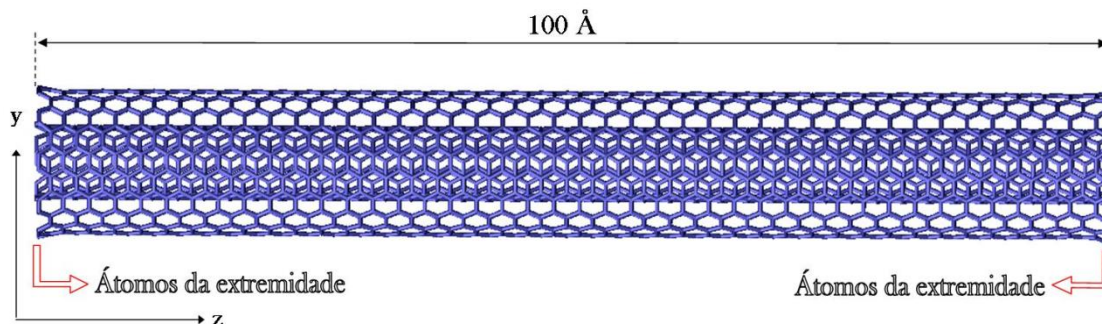


Figura 8: Representação do nanotubo de carbono de duas camadas (5,5)@(10,10) sem defeitos, com comprimento inicial $\cong 100 \text{ \AA}$, utilizado no Método 2 para determinar o comprimento de equilíbrio através das condições de contorno periódicas.

Para desenvolver os métodos de dinâmica molecular e as simulações computacionais, escolhemos para esse trabalho o software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) por ser um software gratuito, produzido e atualizado por especialistas em computação de alto desempenho, e portanto capaz de realizar simulações utilizando várias CPUs. Além disso, o pacote provê diversos tipos de potencial e algoritmos diferentes de termostato e outros, de modo que é possível realizar diversos tipos de estudo somente com o LAMMPS (PLIMPTON, 1995).

Os estudos e os resultados dos dois Métodos realizados nesta dissertação com o nanotubo de uma camada (0, 0) fizeram parte do artigo intitulado “Determination of the thermal expansion coefficient of nanostructured materials using molecular dynamics”, publicado nos anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, realizado na cidade de Florianópolis/SC de 19 a 22 de Outubro de 2014, em parceria com o professor André R. Muniz do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que apresentou o trabalho.

3.2.1 Coeficiente de Expansão Térmica

As propriedades térmicas dos materiais são muito importantes para compreender suas reações quando submetidos à aplicação (ou remoção) de calor. A *capacidade*, a *condutividade* e a *expansão* térmicas são exemplos de propriedades térmicas importantes dos materiais. A *capacidade térmica* é definida pela quantidade de calor, ou de energia térmica, que um determinado material perde ou absorve, ocasionando a mudança de sua temperatura. O transporte de calor através do material é quantificado em termos da sua *condutividade térmica*. O calor empregado em um material causa um aumento no grau de agitação de seus átomos e moléculas. Em consequência, as distâncias interatômicas aumentam, alterando as dimensões do material. A intensidade de tais alterações nas dimensões externas de um material é medida pelo parâmetro conhecido como *coeficiente de expansão térmica* (CET) (ASKELAND *et al.*, 2010), representado nesta dissertação pela variável α .

Com o aumento da temperatura, as propriedades físicas do material como a resistência à tração e o módulo de elasticidade podem ser afetadas, influenciando ainda mais as possíveis mudanças estruturais nas dimensões do material sob excitação térmica (MARIMUTHU, 2005).

MANIWA *et al.* (2001) foram os primeiros a determinarem o coeficiente da expansão térmica dos nanotubos de carbono, através de métodos de microscopia eletrônica e de difração de raios-X (XRD - “X-Ray Diffraction”). Nestes estudos MANIWA *et al.* (2001) observaram que a fuligem de carbono resultante do processo de ablação do grafite a laser, era formada por nanotubos empacotados em feixes que, por sua vez, se organizavam na forma de uma rede triangular. Os autores, então, mediram tanto o CET para o diâmetro do tubo, $(-0,15 \pm 0,20) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, quanto o CET da rede triangular de nanotubos, $(0,75 \pm 0,25) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Embora a barra de erros seja elevada, esses valores fornecem uma medida da ordem de grandeza do CET de nanotubos.

Em termos de estudos teóricos, a literatura apresenta alguns trabalhos sobre o CET de nanotubos de carbono. Utilizando métodos de dinâmica molecular, KWON *et al.* (2004) mostraram as alterações no comprimento e no volume de algumas nanoestruturas de carbono. Nestes estudos os autores observaram que a coeficiente linear de expansão térmica, α , do comprimento do nanotubo de carbono diminui a partir de $T = 0$ K, chegando ao máximo da contração térmica, equivalente a $\alpha \cong -1,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para a $T \cong 400$ K, voltando a aumentar com a temperatura.

De forma similar, ALAMUSI *et al.* (2012), demonstraram, também através dos métodos de dinâmica molecular, valores negativos do CET dos eixos de vários SWCNTs, mostrando que quanto maior o diâmetro do SWCNT, maior será a contração térmica do seu comprimento.

Tais estudos revelaram que o CET do comprimento dos nanotubos de carbono é negativo, ou seja, há contração do comprimento do nanotubo, pelo menos para alguns valores de temperatura (incluindo temperatura ambiente). Esse detalhe é importante pois serve de medida de validade para os nossos cálculos.

O objetivo do presente trabalho de Mestrado é o estudo do coeficiente de expansão térmica dos DWCNTs com ou sem defeitos através do método de simulações de dinâmica molecular. Como condições de contorno periódicas serão empregadas, o comprimento de equilíbrio do nanotubo será obtido através do comprimento de equilíbrio da caixa de simulação, para cada temperatura. O comprimento de equilíbrio será obtido como aquele correspondente ao menor valor da energia potencial do sistema, para um determinado valor de temperatura. O conjunto de valores de equilíbrio do comprimento do tubo permitirá obter o CET do mesmo através da equação:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}, \quad (3.1)$$

onde l é o comprimento do tubo, e T a temperatura absoluta. Se ao invés do comprimento do tubo, tivermos o seu raio, a equação acima fornecerá o coeficiente de expansão térmica do raio do tubo.

3.2.2 Método de Dinâmica Molecular

O método de dinâmica molecular clássica obteve popularidade com o enorme avanço do poder de computação. Este método consiste de simular as trajetórias atômicas de um sistema de N partículas, através da integração numérica das equações de Newton. A aceleração de cada átomo do sistema é obtida dividindo-se a força resultante sobre o mesmo, por sua massa (LI, 2005). Por sua vez, a força é obtida a partir de uma função potencial de interação entre os átomos. A escolha desse potencial é de suma importância para a validade dos resultados de uma simulação.

O potencial que utilizaremos aqui está descrito e justificado na seção 3.2.5. adiante.

As simulações de dinâmica molecular estão sempre atreladas à definição de alguns parâmetros como os conjuntos termodinâmicos, o algoritmo e método de integração, o potencial interatômico adequado (como já mencionado acima), o termostato, a temperatura desejada, etc. (MARIMUTHU, 2005).

3.2.3 Condições de Contorno Periódicas

Quando se deseja estudar, através de simulações computacionais, algumas propriedades de um material em escala macroscópica, é comum fazer uso das condições de contorno periódicas (ou CCP para abreviar).

Como é impossível simular um sistema de tamanho infinito, ou mesmo um sistema macroscópico finito, levando-se em conta todos os seus átomos, usar CCP permite que os átomos das extremidades de um sistema “enxerguem”, como vizinhos, os átomos das extremidades opostas, criando uma situação de continuidade em todas as regiões do material estudado. É como se a estrutura fosse rodeada por infinitas réplicas e imagens periódicas de si mesma, permitindo que cada face interaja com as faces opostas. O tamanho da célula para simulações com CCP depende do tipo de sistema e define o que comumente chamamos de “caixa”. Esta caixa pode ser geometricamente formada por um paralelepípedo caracterizado pelas três direções dimensionais (x, y e z), mas outras formas são também possíveis (LI, 2005).

No nosso caso, o tamanho da caixa é definido ao longo do comprimento do nanotubo. O comprimento do tubo, portanto, será um parâmetro fixo de cada simulação, de modo a permitir obter curvas de energia em função do comprimento e, a partir desta, o comprimento de equilíbrio. Isso será feito para cada temperatura.

3.2.4 Método de Verlet

O algoritmo que expressa o cálculo das trajetórias de partículas em simulações computacionais foi popularizado no estudo de dinâmica molecular pelo francês Loup Verlet em 1967. Esse método numérico tem a capacidade de identificar as posições e o momento das partículas no sistema em uma pequena variação de tempo. O método de Verlet, basicamente, utiliza a equação de movimento de Newton, em que é possível conhecer o estado do sistema através da posição inicial e velocidade das partículas, em determinado instante (MARIMUTHU, 2005).

O algoritmo de Verlet é muito usado por ter sido demonstrado reduzir o nível de erros no cálculo da próxima posição de um corpo, a partir da posição anterior (SATO, 2009). A equação de Verlet é dada pela expressão:

$$x_{n+1} = 2x_n - x_{n-1} + a_n \Delta t^2 \quad (3.2)$$

em que a_n , x_n são, respectivamente, os valores da aceleração e da posição das partículas, e Δt é o intervalo de tempo numérico entre o cálculo de deslocamentos das partículas no espaço.

Assim, nesta dissertação o método de Verlet será utilizado como integrador das equações de movimento de Newton.

3.2.5 Potencial AIREBO

De acordo com BRENNER *et al.* (2002), o potencial REBO (*Reactive Empirical Bond-Order*), potencial empírico reativo baseado na ordem de ligação em uma tradução livre para o português, também conhecido como potencial de “Brenner-Tersoff”, permite descrever a formação, a quebra, e a recombinação das ligações químicas, bem como a rehibridização dos átomos de carbono.

Posteriormente, STUART *et al.* (2000) desenvolveram o potencial chamado AIREBO (*Adaptive Intermolecular REBO*) que consiste do mesmo REBO originalmente desenvolvido por BRENNER *et al.* (2002), adicionado de termos no potencial para simular as forças de van der Waals, e interações de torção.

O potencial AIREBO permitiu, então, contabilizar várias propriedades físicas de sistemas hidrocarbonetos, da energia de formação, até detalhes estruturais de acordo com dados experimentais. Desse modo, utilizaremos este potencial para realizar as simulações de dinâmica molecular neste trabalho.

3.2.6 Conjuntos Termodinâmicos

Por “conjuntos termodinâmicos” estamos nos referindo às certas condições gerais de simulação definidas por algumas variáveis termodinâmicas como o número total de partículas (N), o volume (V), a energia total (E), a temperatura (T), a pressão (P), etc. Algumas dessas variáveis termodinâmicas podem ser mantidas constantes durante uma

simulação atomística, enquanto outras flutuam. Os conjuntos termodinâmicos são importantes porque determinam certas propriedades físicas específicas que podem ser obtidas de cada simulação, e que permitem simular o sistema de modo o mais compatível possível com as condições experimentais. São ditos “conjuntos” pois ao longo da simulação, as posições e velocidades das partículas ocupam um dos vários microestados do sistema associados ao macroestado definido pelas variáveis do “conjunto termodinâmico”. Em outras palavras, na medida em que evolui o tempo, o sistema é mudado continuamente de um microestado para outro, enquanto os macroestados representados pelas variáveis termodinâmicas são mantidos fixos. O conjunto de todos os microestados associados ao mesmo macroestado é chamado de conjunto termodinâmico e é conhecido como *ensemble* (MARIMUTHU, 2005).

Assim, no *ensemble* NVT, por exemplo, são fixos os valores de N , V e T do sistema, enquanto os valores da pressão e energia total flutuam (HÜNENBERGER, 2005).

Neste trabalho, os conjuntos termodinâmicos que usaremos correspondem ao *ensemble* NVT. O número total de partículas, N , do nosso sistema permanecerá fixo, isto é, não simularemos quebras ou deformações tais que o sistema perca ou ganhe átomos. O volume, V , é mantido porque desejamos obter a energia do sistema para um valor fixo do tamanho da caixa. Por fim, a temperatura, T , deve ser mantida fixa porque pretendemos avaliar o tamanho de equilíbrio dos nanotubos para um dado valor de temperatura, para depois podermos calcular o CET dos mesmos.

3.2.7 Termostato

Após definir o conjunto termodinâmico (no caso desta dissertação o *ensemble* NVT) em que pretendemos estudar o coeficiente de expansão térmica dos nanotubos de carbono, através de simulações em diferentes temperaturas específicas, é importante saber como a manutenção da temperatura ocorrerá durante o processo de simulação. Basicamente, este é o objetivo do algoritmo de termostato, que ao ser usado no método de dinâmica molecular, simula a presença de um banho térmico que troca calor com o sistema de modo a levá-lo a alcançar a temperatura desejada. Esses algoritmos são capazes de causar modificações na equação de movimento de Newton de maneira a controlar a taxa de variação das velocidades atômicas internas do sistema (HÜNENBERGER, 2005).

Para garantir a objetividade das simulações, é necessário que o termostato escolhido represente com precisão os níveis de temperatura em termos da variação da velocidade de deslocamento dos átomos, de forma a atingir o equilíbrio térmico no menor intervalo de tempo possível (MARIMUTHU, 2005).

Dessa forma, para a efetivação do método de dinâmica molecular utilizando o conjunto canônico (NVT), é necessário escolher um termostato que controle e ajuste a temperatura, assegurando a adição e remoção de energia do sistema de forma mais próxima possível da situação real. Para isso, nós utilizaremos o termostato de Nosé-Hoover para todas nossas simulações.

De acordo com HOOVER (1985), o termostato conhecido como Nosé-Hoover, que leva o nome de seus autores, permite a manutenção da temperatura do sistema através da adição na equação Hamiltoniana de termos de energia de uma partícula virtual, através da qual é simulado a interação do sistema com um banho térmico à temperatura T .

A equação (3.3) representa a Hamiltoniana H , com um grau de liberdade adicional, s , e as variáveis virtuais introduzidas (coordenadas q_i , momentos p_i , e o tempo t):

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + U(q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s \quad (3.3)$$

em que, para um determinado sistema, N será o número de partículas, com coordenadas generalizadas, q , massas m_i , energia potencial $U(q)$, e momento p_i . Q é uma massa associada à partícula virtual cuja coordenada é s , g representa o número de graus de liberdade do sistema (em geral $g = 3N$), e k é a constante de Boltzmann.

Antes de realizarmos as simulações principais, executamos testes para estabelecer o melhor valor para o parâmetro de amortecimento da temperatura (Tdamp – “Damping Temperature”) usado no algoritmo de integração do LAMMPS. Isso será descrito na próxima seção.

3.3 Testes do parâmetro de amortecimento da temperatura

O parâmetro Tdamp determina a rapidez com que o algoritmo de termostato faz a temperatura desejada para o sistema ser atingida, e é especificado em unidades de passos de simulação. Isso significa que em determinado número de passos da simulação (ou de tempo),

a temperatura será corrigida através dos cálculos da integração das variáveis referentes às velocidades e posições do átomos. O intervalo de tempo de cada passo (NP), nas simulações que iremos realizar, terá 0,5 femtossegundos (fs).

Para as simulações de testes do Tdamp, utilizamos a estrutura (5,5)@(10,10), DWCNT sem defeitos. Esta estrutura será simulada nas temperaturas de 10 K, 100 K, 500 K e 1000 K, durante o tempo de 5×10^5 fs (1×10^6 passos). Escolhemos verificar nos testes, quatro valores para o Tdamp: 0,1 (um décimo), 1 (um), 5 (cinco) e 10 (dez).

Nas simulações, utilizamos o método Verlet, o potencial AIREBO, o ensemble NVT e o termostato de Nosé-Hoover.

3.3.1 Resultados das simulações do parâmetro Tdamp

A seguir, serão apresentados os gráficos dos resultados para as simulações com diferentes valores de Tdamp, através dos quais possamos definir qual dos quatro valores descritos anteriormente será o mais eficiente para realizar as simulações para os estudos do CET.

Para melhor visualização dos efeitos do valor de Tdamp, a Figura 09 mostra as curvas da temperatura em função do tempo de simulação ao longo de todos os passos (1×10^6 passos), e a Figura 10 mostra os resultados apenas para os primeiros 25 mil passos.

Para os quatro valores de Tdamps diferentes, as curvas são similares aos gráficos das Figuras 9 e 10, ou seja, mostram apenas como as temperaturas flutuam para determinado Tdamp, e a margem de erro que estas podem oscilar durante as simulações.

Cada valor de Tdamp difere no tempo necessário para este atingir o valor da temperatura que se pretende simular.

Os gráficos das Figuras 11 a 14 mostram as curvas para os quatro valores de Tdamps testados nas simulações, plotados juntos em relação a um mesmo valor de temperatura. Deste modo é possível observar e indicar qual curva corresponde ao melhor Tdamp, isto é, ao Tdamp que causa as menores flutuações ao longo da simulação.

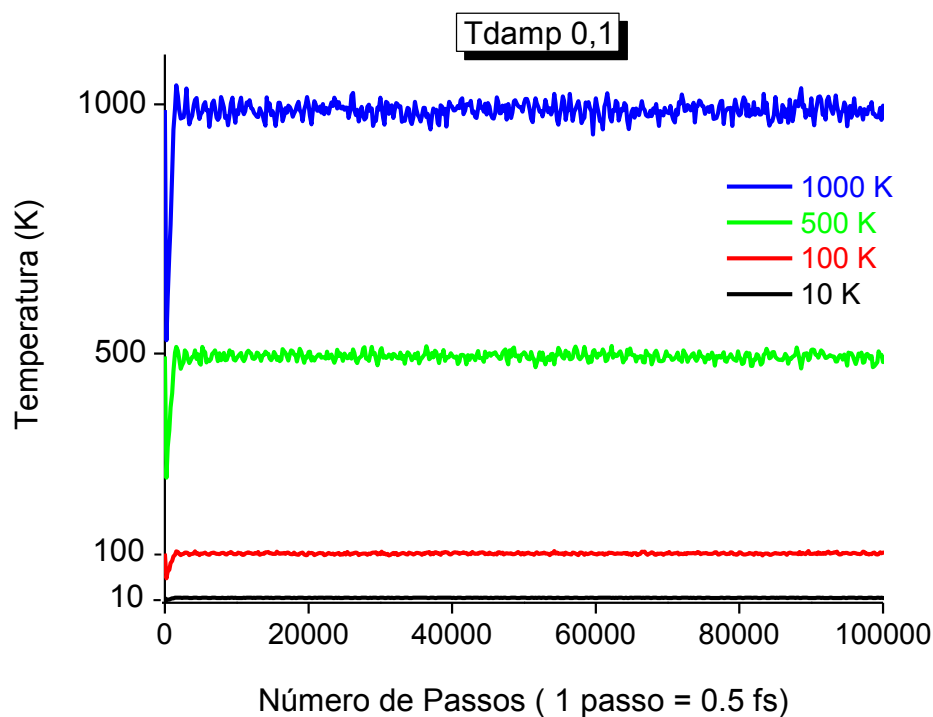


Figura 9: Curvas da temperatura vs. número de passos para simulações de dinâmica molecular, pelo conjunto NVT, do nanotubo (5,5)@(10,10) com Tdamp = 0,1, e 4 valores desejados de temperatura: T = 10K (preto), T = 100K (vermelho), T = 500 K (verde) e T = 1000 K (azul).

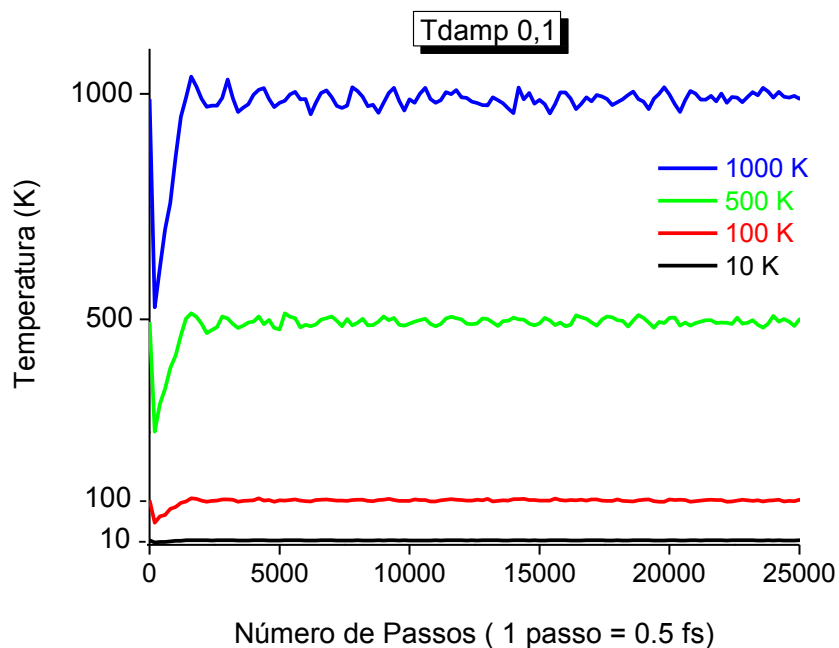


Figura 10: Curvas da temperatura vs. número de passos, para os primeiros 25 mil passos, para simulações de dinâmica molecular, pelo conjunto NVT, do nanotubo (5,5)@(10,10) com $T_{damp} = 0,1$, e 4 valores desejados de temperatura: $T = 10$ K (preto), $T = 100$ K (vermelho), $T = 500$ K (verde) e $T = 1000$ K (azul).

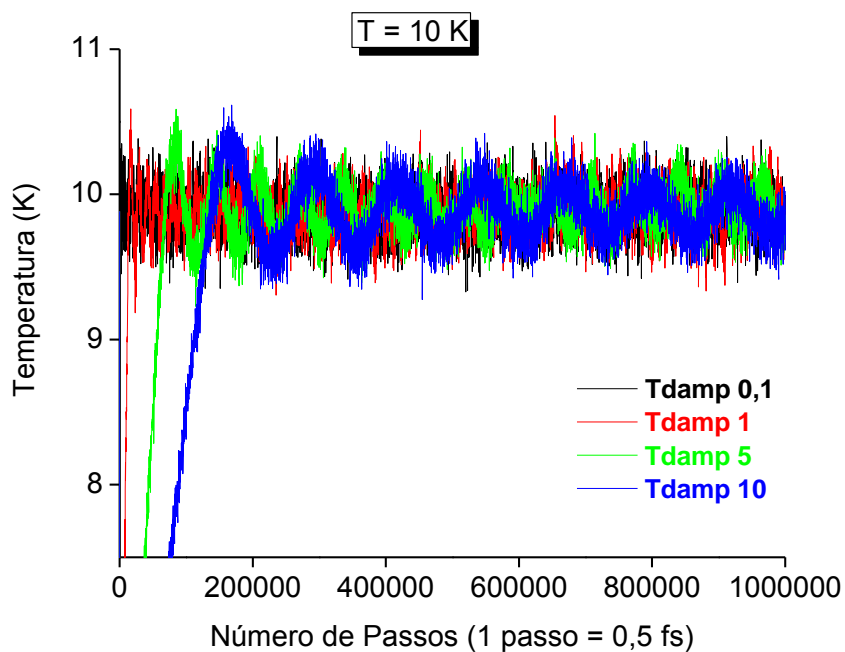


Figura 11: Curvas da temperatura vs. número de passos para simulações no conjunto NVT com T fixado em 10 K e diferentes valores de T_{damp} : 0,1 (preto), 1 (vermelho), 5 (verde) e 10 (azul). Este gráfico permite comparar a eficácia de cada valor de T_{damp} no amortecimento das temperaturas em torno do valor de 10 K.

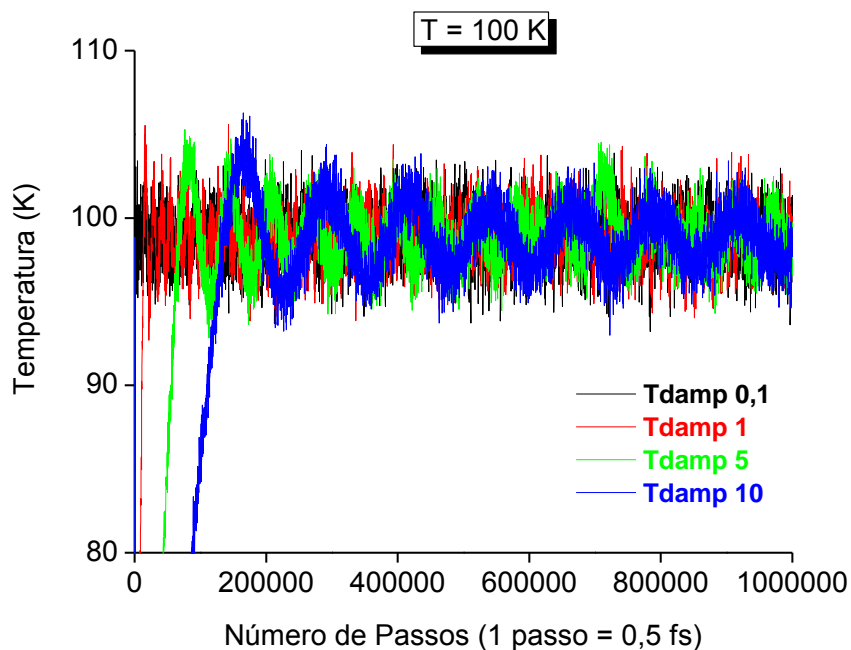


Figura 12: Curvas da temperatura vs. número de passos para simulações no conjunto NVT com T fixado em 100K e diferentes valores de Tdamp: 0,1 (preto), 1 (vermelho), 5 (verde) e 10 (azul). Este gráfico permite comparar a eficácia de cada valor de Tdamp no amortecimento das temperaturas em torno do valor de 100 K.

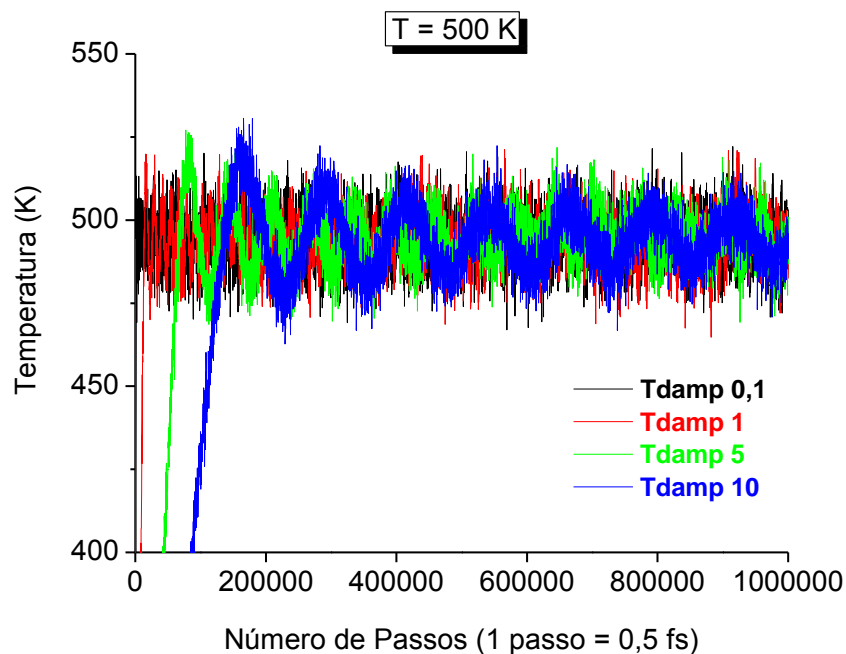


Figura 13: Curvas da temperatura vs. número de passos para simulações no conjunto NVT com T fixado em 500K e diferentes valores de Tdamp: 0,1 (preto), 1 (vermelho), 5 (verde) e 10 (azul). Este gráfico permite comparar a eficácia de cada valor de Tdamp no amortecimento das temperaturas em torno do valor de 500 K.

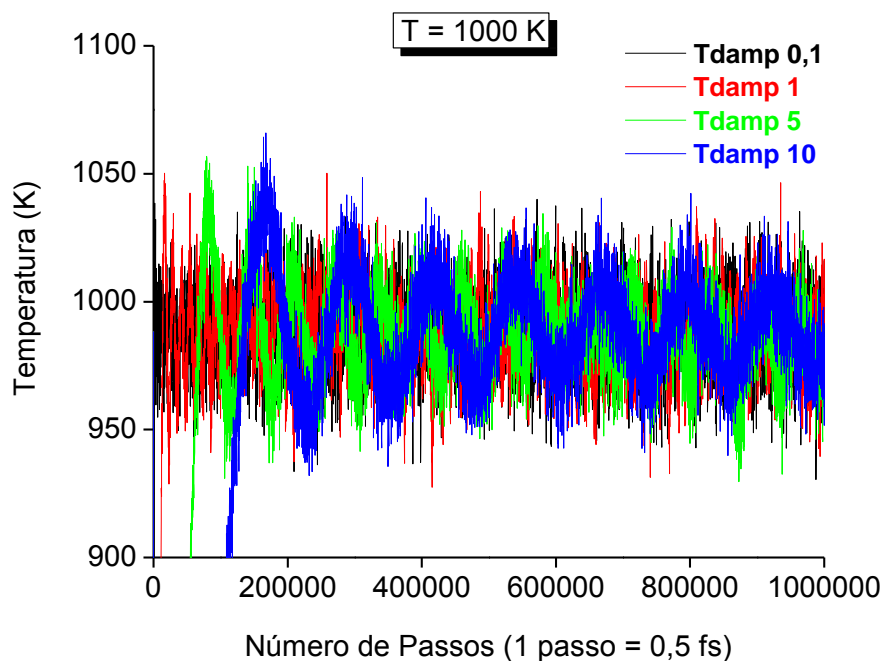


Figura 14: Curvas da temperatura vs. número de passos para simulações no conjunto NVT com T fixado em 1000 K e diferentes valores de Tdamp: 0,1 (preto), 1 (vermelho), 5 (verde) e 10 (azul). Este gráfico permite comparar a eficácia de cada valor de Tdamp no amortecimento das temperaturas em torno do valor de 1000 K.

De acordo com as Figuras 11 a 14, percebemos que a amplitude e período das flutuações dependem de Tdamp. Elas mostram que dos quatro valores de Tdamp testados, os que apresentaram melhor comportamento, em termos de menor amplitude e menor período de oscilação ao longo de todos os passos simulados, foram aqueles com o $T_{\text{damp}} = 0,1$ e $T_{\text{damp}} = 1$. Embora a diferença na amplitude das flutuações seja pequena entre as simulações realizadas com $T_{\text{damp}} = 0,1$ e $T_{\text{damp}} = 1$, utilizaremos $T_{\text{damp}} = 1$ por levar a estrutura ao equilíbrio de modo menos abrupto.

Vale ressaltar que nos resultados apresentados, a margem de erro relativo entre as médias das temperaturas atingidas com o $T_{\text{damp}} = 1$, e o valor nominal das temperaturas é de aproximadamente 1,06% para $T = 10 \text{ K}$, 1,14% para $T=100 \text{ K}$, 1,18% para $T = 500 \text{ K}$, e

1,14% para $T = 1000$ K. Assim, em média, as margens de erros relativos da temperatura para o $T_{damp} = 1$ é menor que 1,18%.

Um segundo teste importante é a medida do deslocamento médio dos átomos em função da ação do termostato. São apresentados nas Figuras 15 e 16 o cálculo médio dos deslocamentos dos átomos da estrutura (10,10) SWCNT em relação aos *frames* da simulação de uma determinada temperatura. Cada *frame* representa a estrutura a cada 2500 femtosegundos.

Os deslocamentos de cada átomo são definidos a partir da diferença das posições que os átomos assumem entre dois *frames* consecutivos. Seja R_{iw} o módulo do vetor posição do i -ésimo átomo no *frame* w . O deslocamento de cada átomo é, então, definido por: $\Delta_{R_{iw}} = R_{i(w+1)} - R_{iw}$.

A partir da definição de $\Delta_{R_{iw}}$ acima, é possível mostrar que a média dos deslocamentos dos átomos do sistema, até um determinado *frame*, F , com relação ao primeiro *frame*, é dada pela expressão:

$$\Delta_{R(F)} = \frac{\sum_i^N (R_{iF} - R_{i1})}{N} \quad (3.4)$$

onde i vai de 1 até N , com N sendo o número total de átomos, e R_{i1} corresponde à posição do átomo i no primeiro *frame* da simulação.

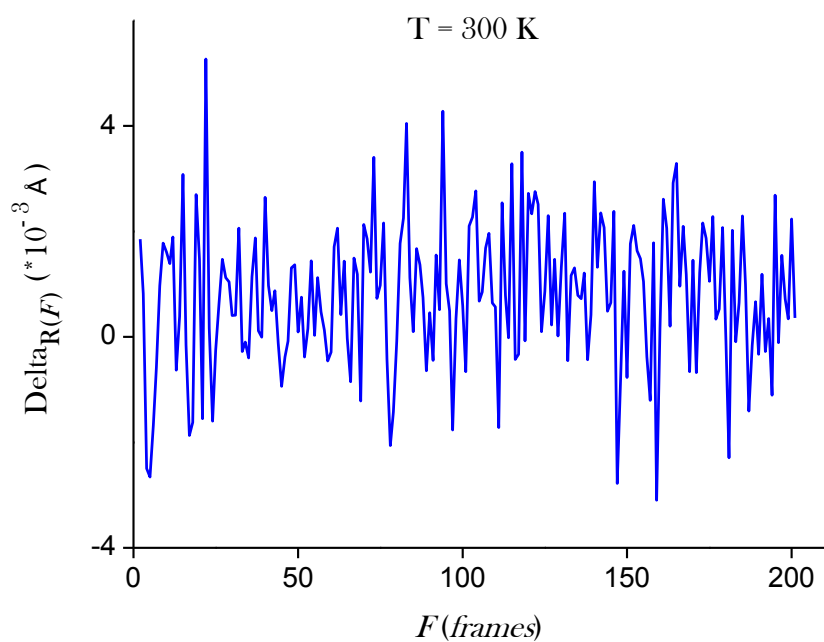


Figura 15: Curva da média dos deslocamentos dos átomos do (10,10) SWCNT em relação aos *frames* da simulação para a temperatura de 300 K.

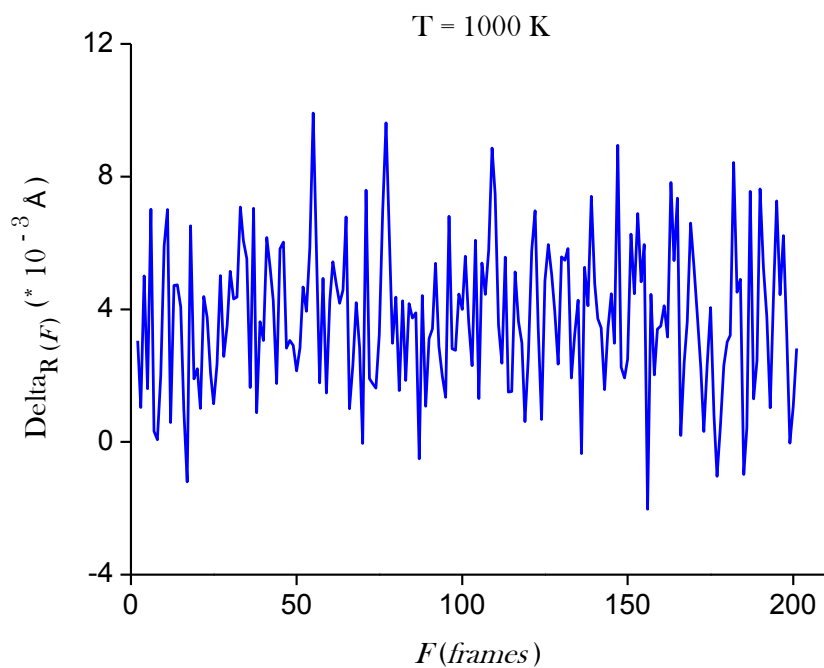


Figura 16: Curva da média dos deslocamentos dos átomos do (10,10) SWCNT em relação aos *frames* da simulação para a temperatura de 1000 K.

Observa-se a partir dos gráficos das Figuras 15 e 16 que o deslocamento médio das partículas nunca é maior do que 10^{-2} Å. Portanto, em média, as partículas apenas oscilam em torno dos seus pontos de equilíbrio. Isso não afeta a expansão térmica porque as distâncias entre os átomos pode variar, enquanto que $\Delta_{R(F)}$ acima foi definido de modo a quantificar o quanto uma partícula se desloca com relação a sua posição inicial de equilíbrio.

3.4 Protocolo de simulações

De modo a testar o nosso protocolo de simulações, utilizando o Método 2, vamos primeiro aplicá-lo para obtenção do CET de um nanotubo (10,10) e comparar com valores presentes na literatura (KWON *et al.*, 2004). Iniciamos as simulações com o nanotubo aquiral armchair de uma camada (10,10) SWCNT de comprimento aproximado de 100 Å com 1680 átomos de carbono, ilustrado na Figura 17.

A simulação será iniciada a $T = 0$ K para o relaxamento inicial da estrutura. Escolhemos obter o comprimento e o diâmetro de equilíbrio da estrutura em um conjunto de 16 (dezesesseis) valores de temperatura diferentes definidos da seguinte forma, para valores entre 50 K e 550 K, tomamos cada valor com acréscimo de 50 K, enquanto que de 600 K e 1000 K, tomamos cada valor com acréscimo de 100 K.

Definimos as condições de contorno periódicas (CCP) em termos do comprimento do nanotubo. Os scripts de simulação serão representados por dois grupos diferentes batizados de “estica” e “comprime”. No grupo nomeado “estica”, as estruturas serão esticadas na direção do eixo de simetria do SWCNT. Serão formadas 11 (onze) caixas de comprimentos variados de cada estrutura, nomeadas de lz00 até lz10, e cada caixa, respectivamente, terá seu

valor aumentado na direção do eixo z , em $0,1 \text{ \AA}$. A medida da caixa inicial $lz00$ corresponde ao tamanho do comprimento da estrutura (10,10) SWCNT na direção z (paralelo ao eixo de simetria) acrescentado do valor do módulo do vetor da rede planar de hexágonos ($\sqrt{3}d_{cc}$) de aproximadamente $2,42 \text{ \AA}$. No grupo nomeado “comprime”, os comprimentos das 10 (dez) caixas nomeadas de $lz-01$ até $lz-10$ terão os valores reduzidos, respectivamente, em $0,1 \text{ \AA}$.

Nos scripts que determinam como as simulações devem ocorrer, usamos um comando que altera o tamanho da caixa após cada simulação de modo que, na prática, não precisamos criar diferentes estruturas iniciais.

Com isso, a estrutura será esticada e comprimida tanto a $T = 0 \text{ K}$ como para todas as outras temperaturas que serão simuladas. Para cada simulação, à temperatura fixa, coletamos o valor da energia potencial nos últimos 5×10^5 passos da simulação, ou dos 100 últimos *frames*, para definir a energia da estrutura como a média desses valores de energia. A partir dessas médias, iremos determinar o comprimento de equilíbrio $lz(T)$ correspondente ao mínimo de energia.

As simulações para $T > 0 \text{ K}$ são feitas também sob condições de contorno periódicas e para cada valor de tamanho da caixa conforme explicado para os grupos de simulação chamados de “estica” e “comprime”. Deve-se observar que a estrutura (10,10) SWCNT utilizada para as simulações em temperaturas diferentes de 0 K , foi à estrutura relaxada em $T = 0 \text{ K}$, gerada pela simulação realizada com a caixa de comprimento equivalente a $lz00$, para ganhar tempo nas simulações posteriores.

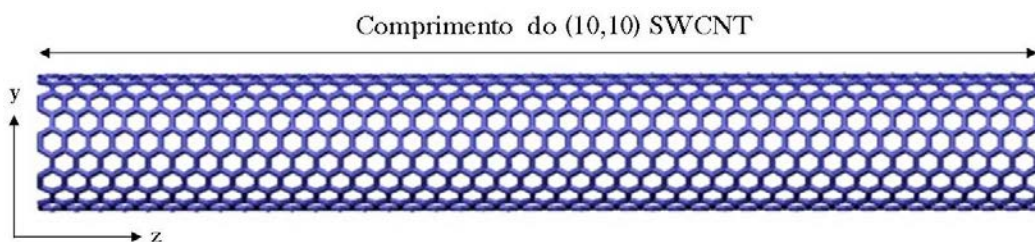


Figura 17: Estrutura (10,10) SWCNT de comprimento l_{z00} após relaxamento a 0 K.

Para temperaturas diferentes de 0 K, as simulações da estrutura (10,10) SWCNT ocorreram da seguinte maneira. As estruturas foram simuladas em 16 valores diferentes de temperatura entre 50 K e 1000 K, conforme dito acima (vide Tabela 1). Para cada temperatura, simulamos as estruturas com 21 valores de caixa (de l_z-10 a l_z10) diferentes, e cada simulação foi realizada por 1×10^6 passos (5×10^2 picosegundos).

Para realização das simulações, optamos pelo método de Verlet, utilizamos o potencial AIREBO, o *ensemble* NVT, o termostato de Nosé-Hoover com o parâmetro de amortecimento da temperatura equivalente a uma unidade de tempo ($T_{damp} = 1$).

O protocolo de simulações das estruturas do (5,5)@(10,10) DWCNTs sem e com defeitos será o mesmo descrito acima para a estrutura (10,10) SWCNT.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Coeficiente de expansão térmica (CET) do comprimento do (10,10) SWCNT

O objetivo deste trabalho é calcular o coeficiente de expansão térmica (CET) denominado pela função α (equação 3.1) a partir do cálculo dos comprimentos de equilíbrio de várias estruturas SWCNT e DWCNTs, com e sem defeitos, obtidos de simulações de dinâmica molecular clássica em várias temperaturas de 0 K a 1000 K.

Na equação 3.1, $l(T)$ será o comprimento de equilíbrio. Reproduziremos essa equação para $lz(T)$ aqui para facilitar a leitura:

$$\alpha(T) = \frac{1}{lz(T)} \frac{dlz(T)}{dT}; \quad (4.1)$$

onde $lz(T)$ é o comprimento de equilíbrio do tubo, e T a temperatura absoluta.

O comprimento de equilíbrio lz_0 , para cada temperatura, é determinado a partir dos dados de energia vs. lz obtidos das simulações conforme explicado na seção 3.4. Para cada valor de lz (lz_{-10} a lz_{10} conforme explicado na seção 3.4 acima), tomamos a média de 2500 valores da energia potencial correspondentes aos últimos 250 mil fs de simulação.

Gráficos de energia vs. lz , conforme mostram as Figuras 18 e 19, para $T = 50$ K e 300 K, respectivamente, são ajustados pela parábola:

$$y = ax^2 + bx + c, \quad (4.2)$$

em que y será a energia e x será o lz . A partir dos valores de a , b e c , podemos determinar o valor de x_0 tal que $y = y(x_0)$ seja o ponto de mínimo, isto é, de modo que o comprimento de equilíbrio lz_0 irá corresponder ao valor de menor energia do sistema.

Como exemplo, conforme a Figura 18 correspondente às simulações do (10,10) SWCNT à temperatura de 50 K, a função que representa a curva da parábola é $y = 3,94747 x^2 - 803,67209 x + 28484,7995$, a partir da qual extraímos o ponto mínimo de lz igual a 101,795 Å.

Como o regime linear de elasticidade, dentro do qual é válida a aproximação da curva Energia vs. lz por uma parábola, só é válido para pequenos valores de deformação (de estiramento ou compressão), alguns pontos do gráfico (energia vs. lz) para valores de lz afastados do ponto de mínimo, são removidos dependendo da forma da curva formada pelos pontos. Na medida em que a temperatura aumenta, os pontos podem não seguir a padronização de uma parábola perfeita, mas irão flutuar em torno de uma parábola. Quanto maior a temperatura, maior será essa flutuação. Para temperaturas maiores, alguns pontos de extremidades (valores de correspondentes a $lz-10$, $lz-09$, $lz-08$, por exemplo), podem estar muito fora do comportamento padrão da parábola e, por isso, esses pontos não serão contabilizados no cálculo da melhor parábola que fita os pontos.

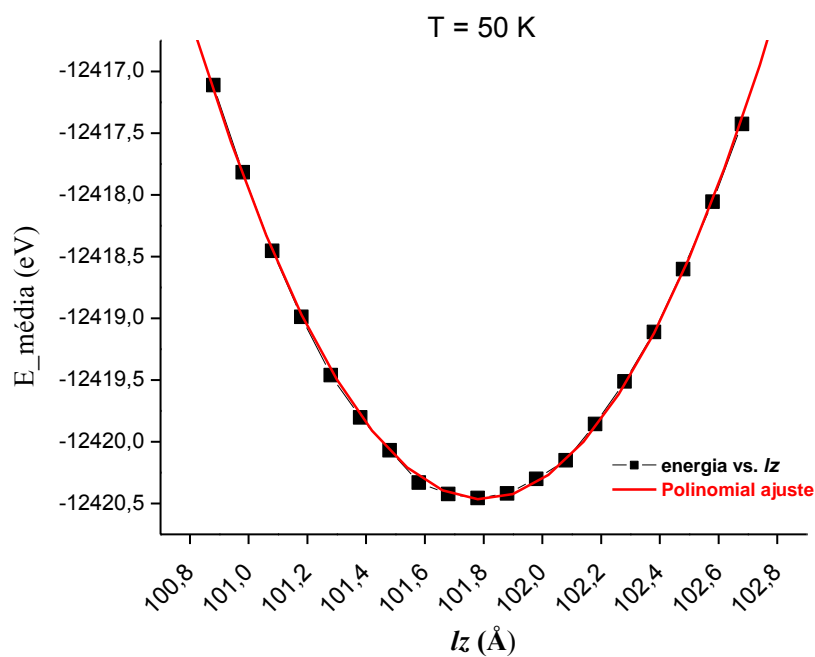


Figura 18: Energia potencial média vs. lz para a temperatura de 50 K do (10,10) SWCNT. Os parâmetros de ajustes dos pontos (quadrados) por uma parábola (linha vermelha) são: $a = 3,94747$, $b = - 803,6721$ e $c = 28484,79959$. O valor de lz correspondente à menor energia é 101,7958 Å.

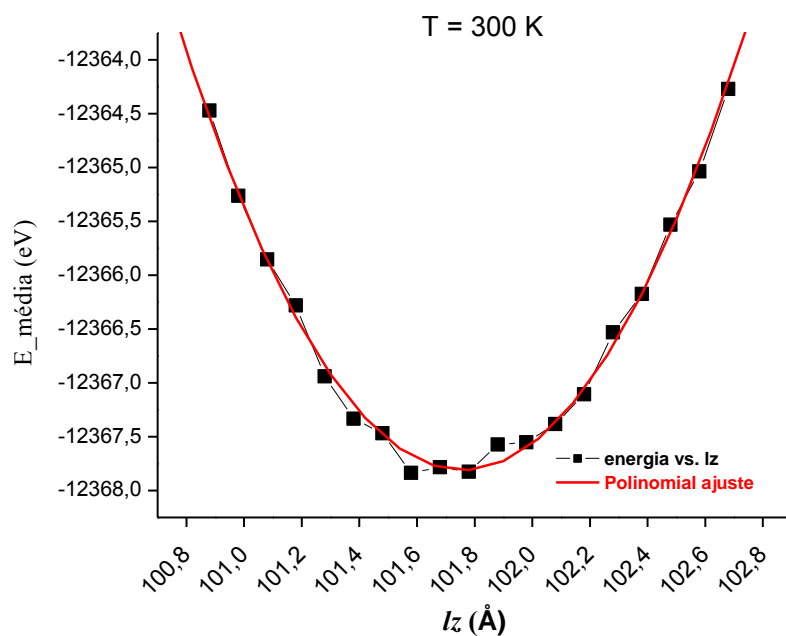


Figura 19: Energia potencial média vs. lz para a temperatura de 300 K do (10,10) SWCNT. Os parâmetros de ajustes dos pontos (quadrados) por uma parábola (linha vermelha) são: $a = 4,23595$, $b = - 862,0866$, e $c = 31494,41054$. O valor de lz correspondente à menor energia é: 101,7583 Å.

Para as demais temperaturas que simulamos, seguimos os mesmos protocolos mencionados acima para determinar os valores de l_z de equilíbrio referente ao mínimo de energia para as respectivas temperaturas. A partir dos diferentes valores de l_z de equilíbrio para diferentes temperaturas (Tabela 1), é possível construir o gráfico de l_z de equilíbrio vs. T como ilustrado na Figura 20, e determinar a curva e a função $l_z(T)$ a partir dos ajustes dos pontos por um polinômio de grau 4 em T .

l_z de equilíbrio (l_z0)(Å)	Temperatura (K)	l_z de equilíbrio (l_z0)(Å)	Temperatura (K)
101,7944	50k	101,7487	450k
101,7854	100k	101,74051	500k
101,779	150k	101,74747	550k
101,7715	200k	101,73367	600k
101,7696	250k	101,72691	700k
101,7583	300k	101,71812	800k
101,7575	350k	101,69765	900k
101,7465	400k	101,7011	1000k

Tabela 1: Valores de l_z de equilíbrio e das respectivas temperaturas do (10,10) SWCNT

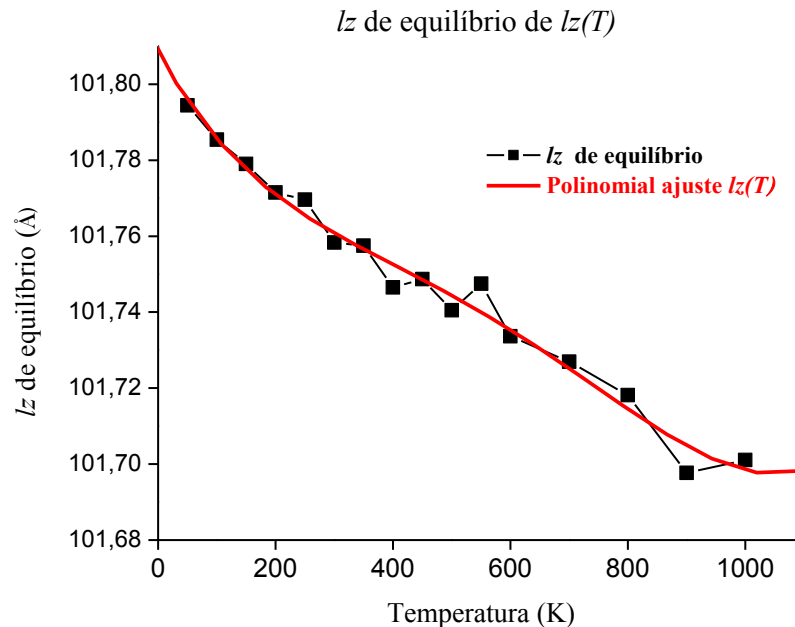


Figura 20: Comprimento de equilíbrio l_z vs. temperatura do SWCNT (10,10). Pontos são resultados das simulações e a curva (linha vermelha) é a função $l_z(T)$ obtida através dos ajustes dos pontos por uma função polinomial de ordem 4.

Uma vez obtida a função $l_z(T)$, $\alpha(T)$ do comprimento do nanotubo (10,10) pode ser obtido usando a equação 4.1.

A Figura 21 mostra o CET do comprimento do nanotubo (10,10), calculado da maneira explicada acima, em função da temperatura. Estes valores negativos representam o CET do comprimento do SWCNT. Tais valores são comparados aos de trabalhos publicados na literatura como o de ALAMUSI *et al.* (2012), que demonstraram através dos métodos de dinâmica molecular, valores negativos do CET do eixo do (20,20) SWCNT, obtendo valores de α , entre as temperaturas de 0K a 900K, que variaram de $-1,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a $-4,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, demonstrando que quanto maior o diâmetro do SWCNT, maior será a contração térmica do seu comprimento. Em KWON *et al.* (2004), os valores negativos encontrados para α em relação ao CET do comprimento do (10,10) SWCNT, foram de aproximadamente $-1,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para a $T \cong 400 \text{ K}$.

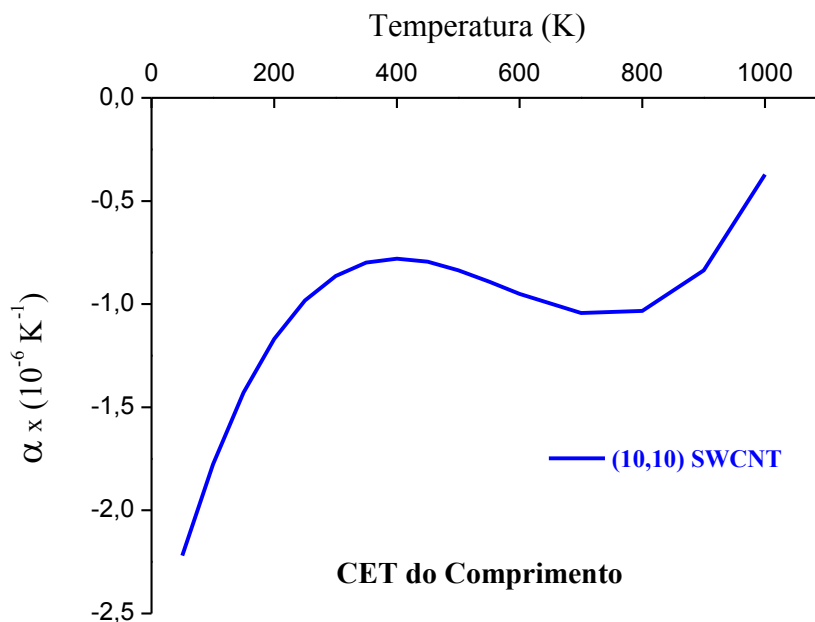


Figura 21: Coeficiente de expansão térmica (CET), $\alpha(T)$, do comprimento do (10,10) SWCNT em função da temperatura.

4.2 CET do raio do (10,10) SWCNT

Para a definição do CET do raio do (10,10) SWCNT, realizamos simulações de dinâmica molecular adicionais para extrair a média das distâncias dos átomos em relação ao eixo do nanotubo (média dos raios).

Para estas simulações foram mantidos o método de Verlet, o potencial AIREBO, o ensemble NVT, o termostato de Nosé-Hoover, com o parâmetro de amortecimento da temperatura equivalente a uma unidade de tempo ($T_{damp} = 1$).

As condições de contorno periódicas foram definidas de modo que o comprimento do nanotubo seja o valor de comprimento de equilíbrio, $l_z(T)$, correspondente ao valor de menor energia do mesmo, calculados anteriormente.

Cada uma dessas simulações foi feita por um período total de 5×10^5 passos ($2,5 \times 10^5$ fs), onde exportamos 5×10^2 *frames*. Cada *frame* contém as posições dos 1680 átomos de carbono da estrutura a cada 1×10^3 passos da simulação.

Para calcular a média dos raios do nanotubo, basta calcular a média das distâncias dos átomos ao eixo de simetria do nanotubo, definido como paralelo à direção z e localizado previamente na posição $x = y = 0$. As simulações foram feitas de modo que todos os movimentos do centro de massa, de translação e rotação, fossem eliminados mantendo, assim, a estrutura com eixo fixo na posição $x = y = 0$.

Assim, o raio do nanotubo foi definido como sendo a média das distâncias de cada átomo ao eixo, isto é, dado pela seguinte expressão:

$$\bar{r} = \frac{\sum_i^N \sqrt{x_i^2 + y_i^2}}{N}; \quad (4.3)$$

onde x_i e y_i são os valores das coordenadas x e y de cada um dos átomos, e i vai de 1 a N , com N sendo o número total de átomos. Além da média sob todos os átomos na estrutura, calculamos a média sob as estruturas de todos os *frames*.

No caso, para o cálculo da média dos raios, foram utilizados os últimos $2,5 \times 10^2$ *frames* da simulação, para garantir que o cálculo seja feito apenas com os dados da estrutura em equilíbrio.

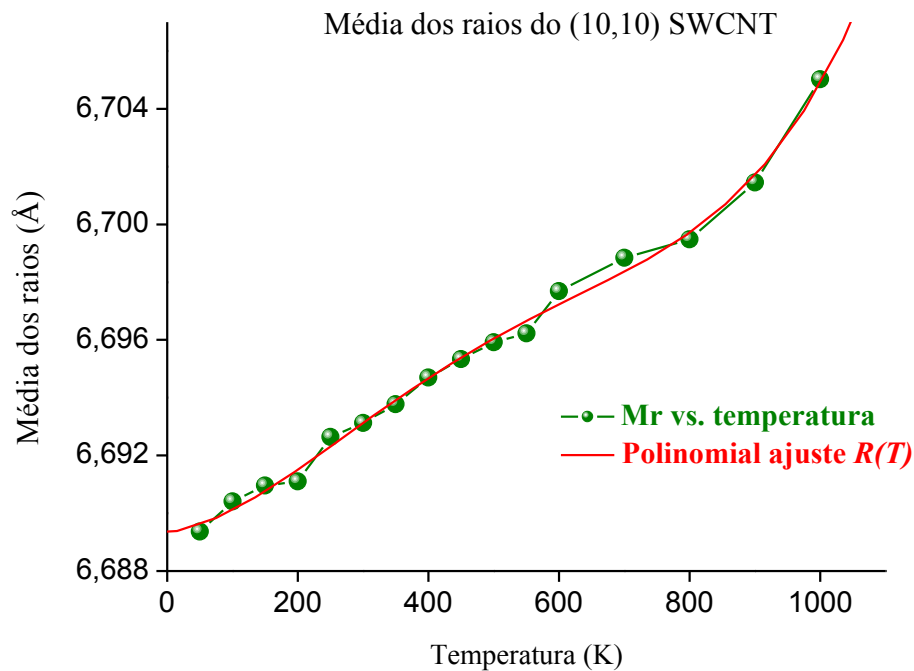


Figura 22: Média dos raios (\bar{r}) dos últimos $2,5 \times 10^2$ *frames* em função da temperatura do (10,10) SWCNT. Pontos verdes são dados obtidos em cada simulação e a curva vermelha representa a função de equilíbrio $R(T)$ obtida através dos ajustes dos pontos por uma função polinomial de ordem 4.

Com a média dos raios (\bar{r}) dos últimos $2,5 \times 10^2$ frames para cada temperatura, foi possível determinar a função $R(T)$ a partir dos ajustes dos pontos por um polinômio de ordem 4.

Média dos raios (Å)	Temperatura (K)	Média dos raios (Å)	Temperatura (K)
6,68937	50k	6,69591	450k
6,69040	100k	6,69623	500k
6,69096	150k	6,69769	550k
6,69110	200k	6,69884	600k
6,69264	250k	6,69948	700k
6,69312	300k	6,70145	800k
6,69377	350k	6,70502	900k
6,69469	400k	6,69591	1000k

Tabela 2: Valores da média dos raios para cada valor respectivo de temperatura das simulações do (10,10) SWCNT.

Para a definição do CET, α , do raio, a equação foi adequada para esta forma:

$$\alpha(T) = \frac{1}{R(T)} \frac{dR(T)}{dT}; \quad (4.4)$$

onde, $R(T)$ é a função de equilíbrio das médias dos raios e T é a temperatura absoluta. Notamos que o $\alpha(T)$ do raio do nanotubo, ao contrário do α do comprimento, apresenta valores positivos, como se pode ver na Figura 23.

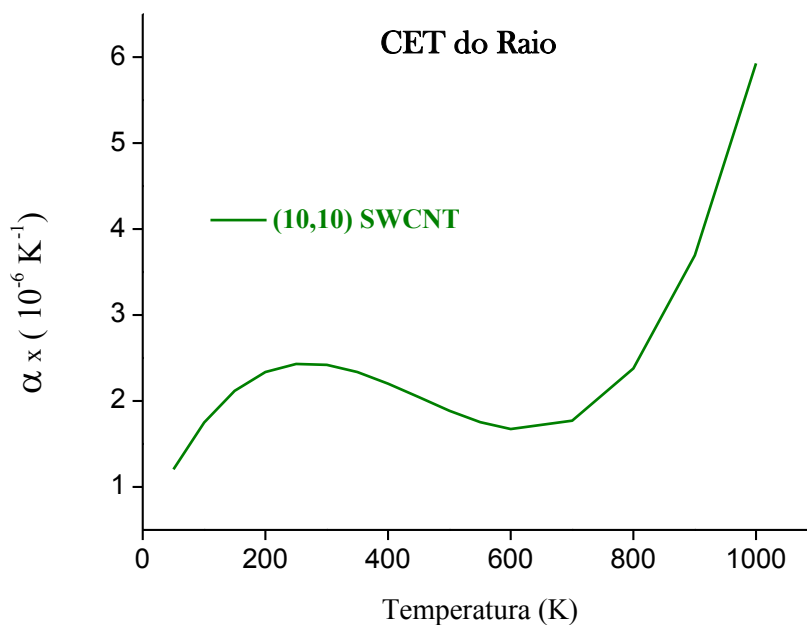


Figura 23: Coeficiente de expansão térmica (CET) do raio do (10,10) SWCNT em função da temperatura.

4.3 CET do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT sem defeitos.

A estrutura (5,5)@(10,10) DWCNT (Double Walled Carbon Nanotube), sem defeitos têm o comprimento aproximado de 100 Å e 2520 átomos de carbono, conforme a Figura 7.

Os protocolos de simulações de dinâmica molecular para esta estrutura são idênticos aos que foram seguidos para o (10,10) SWCNT, incluindo a escolha de $T_{damp} = 1$. Também para estas simulações, foram utilizadas as mesmas temperaturas no intervalo entre 0 K e 1000 K, e o mesmo tempo total de cada simulação de 1×10^6 passos (5×10^2 picosegundos) resultando em 2×10^2 frames.

A seguir serão mostrados os resultados das simulações, desta estrutura, para as temperaturas de 50 K a 1000 K.

l_z de equilíbrio ($l_z\theta$) (Å)	Temperatura (K)	l_z de equilíbrio ($l_z\theta$) (Å)	Temperatura (K)
101,8666	50	101,8204	450
101,8601	100	101,8162	500
101,8558	150	101,8124	550
101,8526	200	101,8126	600
101,8445	250	101,7941	700
101,8366	300	101,7794	800
101,8310	350	101,7929	900
101,8242	400	101,7699	1000

Tabela 3: Valores de l_z de equilíbrio e das respectivas temperaturas do (5,5)@(10,10) DWCNT.

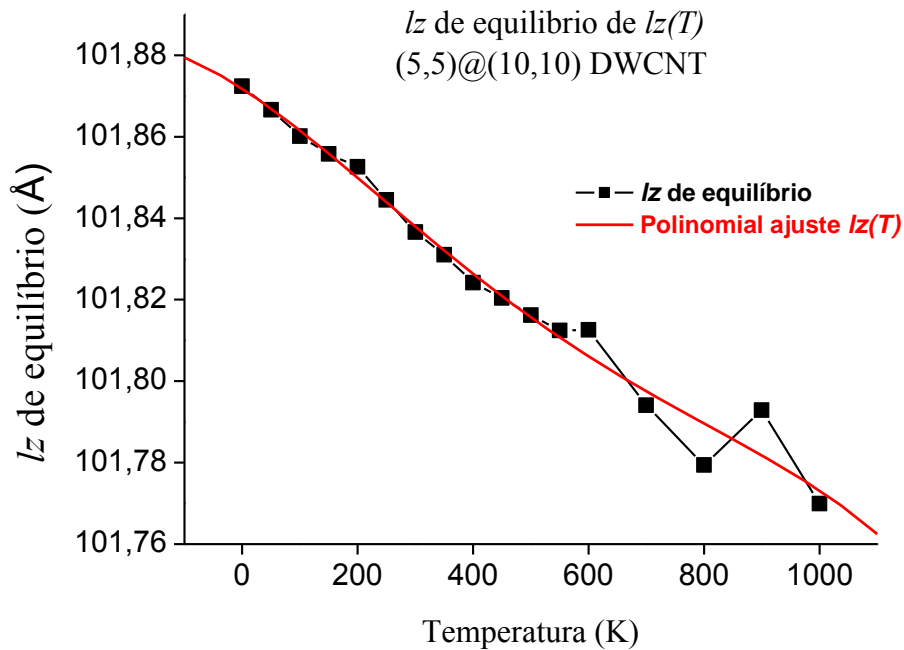


Figura 24: Comprimento de equilíbrio l_z vs. temperatura do (5,5)@(10,10) DWCNT. Pontos são resultados das simulações e a curva (linha vermelha) é a função $l_z(T)$ obtida através dos ajustes dos pontos por uma função polinomial de ordem 4.

Com a função $l_z(T)$ obtemos a função para o CET, $\alpha(T)$, do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT usando a equação (4.1). O gráfico de $\alpha(T)$ é mostrado na Figura 25.

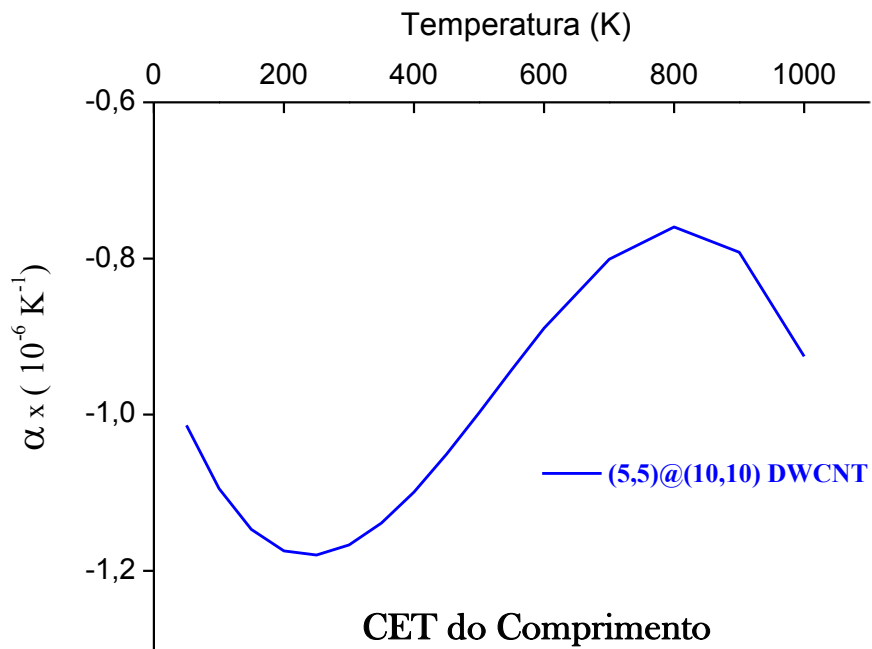


Figura 25: Coeficiente de expansão térmica (CET), $\alpha(T)$, do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT em função da temperatura.

Como esperado, os valores do CET do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT, sem defeitos, é negativo em todo o intervalo de temperaturas. O coeficiente de contração térmica do comprimento do nanotubo que decresce a partir de 50 K, chega ao valor mínimo em $T \cong 250$ K, e volta a aumentar gradativamente até $T \cong 800$ K onde assume um valor máximo.

4.4 CET do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT sem defeitos.

Os protocolos de simulações de dinâmica molecular para obtenção do CET do raio da estrutura (5,5)@(10,10) DWCNT são idênticos aos utilizados no cálculo do CET do raio da estrutura (10,10) SWCNT. Porém para a média dos raios do DWCNT, foram contabilizadas a média de todas as posições de todos os átomos nos dois tubos. A seguir serão apresentados os resultados das simulações.

Média dos raios (Å)	Temperatura (K)	Média dos raios (Å)	Temperatura (K)
5,58853	50	5,60084	450
5,59015	100	5,60228	500
5,59154	150	5,60402	550
5,59306	200	5,60672	600
5,59422	250	5,60934	700
5,59596	300	5,61221	800
5,59724	350	5,61492	900
5,59846	400	5,60084	1000

Tabela 4: Valores da média dos raios para cada valor respectivo de temperatura das simulações do (5,5)@(10,10) DWCNT.

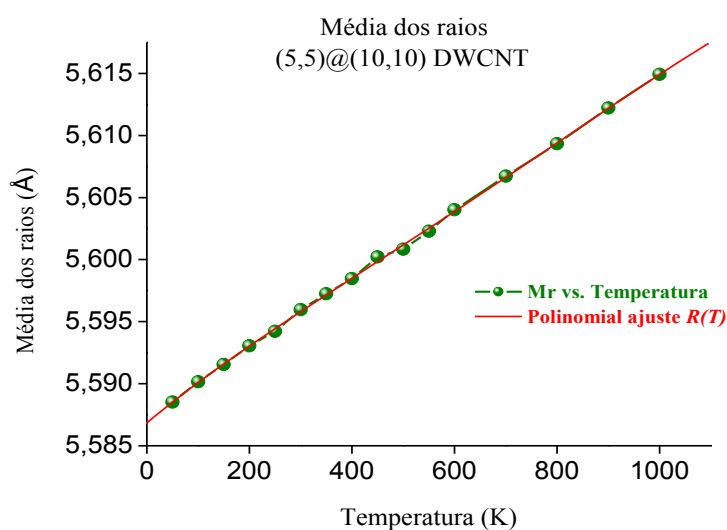


Figura 26: Média dos raios (\bar{r}) dos últimos $2,5 \times 10^2$ frames das simulações do (5,5)@(10,10) DWCNT em função da temperatura. Pontos são resultados das simulações e a curva (linha vermelha) representa a função de equilíbrio $R(T)$ obtida através dos ajustes dos pontos por uma função polinomial de ordem 4.

A partir da função $R(T)$, determinamos a função do CET, $\alpha(T)$, do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT usando a equação (4.4).

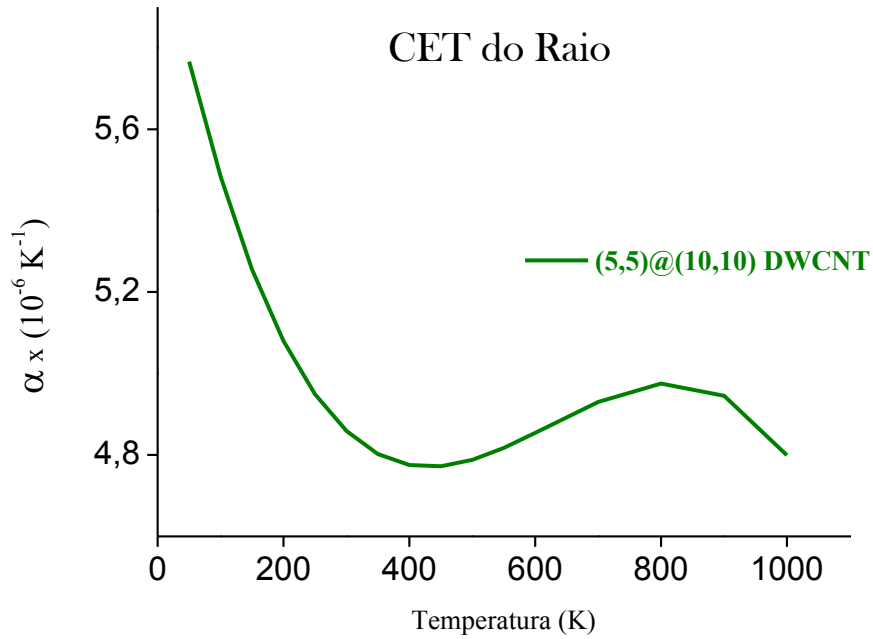


Figura 27: Coeficiente de expansão térmica (CET) do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT em função da temperatura.

Observamos através da Figura 27 que $\alpha(T)$ para o CET do raio é sempre positivo no intervalo de temperaturas considerado neste estudo. O CET atinge um valor mínimo em $T \cong 450$ K.

As simulações a seguir se referem aos (5,5)@(10,10) DWCNTs com os dois tipos de defeitos que estes podem assumir. Como dito anteriormente, essas simulações permitirão descobrir os efeitos no coeficiente de expansão térmica, de determinados tipos e quantidades de defeitos dos nanotubos de carbono.

4.5 CET do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 (dois) defeitos AIs.

A estrutura (5,5)@(10,10) DWCNT (Double Walled Carbon Nanotube) com dois átomos intersticiais (2 AIs) entre as camadas do nanotubo, têm o comprimento inicial aproximado de 100 Å e 2522 átomos de carbono, conforme a Figura 7.

Os protocolos de simulações de dinâmica molecular para esta estrutura foram idênticos aos que foram seguidos para o (10,10) SWCNT, incluindo a escolha de $T_{damp} = 1$. Também para estas simulações, foram utilizadas as mesmas temperaturas, entre 0 K e 1000 K, e o mesmo tempo total de cada simulação de 1×10^6 passos (5×10^2 ps).

A seguir serão demonstrados os resultados das simulações desta estrutura para as temperaturas de 50 K a 1000 K.

<i>lz</i> de equilíbrio (<i>lz</i> θ) (Å)	Temperatura (K)	<i>lz</i> de equilíbrio (<i>lz</i> θ) (Å)	Temperatura (K)
101,86494	50	101,81407	450
101,85455	100	101,81775	500
101,84906	150	101,82879	550
101,85019	200	101,81587	600
101,84464	250	101,79122	700
101,83137	300	101,80332	800
101,83425	350	101,78641	900
101,81748	400	101,78392	1000

Tabela 5: Valores de *lz* de equilíbrio e das respectivas temperaturas do (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 AIs.

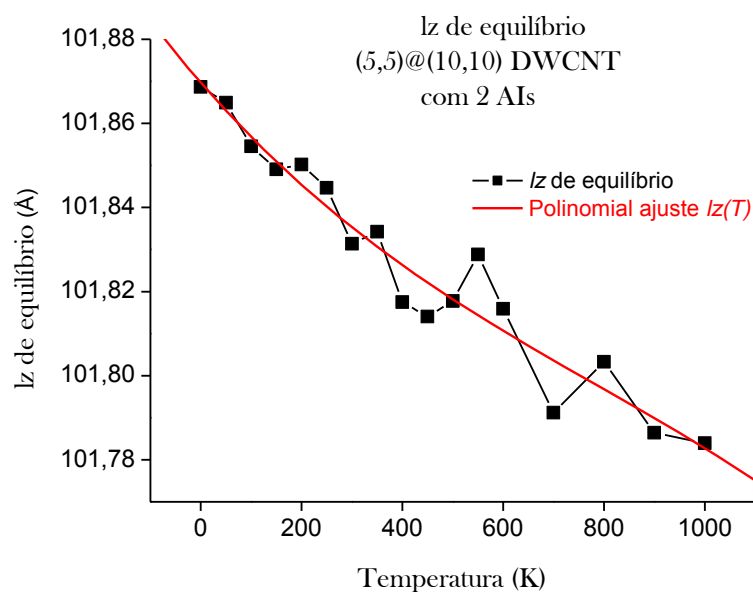


Figura 28: Comprimento de equilíbrio lz vs. temperatura do (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 AIs. Pontos são resultados das simulações e a curva (linha vermelha) é a função $lz(T)$ obtida através dos ajustes dos pontos por uma função polinomial de ordem 4.

Com a função $lz(T)$ podemos obter a função para o CET, $\alpha(T)$, do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 AIs usando a eq. (4.1). O gráfico de $\alpha(T)$ é mostrado na Figura 29.

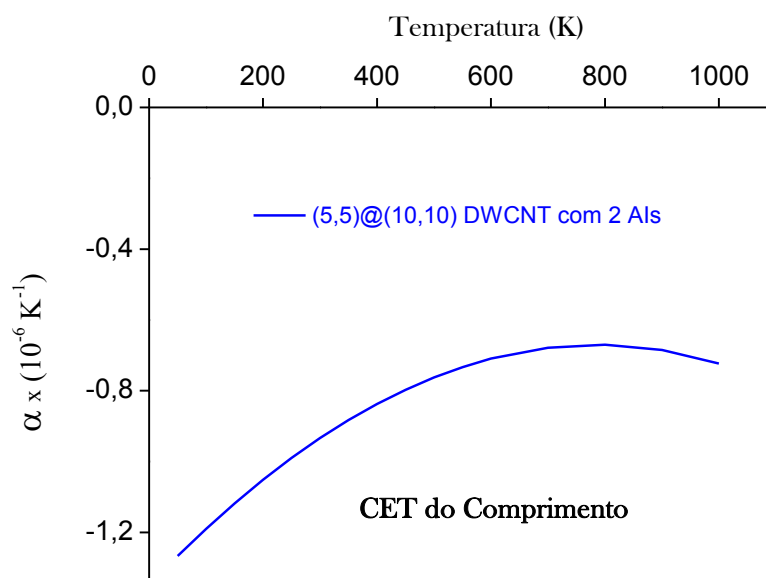


Figura 29: Coeficiente de expansão térmica (CET), $\alpha(T)$, do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 AIs em função da temperatura.

Como esperado, os valores do CET do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT, com dois átomos de carbono intersticiais, é negativo em todo o intervalo de temperaturas. Os valores de $\alpha(T)$, para este tubo, não oscilaram como no caso da estrutura sem defeitos (Figura 25), embora a ordem de grandeza seja a mesma.

4.6 CET do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 (dois) defeitos AIs.

Os protocolos de simulações de dinâmica molecular para obtenção do CET do raio da estrutura (5,5)@(10,10) DWCNT com dois átomos de carbono intersticiais, foram idênticos aos utilizados no cálculo do CET do raio da estrutura (10,10) SWCNT, de modo que para a média dos raios do DWCNT, foram contabilizadas a média de todas as posições de todos os átomos dos dois tubos. A seguir serão demonstrados os resultados das simulações.

Média dos raios (Å)	Temperatura (K)	Média dos raios (Å)	Temperatura (K)
5,58904	50	5,60157	450
5,59058	100	5,60305	500
5,59209	150	5,60422	550
5,59347	200	5,60706	600
5,59504	250	5,60982	700
5,59622	300	5,61261	800
5,59762	350	5,61494	900
5,59894	400	5,60157	1000

Tabela 6: Valores da média dos raios para cada valor respectivo de temperatura das simulações (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 AIs.

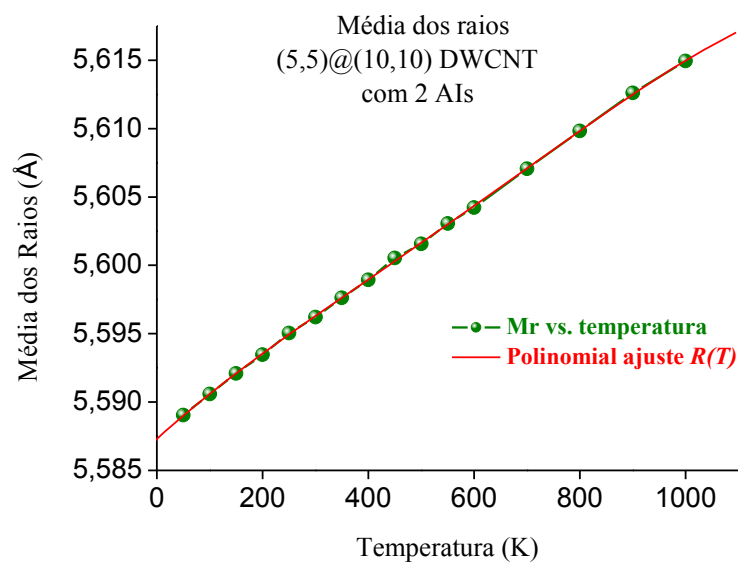


Figura 30: Média dos raios (\bar{r}) dos últimos $2,5 \times 10^2$ frames das simulações do (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 AIs, em função da temperatura. Pontos verdes são resultados das simulações e a curva (linha vermelha) representa a função $R(T)$ obtida através dos ajustes dos pontos por uma função polinomial de ordem 4.

A partir da função $R(T)$, determinamos a função do CET, $\alpha(T)$, do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 AIs, usando a equação (4.4).

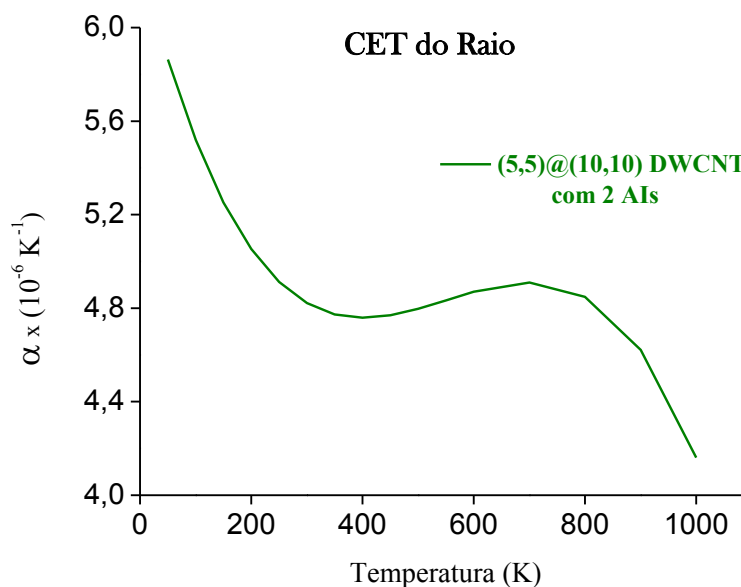


Figura 31: Coeficiente de expansão térmica (CET) do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 AIs em função da temperatura.

Observamos através da Figura 31 que $\alpha(T)$ para o CET do raio é sempre positivo no intervalo de temperaturas considerado neste estudo. O CET atinge um valor mínimo em $T \cong 400$ K e a T superiores a 800 K.

4.7 CET do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 (vinte e cinco) defeitos sp^3 .

A estrutura (5,5)@(10,10) DWCNT (Double Walled Carbon Nanotube) com vinte e cinco ligações químicas diretas ($25 sp^3$) entre as camadas do nanotubo, têm o comprimento inicial aproximado de 100 Å e 2520 átomos de carbono.

Os protocolos de simulações de dinâmica molecular para esta estrutura foram idênticos aos que foram seguidos para o (10,10) SWCNT, incluindo a escolha de $T_{damp} = 1$. Também para estas simulações, foram utilizadas as mesmas temperaturas, entre 0 K e 1000 K, e o mesmo tempo total de cada simulação de 1×10^6 passos (5×10^2 ps).

A seguir serão demonstrados os resultados das simulações, desta estrutura, para as temperaturas de 50 K a 1000 K.

<i>lz</i> de equilíbrio (<i>lz</i> θ) (Å)	Temperatura (K)	<i>lz</i> de equilíbrio (<i>lz</i> θ) (Å)	Temperatura (K)
101,73696	50	101,70352	450
101,73353	100	101,69173	500
101,72565	150	101,6889	550
101,7252	200	101,69472	600
101,71501	250	101,68405	700
101,70858	300	101,68383	800
101,69818	350	101,65092	900
101,7055	400	101,66673	1000

Tabela 7: Valores de *lz* de equilíbrio e das respectivas temperaturas do (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 sp^3 .

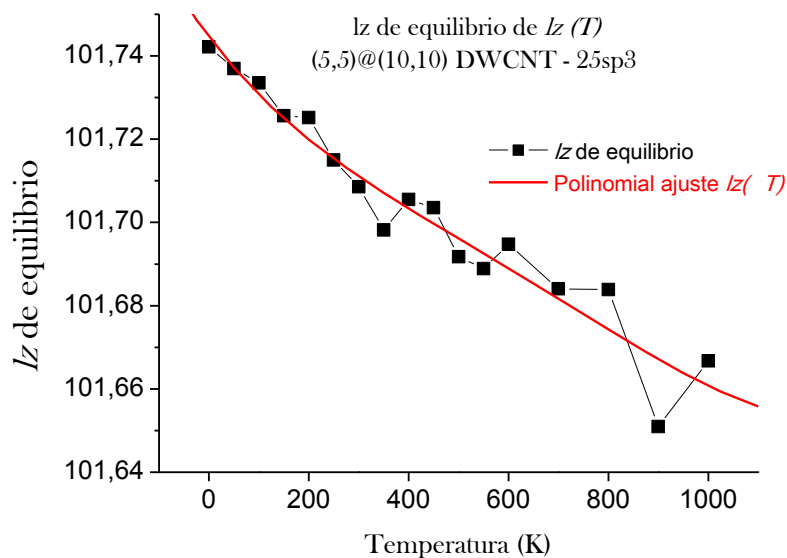


Figura 32: Comprimento de equilíbrio lz vs. temperatura do (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 sp^3 . Pontos são resultados das simulações e a curva (linha vermelha) é a função $lz(T)$ obtida através dos ajustes dos pontos por uma função polinomial de ordem 4.

Com a função $lz(T)$, podemos obter a função para o CET, $\alpha(T)$, do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 sp^3 usando a eq. (4.1). O gráfico de $\alpha(T)$ é mostrado na Figura 33.

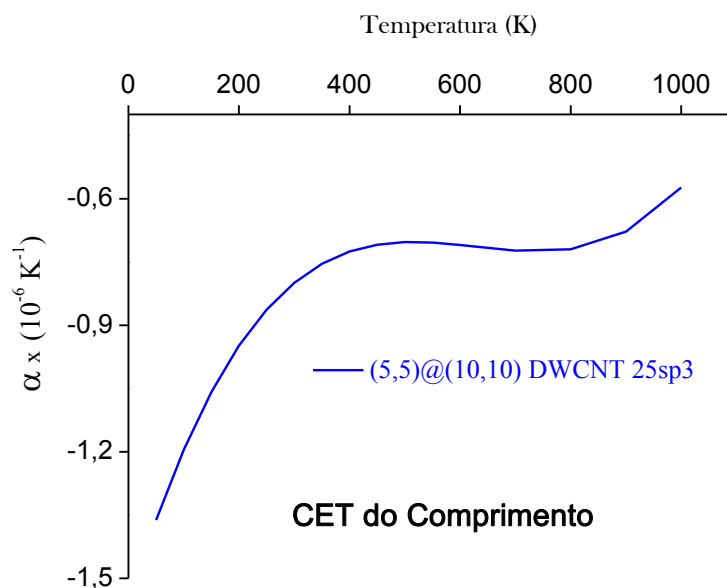


Figura 33: Gráfico do coeficiente de expansão térmica (CET), $\alpha(T)$, do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 sp^3 em função da temperatura.

Como esperado, os valores do CET do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT, com 25 defeitos do tipo sp^3 , é negativo em todo o intervalo de temperaturas. O coeficiente de contração térmica do comprimento do nanotubo permanece quase constante entre as temperaturas de 350 K a 800 K.

4.8 CET do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 (vinte e cinco) defeitos sp^3 .

Os protocolos de simulações de dinâmica molecular para obtenção do CET do raio da estrutura (5,5)@(10,10) DWCNT com vinte e cinco defeitos do tipo “ sp^3 ”, foram idênticos aos utilizados no cálculo do CET do raio da estrutura (10,10) SWCNT, de modo que para a média dos raios do DWCNT, foram contabilizadas a média de todas as posições de todos os átomos dos dois tubos. A seguir serão demonstrados os resultados das simulações.

Média dos raios (Å)	Temperatura (K)	Média dos raios (Å)	Temperatura (K)
5,56836	50	5,58083	450
5,57005	100	5,58216	500
5,57178	150	5,58359	550
5,57322	200	5,58510	600
5,57492	250	5,58847	700
5,57634	300	5,59130	800
5,57786	350	5,59389	900
5,57948	400	5,59686	1000

Tabela 8: Valores da média dos raios para cada valor respectivo de temperatura das simulações (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 sp^3 .

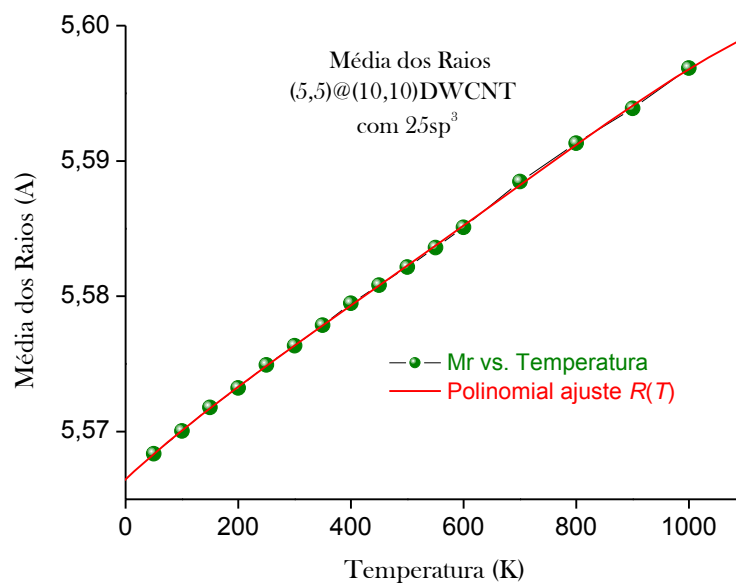


Figura 34: Média dos raios (\bar{r}) dos últimos $2,5 \times 10^2$ frames das simulações do (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 sp³, em função da temperatura. Pontos são resultados das simulações e a curva (linha vermelha) representa a função $R(T)$ obtida através dos ajustes dos pontos por uma função polinomial de ordem 4.

A partir da função $R(T)$, determinamos a função do CET, $\alpha(T)$, do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 sp³, usando a equação (4.4).

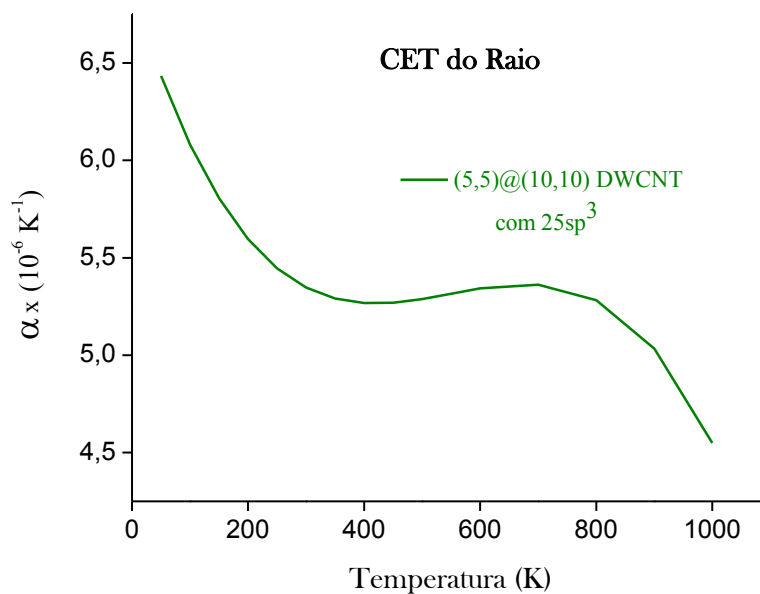


Figura 35: Coeficiente de expansão térmica (CET) do raio do (5,5)@(10,10) DWCNT com 25 sp³ em função da temperatura.

Observamos através da Figura 35 que $\alpha(T)$ para o CET do raio é sempre positivo no intervalo de temperaturas considerado neste estudo. O CET atinge um valor mínimo em $T \cong 400$ K e a T superiores a 800 K.

4.9 Comparações dos resultados do CET do comprimento e do raio dos (5,5)@(10,10) DWCNTs.

Na Tabela 9 estão os valores dos coeficientes de expansão térmica dos (5,5)@(10,10) DWCNT's, para a temperatura de 300 K, sendo possível observar a pequena variação que ocorre tanto com o CET do comprimento, quanto com o CET do raio em relação ao acréscimo de defeitos na estrutura. Vemos claramente que, em módulo, o valor do CET do comprimento diminui com o aumento do número de defeitos.

<i>DWCNT</i>	<i>CET do comprimento [K⁻¹]</i>	<i>CET do raio[K⁻¹]</i>
(5,5)@(10,10) sem defeitos	- 1,16681 x 10 ⁻⁶	4,85844 x 10 ⁻⁶
(5,5)@(10,10) com 2 AIs	- 0,93363 x 10 ⁻⁶	4,82172 x 10 ⁻⁶
(5,5)@(10,10) com 25 sp ³	- 0,79927 x 10 ⁻⁶	5,3473 x 10 ⁻⁶

Tabela 9: Valores do coeficiente de expansão térmica (CET) do comprimento e do raio, do DWCNT com diferentes valores de defeitos para T =300 K.

5 CONCLUSÕES

Em análise aos estudos computacionais realizados aqui, os valores do coeficiente de expansão térmica (CET), $\alpha(T)$, do comprimento dos nanotubos ao longo de seu eixo, revelaram um padrão de resultados negativos para as temperaturas simuladas, enquanto que os valores de $\alpha(T)$ para o CET do raio se apresentaram positivos. Embora os números absolutos sejam um pouco diferentes, o sinal e a ordem de grandeza desses resultados estão de acordo com aqueles reportados na literatura (ALAMUSI *et al.*, 2012; KWON *et al.*, 2004; MANIWA *et al.*, 2001).

Embora MANIWA *et al.* (2001) tenha reportado valores negativos para o CET do diâmetro dos nanotubos, a variação na barra de erro dessas medidas apresentadas pelos autores pode ser questionados, apesar do sinal negativo. Pelo menos, a ordem de grandeza entre ambos os resultados são similares.

Para o (10,10) SWCNT, os valores para $\alpha(T)$ resultaram em índices negativos, de maneira que a contração térmica oscila entre os valores de $\alpha \cong -1,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $T \cong 200 \text{ K}$ e de $\alpha \cong -0,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $T \cong 900 \text{ K}$. Acima de 1000 K os valores de $\alpha(T)$ tendem a mudar de sinal indicando o início da dilatação térmica do comprimento do nanotubo ao longo de seu eixo. Porém, a temperaturas elevadas ($>$ que 900 K), nossos dados são menos confiáveis pois dependendo do conjunto de pontos que poderiam ser obtidos para temperaturas maiores que 1000 K, a função de ajustes que representa a função de equilíbrio dos comprimentos pode se comportar de modo diferente. Seria necessário prosseguir os estudos a temperaturas maiores para saber se os resultados encontrados para os valores de temperatura em torno de 1000 K não são apenas frutos de flutuações. Nosso interesse, porém, é calcular o CET dessas estruturas a temperaturas mais baixas, em torno da temperatura ambiente.

Nossos resultados são similares aos apresentados por ALAMUSI *et al.* (2012), e KWON *et al.* (2004), nos quais os valores de α para a estrutura (10,10) SWCNT diminuem a partir de $T = 0$ K, chegando ao máximo da contração térmica para $T \cong 400$ K com $\alpha \cong - 1,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, e de tal maneira que para temperaturas superiores a $T \cong 900$ K o valor de α se torna positivo. Os resultados destes trabalhos não são (nem deveriam ser) iguais aos nossos porque a forma usada por ALAMUSI *et al.* (2012) e KWON *et al.* (2004) para calcular $\alpha(T)$, consiste da utilização da seguinte aproximação:

$$\alpha(T) = \frac{1}{l_0} \frac{(l - l_0)}{(T - T_0)}, \quad (5.1)$$

onde $T_0 = 0$ K e l_0 é o comprimento de equilíbrio calculado a $T = 0$ K. Assim, é natural que na curva que eles obtiveram, $\alpha(0 \text{ K}) = 0$.

No caso desta dissertação, utilizamos a equação (4.1) apresentada no Capítulo 4, para definir os valores de α , derivando a função para o comprimento de equilíbrio permitindo, assim, obter com maior precisão os valores para o CET das estruturas. Essa forma de cálculo do CET foi empregada por BAO *et al.* (2009) para obter o CET do grafeno.

Demonstramos que o CET do comprimento do (5,5)@(10,10) DWCNT sem defeitos, também é negativo durante o intervalo de temperaturas, apresentando o valor mínimo de $\alpha \cong - 1,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $T \cong 250$ K, que corresponde ao máximo da contração térmica, aumentando em seguida, gradativamente, até $\alpha \cong - 0,75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $T \cong 800$ K, correspondendo a um valor mínimo de contração térmica. Para temperaturas superiores a 800

K, esta estrutura tende a aumentar sua contração térmica ao longo de seu eixo mas, como mencionado anteriormente, para temperaturas maiores que 900 K, nossos dados são menos confiáveis.

Para o DWCNT com dois átomos de carbono intersticiais, ou 2 AIs, os valores obtidos para $\alpha(T)$ também são negativos durante o intervalo de temperaturas estudado aqui. A maior contração térmica do comprimento do nanotubo ocorre para $T = 50$ K onde $\alpha \cong -1,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Com o aumento da temperatura, os valores $\alpha(T)$ também aumentam não apresentando a oscilação observada no caso sem defeitos.

No DWCNT com 2 AIs, em comparação com o DWCNT sem defeitos, a $T = 250$ K o valor de $\alpha \cong -1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, e para $T = 800$ K o valor de $\alpha \cong -0,62 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, porém apesar da proximidade de alguns valores de $\alpha(T)$, dessas duas estruturas, com e sem defeitos, em determinadas temperaturas, os valores de $\alpha(T)$ para o CET do comprimento do DWCNT sem defeitos teve variações que oscilaram entre $\alpha \cong -0,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha \cong -1,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ enquanto que para o DWCNT com 2 AIs, as variações de $\alpha(T)$ para o CET do comprimento foi entre $\alpha \cong -0,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha \cong -1,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Como os valores absolutos do CET dos nanotubos DWCNTs com e sem defeitos são muito semelhantes, mostramos abaixo as Figura 36 e 37, representando respectivamente o CET do comprimento e do raio dos três DWCNTs, onde em cada gráfico, apresentamos as três curvas para os nanotubos (5,5)@(10,10) sem defeitos, com 2 AIs e com 25 sp³, de modo que as diferenças se tornem visíveis.

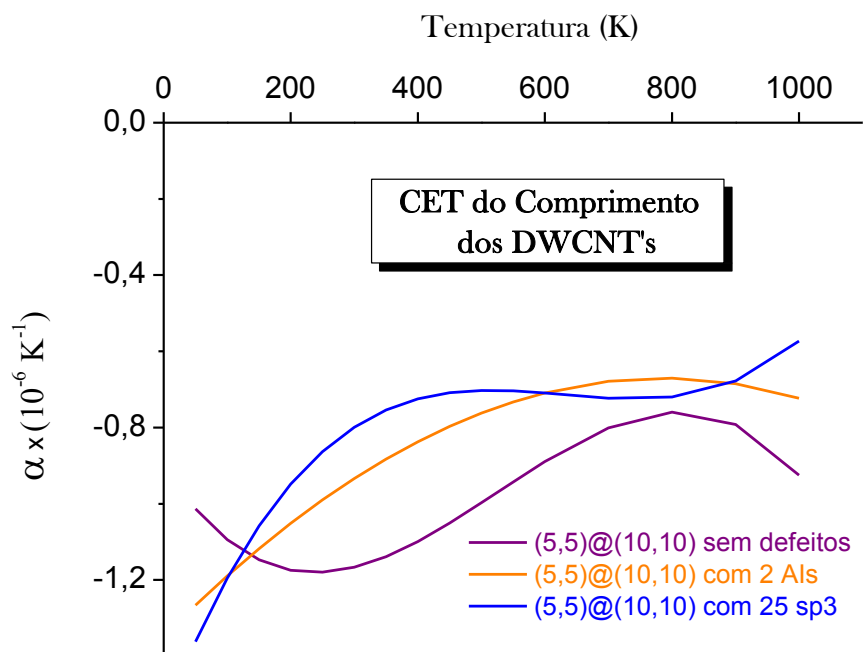


Figura 36: Coeficiente de expansão térmica (CET) do comprimento em função da temperatura dos 3 (três) DWCNTs, (5,5)@(10,10) sem defeitos (linha violeta), o (5,5)@(10,10) com 2 AIs (linha laranja), e o (5,5)@(10,10) com 25 sp³ (linha azul).

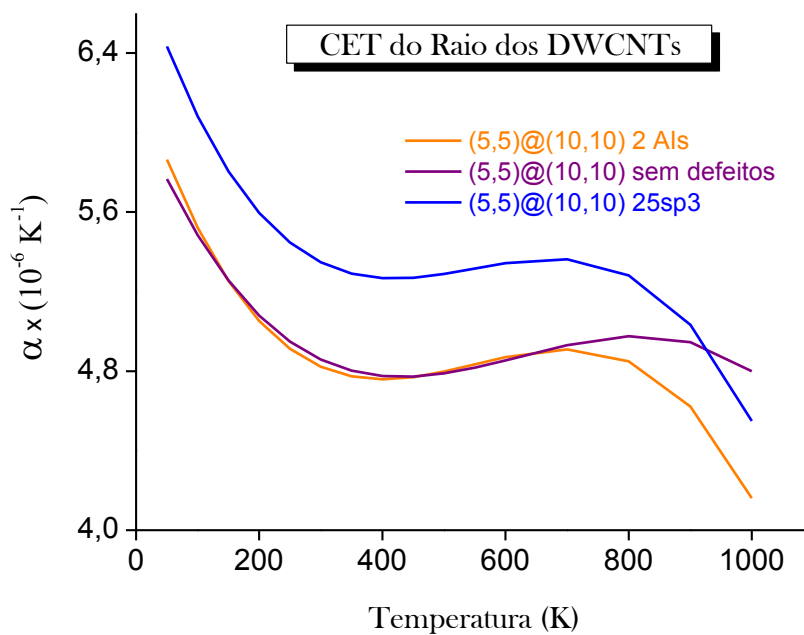


Figura 37: Coeficiente de expansão térmica (CET) do raio em função da temperatura dos 3 (três) DWCNTs, (5,5)@(10,10) sem defeitos, o (5,5)@(10,10) com 2 AIs, e o (5,5)@(10,10) com 25 sp³.

A Figura 36 mostra que, pelo menos até 600 K, o CET do comprimento do nanotubo diminui, em módulo, com o número de defeitos. Esse resultado está coerente com o que se espera devido aos defeitos, pois cada defeito, AI ou sp^3 , gera ligações químicas do tipo sp^3 que são características do diamante. É sabido que o coeficiente de expansão térmica do diamante é positivo e vale $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (KRISHNAN, 1946). Assim, na medida em que os defeitos aumentam, o nanotubo reduz, em módulo, seu coeficiente de expansão térmica, eventualmente se tornando positivo para valores elevados de defeitos. Isso será verificado posteriormente após os estudos com as simulações dos nanotubos com mais defeitos. As discrepâncias nas extremidades das curvas $\alpha(T)$ podem decorrer de flutuações e erros na determinação da função de ajustes das curvas nos pontos de extremidade.

Em relação aos valores positivos de $\alpha(T)$ para o CET do raio do (10,10) SWCNT, foi possível identificar que no intervalo de temperaturas entre 50 K a 800 K, o CET varia de $\alpha \cong 1,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a $\alpha \cong 1,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Os valores de $\alpha(T)$ tende a aumentar para temperaturas superiores a 850 K, correspondendo a uma maior dilatação do diâmetro do nanotubo. Esses resultados possuem a mesma ordem de grandeza daqueles apresentados por MANIWA *et al.* (2001), porém com sinal inverso. Conforme comentado anteriormente, a barra de erros $(-0,15 \pm 0,20) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para o CET do diâmetro do SWCNT obtida por MANIWA *et al.* (2001) sugere que o resultado que os autores obtiveram não é muito conclusivo.

Para o DWCNT sem defeitos, os valores obtidos para $\alpha(T)$ do raio também são positivos, no entanto diminuem com o aumento da temperatura, chegando ao valor mínimo de $\alpha \cong 4,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $T \cong 450 \text{ K}$ (conforme a Figura 37).

Para o DWCNT com dois átomos de carbono intersticiais, os resultados do CET do raio são bastante similares ao do DWCNT sem defeitos para temperaturas até $T \cong 700 \text{ K}$, como se vê na Figura 37. Esses resultados são esperados pois o número de defeitos é muito pequeno em comparação ao tamanho e ao número de átomos da estrutura. Já para o

coeficiente de expansão térmica da estrutura com 25 sp^3 , vemos que ele é maior do que o valor para a estrutura sem defeitos em quase todo o intervalo de temperaturas. Isso também pode ser entendido como um efeito da expansão térmica positiva decorrente do aumento no número de ligações do tipo sp^3 na estrutura. De modo semelhante ao CET do comprimento, as discrepâncias nas extremidades das curvas $\alpha(T)$ podem decorrer de flutuações e erros na determinação da função de ajustes das curvas nas extremidades.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta dissertação, aplicamos a técnica de simulação de dinâmica molecular no estudo dos efeitos da temperatura no comprimento e raio de equilíbrio de três DWCNTs, sem e com defeitos. Obtivemos e analisamos os coeficientes de expansão térmica tanto do comprimento ao longo do seu eixo quanto do raio dessas estruturas, iniciando, também, uma análise de variações deste coeficiente com a presença de defeitos na estrutura. Realizaremos os cálculos com mais defeitos e para os dois tipos de defeitos, de modo a obter uma visão mais precisa dos efeitos dos defeitos na expansão térmica dos tubos.

Pretendemos, também, realizar o estudo do coeficiente de expansão térmica das estruturas com quiralidade $(4,0)@(13,0)$ DWCNT, bem como estudar os efeitos dos números e tipos de defeitos na estrutura.

Lembramos que, aqui, estudamos apenas as estruturas com quiralidade $(10,10)$ SWCNT sem defeitos e a estrutura com quiralidade $(5,5)@(10,10)$ DWCNT sem defeitos e com os defeitos formados pela presença de átomos adicionais localizados entre as camadas do nanotubo, chamado de defeito de “átomo intersticial” ou “AI”, e o segundo tipo de defeito corresponde à ligação direta entre as camadas do nanotubo, chamado este de “ sp^3 ”. Assim, estudaremos cinco estruturas por tipo de defeito e quiralidade, cada uma correspondendo às quantidades de 2, 25, 50, 75, e 100 defeitos, respectivamente.

Com isso, para cada estrutura de determinada quiralidade, serão estudados dez tipos de nanotubos com diferentes números e tipos de defeitos (cinco nanotubos com defeitos AI e 5 nanotubos com os defeitos sp^3 entre as camadas), totalizando assim, vinte estruturas diferentes.

Neste presente trabalho, foram estudados a expansão térmica de quatro tipos de nanotubos, dentre estes o (5,5)@(10,10) DWCNT com 2 (dois) AIs e 25 (vinte e cinco) sp^3 . Para conclusão deste trabalho de Mestrado pretendemos finalizar os estudos da expansão térmica das estruturas (5,5)@(10,10) DWCNT e (4,0)@(13,0) DWCNT, apresentando os estudos dos dez tipos de nanotubos com diferentes números e tipos de defeitos (cinco nanotubos com defeitos AI e 5 nanotubos com os defeitos sp^3 entre as camadas), para cada uma dessas duas estruturas, totalizando assim os estudos para as vinte estruturas diferentes. Pretendemos publicá-los em revista científica os resultados finais destes estudos.

7 REFERÊNCIAS E BIBLIOGRAFIA

AGUIAR, M. A. M. de. **Tópicos de Mecânica Clássica**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Livraria da Física, 2011

ALAMUSI, HU N., JIA B., ARAI M., YAN C., LI J., LIU Y., ATOBE S., FUKUNAGA H. Prediction of thermal expansion properties of carbon nanotubes using molecular dynamics simulations. **Computational Materials Science**, v. 54, p. 249-254, 2012.

BAO, W., MIAO, F., CHEN, Z., ZHANG, H., JANG, W., DAMES, C., LAU, C. N. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 562-566, 2009.

BISSO, B. O. Vida y future: El papel electrónico de grafeno estaría disponible en el 2015. **Empresa Editora El Comercio**, Lima, out. 2012. Disponível em: <<http://elcomercio.pe/blog/vidayfuturo/2012/10/el-papel-electronico-de-grafen>> Acesso em 22 out. 2013.

BRENNER, D. W., SHENDEROVA, O. A., HARRISON, J. A., STUART, S. J., NI, B. SINNOTT, S. B. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. **Journal of Physics: Condensed Matter** 14, p. 783–802, 2002.

CAO, G., CHEN, X., KYSAR, J. W. Apparent thermal contraction of single-walled carbon nanotubes. **PHYSICAL REVIEW B** 72, New York, 2005.

DE VOLDER, M. F. L., TAWFICK, S. H., BAUGHMAN, R. H., HART, A. J. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. **Science**, v. 339, p. 535 – 539, 2013.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., AVOURIS, P. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications**. Topics in Applied Physics, v. 80. Berlin: Springer, 2001.

FONSECA, A. F., BORDERS, T., BAUGHMAN, R. H., CHO, K. Load transfer between cross-linked walls of a carbon nanotube. **PHYSICAL REVIEW B** 81, Rio de Janeiro, 2010.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **PHYSICAL REVIEW A** 31, p. 1695-1697, 1985.

HÜNENBERGER, P. H. Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations. In: HOLM, C., KREMER, K. **Advanced Computer Simulation Approches for Soft Matter Sciences I**. Berlim: Springer, p. 105-149, 2005.

IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, p. 56 – 58, 1991.

KRISHNAN, R. S. Thermal Expansion of Diamond. **Proceedings of the Indian Academy of Science A**, v. 24, p. 33 – 45, 1946.

KWON, Y. K., BERBER, S., TOMÁNEK, D. Thermal contraction of carbon fullerenes and nanotubes. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, vol. 92, n.1, 2004.

LAVARDA, F. C. **Física Computacional I: Apostila de Fortran**. Disponível em: <<http://wwwp.fc.unesp.br/~lavarda/>> Acesso em 23 abr. 2014

LI, J. Basic Molecular Dynamics. In: YIP, S. **Handbook of Materials Modeling**. Massachusetts Institute of Technology, Columbus, OH, USA: Springer Netherlands. 2005. p. 565-588.

LIMA, M. D., LI, ANDRADE, M. J., FANG S., JIYOUNG, OH, SPINKS G. M., KOZLOV, M. E., HAINES, C. S., SUH, D., FOROUGH, J., KIM, S. J., CHEN, Y., WARE, T., SHIN, M. K., MACHADO, L. D., FONSECA, A. F., MADDEN, J. D. W., VOIT, W. E., GALVÃO, D. S., BAUGHMAN, R. H. Electrically, Chemically, and Photonically Powered Torsional and Tensile Actuation of Hybrid Carbon Nanotube Yarn Muscles. **Science**, v. 338, p. 928 - 932, 2012.

MANIWA, Y., FUJIWARA, R., KIRA, H., TOU, H., KATAURA, H., SUZUKI, S., ACHIBA, Y., NISHIBORI, E., TAKATA, M., SAKATA, M., FUJIWARA, A., SUEMATSU, H. Thermal expansion of single-walled Carbon nanotube (SWCNT) bundles: X-ray diffraction studies. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 64, 2001.

MARIMUTHU, N. P. **Determination of coefficient of thermal expansion of single-walled carbon nanotubes using molecular dynamics simulation**. 2005. 65f. Dissertation (Master of Science) - Florida State University, 2005.

MUNIZ, A. R., GUARNETTI, L. J., FONSECA A. F. DETERMINATION OF THE THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF NANOSTRUCTURED MATERIALS USING MOLECULAR DYNAMICS. 2014, Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ, de 19 a 22 de Outubro de 2014, Florianópolis, SC.

NOSE, S. "A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods". **Journal of Chemical Physics**, 81, p. 511–519, 1984.

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**, v. 306, p. 666 – 669, 2004.

NOVOSELOV, K. S., JIANG, D., SCHEDIN, F., BOOTH, T. J., KHOTKEVICH, V. V., MOROZOV, S. V., GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 102, n. 30, p. 10451 – 10453, 2005.

PLIMPTON, S., Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, **Journal of Computational Physics**, v 117, p 1-19, 1995.

REBECCA, S. E., KARL S. C. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, p. 38–51, 2013

RINO, J. P., STUDART, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 838-845, 2001.

SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**, London: Imperial College Press, 1998.

SATO, F. **Introdução a Métodos Computacionais Aplicados à Física**. Departamento de Física – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF, nov. 2009. Disponível em: < <http://www.fisica.ufjf.br/~sjfsato/fiscomp1/node1.html> >. Acesso em 10 de Junho de 2014.

SCHELLING, P. K., KEBLINSK, P. Thermal expansion of carbon structures. **PHYSICAL REVIEW B** 68, 2003.

SOUZA FILHO, A. G., FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v.30, n.7, p. 1695-1703, 2007.

STUART, S. J., TUTEIN, A. B., HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 14, p. 6472 - 6486, 2000.

VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **PHYSICAL REVIEW**, v. 159, n. 1, p. 98 – 103, 1967.

WEISS, P. S., DRESSELHAUS, M. S. A Conversation with Prof. Mildred Dresselhaus: A Career in Carbon Nanomaterials. **ACS Nano** v. 3, n. 9, p. 2434-2440, 2009.