



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SÉRGIO GOMES DOS SANTOS

OSCILAÇÕES DE NANOANÉIS E NANOFITAS DE MÖBIUS E  
EMPACOTAMENTO DE CADEIAS CARBÔNICAS

FORTALEZA

2013

SÉRGIO GOMES DOS SANTOS

OSCILAÇÕES DE NANOANÉIS E NANOFITAS DE MÖBIUS E  
EMPACOTAMENTO DE CADEIAS CARBÔNICAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Valder Nogueira Freire

.

Coorientador: Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano.

FORTALEZA  
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S238o Santos, Sérgio Gomes dos.  
Oscilações de nanoanéis e nanofitas de Möbius e empacotamento de cadeias carbônicas / Sérgio Gomes dos Santos. – 2013.  
59 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2013.  
Orientação: Prof. Dr. Valder Nogueira Freire.  
Coorientação: Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano.
1. Dinâmica molecular. 2. Nanoestruturas de carbono. 3. Nanofita. 4. Fita de Möbius. 5. Empacotamento.  
I. Título.

CDD 530

---

SÉRGIO GOMES DOS SANTOS

OSCILAÇÕES DE NANOANÉIS E NANOFITAS DE MÖBIUS E  
EMPACOTAMENTO DE CADEIAS CARBÔNICAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 19/12/2013.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr.Valder Nogueira Freire (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr.Ewerton Wagner Santos Caetano  
(Coorientador)  
Inst. Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

---

Prof. Dr.Roberto Rivelino de Melo Moreno  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

---

Prof. Dr. Luis Orlando Ladeira  
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

---

Prof. Dr.Josué Mendes Filho  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr.Eudenilson Lins Albuquerque  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

*Ao meu pai, in  
memoriam*

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Dito isso, ofereço meus sinceros agradecimentos a:

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro para realização desta Tese;

Ao Departamento de Física e à pós-graduação, por ter me acolhido tão bem e tornado possível o desenvolvimento desta tese;

Ao Prof. Valder Nogueira, pela orientação na conclusão deste trabalho e de muitos outros em toda minha vida acadêmica;

Ao Professor Doutor Ewerton Wagner Santos Caetano, pelas considerações e co-orientação nesses trabalhos.

Ao professor Raimundo Nogueira da Costa Filho, pela colaboração e orientação no capítulo de empacotamento de cadeias carbônicas.

A minha mãe, por todo amor, e por sempre, de sua maneira, acreditar em mim;

A meu pai, Eurípedes, que não viu o filho virar doutor mas acreditava nisso até o fim de sua vida;

Aos amigos do grupo *Labinitio*, Fraciné, Eveline, Roner, por todo apoio, ajuda e momentos de alegria;

Aos amigos George Frederick, Pablo Abreu e José Junior, Ana Tereza, Apiano, Ivan (Brother);

A minha esposa Larissa Elias, mãe dos meus filhos Rael e Lia! Sou um homem melhor por sua presença em minha vida. Te amo!

A todos os demais amigos e familiares que não cito aqui mas ajudaram, todos a seu modo, na conclusão deste trabalho.

## RESUMO

Nesta tese usamos técnicas de dinâmica molecular clássica para investigar três problemas relevantes para nanosistemas baseados em carbono. Primeiro, foi feita uma descrição do deslizamento axial de nanoanéis normais de carbono (Normal Carbon Nanorings - NCNs) e de nanoanéis de Möbius (Möbius Carbon Nanorings - MCNs) ao longo de um nanotubo de carbono de parede simples com extremidades abertas e passivadas com hidrogênio. Estruturas NCN e MCN, ambas com fórmula química  $C_{300}H_{100}$ , e SWCNTs com quiralidades (16,16), (18,18) e (20,20) foram selecionadas para a realização das simulações computacionais de dinâmica molecular usando o programa Forcite. Os sistemas NCN:CNT exibiram um movimento oscilatório com frequência inicial de 10 gigahertz decaindo lentamente com o tempo, enquanto a amplitude se manteve praticamente constante, exceto para o sistema com nanotubo de quiralidade (16,16). Por outro lado, o sistema MCN:CNT apresentou forte amortecimento, parando efetivamente de oscilar após 400 ps para todos os casos MCN:CNT investigados. Num segundo trabalho, investigamos o empacotamento de poliacetileno ( $C_nH_{2n+2}$ ) dentro de um fullereno  $C_{560}$ , tendo sido obtidos dois comportamentos distintos com o crescimento da cadeia: o raio de giração, a princípio, cresce linearmente com o número de átomos de carbono, mas depois atinge um regime de saturação quando  $n$  fica em torno de 200.

**Palavras-chave:** dinâmica molecular; nanoestruturas de carbono; nanofita; fita de Möbius; empacotamento.

## ABSTRACT

Classical molecular dynamics techniques were employed to investigate three relevant problems for carbon-based nanosystems. First, we described the axial sliding of normal carbon nanorings (NCNs) and Möbius carbon nanorings (MCNs) along a single-walled carbon nanotube with hydrogen-terminated edges. C<sub>300</sub>H<sub>100</sub> NCN and MCN nanostructures, along with armchair single-walled carbon nanotubes with chiralities (16,16), (18,18), and (20,20) were selected to perform molecular dynamics simulations using the Forcite program. The NCN:CNT systems exhibited an oscillatory movement with an initial frequency of about 10 gigahertz, decaying slowly with time, while the amplitude remained practically constant, except for the (16,16)-CNT. The MCN:CNT systems initially oscillated as the NCN:CNT, but a strong damping regime ensued, effectively stopping the oscillation after 400 ps for all MCN:CNT structures investigated. Second, the packing of polyacetylene (C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>) inside the C<sub>560</sub> fullerene was simulated. With polyacetylene growth, two regimes were observed: the radius of gyration increases linearly with the number of carbon atoms in the chain, followed by a saturation regime that occurs when  $n = 200$ .

**Keywords:** molecular dynamics; carbon nanostructures; nanostrip; Möbius strip; packing.

## LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 – Pesquisadores querem explorar a Tabela Periódica de Elementos da mesma forma que um pintor usa a palheta de cores. O objetivo é criar novos materiais e modificar os que existem [3]. . . . .</p>	13
<p>Figura 2 – Exemplos de nanoestruturas de carbono: (a) grafeno; (b) nanotubo; (c) fulereno C<sub>60</sub>; (d) nanocesta (<i>nanobasket</i>, "nanocesta"); (e) fita de Möbius; (f) diamantóide adamantano, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. . . . .</p>	14
<p>Figura 3 – Ilustração da ligação covalente do diamante: <b>(a)</b> representação de uma combinação linear <math>sp^3</math> dos orbitais <math>s</math> e <math>p</math> do diamante; <b>(b)</b> do lado esquerdo, o arranjo dos átomos em três dimensões na rede do diamante. O átomo <math>A</math> está no centro do tetrágono (linhas tracejadas) formado pelos átomos equivalentes <math>B, B', B''</math> e <math>B'''</math>; à direita, o diagrama de energia para os estados atômicos <math>s</math> e <math>p</math> para a combinação <math>\phi_i^A</math> e <math>\Phi_i^B</math> linear e para os estados ligantes <math>\Psi_i^A</math> e antiligante <math>\Psi_i^B</math>. Setas para cima e para baixo representam os dois estados possíveis de spin para os elétrons. . . . .</p>	16
<p>Figura 4 – (a) Foto do grafite em um lápis comum; (b) diamante lapidado. . . . .</p>	17
<p>Figura 5 – (a) Planos do grafite; (b) uma das fases cristalinas da folha de grafite. . . . .</p>	18
<p>Figura 6 – (a) Estrutura cristalina do diamante; (b) estrutura do diamante e, em destaque, carbono com hibridização <math>sp^3</math> ligado a mais 4 carbonos. . . . .</p>	19
<p>Figura 7 – (a) Estrutura aberta de um fulereno C<sub>60</sub>; (b) fulereno C<sub>60</sub>. . . . .</p>	20
<p>Figura 8 – (a) Coranuleno C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>; (b) gaiola baseada no C<sub>60</sub> armazenando hidrogênio; (c) vista de topo de um C<sub>540</sub> seccionado armazenando hidrogênio; (c) vista de topo do nanocone de carbono, tendo em destaque na cor laranja o anel pentagonal responsável pela curvatura da estrutura [1]; (d) vista lateral do nanocone de carbono [1]. . . . .</p>	21
<p>Figura 9 – À esquerda, esquema teórico da formação de um nanotubo. À direita, exemplos de nanotubos: (a) <i>armchair</i>; (b) <i>zigzag</i>; e (c) quiral [11]. . . . .</p>	22
<p>Figura 10 – Relação entre a rede cúbica de face centrada do diamante e estruturas diamantóides [10]. . . . .</p>	24
<p>Figura 11 – <b>À esquerda:</b> Potencial de Morse; <b>À direita:</b> Potencial do oscilador harmônico simples. . . . .</p>	30
<p>Figura 12 – Representação do caminho do algoritmo Steepest-descent em uma dimensão. . . . .</p>	37

Figura 13	<i>Representação em duas dimensões do método do gradiente conjugado.</i> . . .	37
Figura 14	<i>Primeiro experimento de fricção em nanoescala [2]</i> . . . . .	40
Figura 15	<i>Vista lateral de um (a) nanoanel normal de carbono (NCN) e (c) nanoanel de carbono Möbius de uma volta (MCN) correndo fora (20,20) de nanotubos de carbono em <math>t = 0</math> ps e <math>t = 33</math> ps; (b) vistas frontais em <math>t = 0</math> ps e <math>t = 33</math> ps do NCN (esquerda) e MCN (direita) deslizando coaxialmente ao longo do nanotubo de carbono interno. Geometrias iniciais das estruturas NCN e MCN (cor cinza) e geometrias <math>t = 33</math> ps (cor verde) são mostrados.</i> . . . . .	42
Figura 16	<i>Snapshots do nanoanel de carbono (esquerda) and Nanoanel de carbono com uma volta de Möbius (direita) enquanto eles deslizam abrangendo um nanotubo de carbono (20,20) com comprimento de 14.8 nm e raio de 1.36 nm em (a) 1.0, (b) 22.5, (c) 45.0, (d) 67.5, (e) 90.0, (f) 112.5, (g) 135.0 and (h) 157.0 ps.</i> . . . . .	44
Figura 17	<i>Evolução temporal da coordenada relativa do centro de massa do nanoanel (CM), em relação aos nanotubos de carbono em <math>T = 300</math>K para nanotubos com quiralidade (16,16), (18,18) e (20,20).</i> . . . . .	45
Figura 18	<i>Evolução temporal da coordenada relativa do centro de massa do nanoanel (CM), em relação aos nanotubos de carbono CMs em <math>T = 300</math>K para nanotubos com quiralidades (16,16), (18,18) e (20,20)</i> . . . . .	47
Figura 19	<i>(a) Imagem de 15 partículas de fago (também chamado de bacteriófago) em gelo vítreo. (b) superfície rederinzada de 2 nm de resolução (c) cavidade aproximadamente esférica do fago (d,e) seção transversal central do fago (f) DNA empacotado coaxialmente dentro da cavidade.[5].</i> . . . . .	50
Figura 20	<i>Empacotamento de Fio em cavidade esférica. No topo a baixa tensão e abaixo em alta tensão [20].</i> . . . . .	51
Figura 21	<i>(a) Poliacetileno, (b) Fulereño <math>C_{540}</math>, (c) Superfície de van der Waals do Fulereño com foco onde se colocou a molécula de Poliacetileno.</i> . . . . .	52
Figura 22	<i>Três momento do empacotamento. De cima pra baixo: <math>n=20,100,200</math>. Para melhor, só os carbonos são mostrados.</i> . . . . .	53
Figura 23	<i>Raio de Giração da molécula fora de cavidade esférica e em cavidade esférica.</i> . . . . .	54
Figura 24	<i>Raio de Giração da molécula fora de cavidade esférica e em cavidade esférica.</i> . . . . .	55
Figura 25	<i>Volume de van der Waals do caso encapsulado e do caso não encapsulado.</i>	55
Figura 26	<i>Área de van der Waals do caso encapsulado e do caso não encapsulado.</i> .	56

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	12
	REFERÊNCIAS . . . . .	26
2	TEORIA DA MODELAGEM MOLECULAR CLÁSSICA . . . . .	29
2.1	<b>Os Ensembles Estatísticos</b> . . . . .	34
2.2	<b>Minimizadores de Energia</b> . . . . .	35
2.2.1	O algoritmo <i>steepest – descent</i> para minimização energética . . . . .	36
2.2.2	Método dos Gradientes Conjugados . . . . .	36
	REFERÊNCIAS . . . . .	39
3	OSCILAÇÕES EM NANOANÉIS E NANOFITAS DE MOBIUS . . . . .	40
3.1	<b>Oscilações em nanoescala</b> . . . . .	40
3.2	<b>Simulação</b> . . . . .	41
3.3	<b>Resultados</b> . . . . .	43
3.4	<b>Conclusão</b> . . . . .	48
	REFERÊNCIAS . . . . .	49
4	EMPACOTAMENTO DE CADEIAS CARBÔNICAS EM FULLERENO C540 . . . . .	50
4.1	<b>Introdução</b> . . . . .	50
	REFERÊNCIAS . . . . .	57
5	CONCLUSÃO . . . . .	58
	APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO DA TESE . . . . .	59

## 1 INTRODUÇÃO

A Nanotecnologia tem como cerne a investigação e *design* de materiais ou dispositivos em nível atômico e molecular visando aplicações tecnológicas, enquanto a Nanociência visa fundamentar os alicerces da nova fronteira do conhecimento consequente do universo nanoscópico [35]. Trata-se de um amálgama de conhecimentos, sendo característica a integração do saber humano já que, diluindo-se a visão científica de especializações exageradas, Física, Química, Biologia e outras disciplinas se entrelaçam. Da sobreposição de conhecimentos díspares especializados surgem aplicações em uma diversidade de áreas não correlatas como materiais, eletrônica, óptica, biosensores, novos fármacos e sistemas para entrega dos mesmos, etc [33]. Persegue-se então a construção de sistemas nanoscópicos (nanoestruturas, nanopartículas, *nanoclusters*,...) [15, 25], que possuem dimensões  $\leq 100$  nanômetros ( $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$ ):

(i) de baixo para cima, *e.g.*, a partir dos átomos até se chegar aos nanosistemas, como na criação de fulerenos e nanotubos, atualmente bem conhecidas nanoestruturas que em sua maior parte são feitas de átomos de carbono. Neste caso, os pesquisadores querem navegar na Tabela Periódica dos elementos químicos, e explorar as infinitas possibilidades de combinação dos mesmos em nível nanoscópico - ver Fig. 1;

(ii) de cima para baixo, onde diversos processos são capazes de reduzir as dimensões de sistemas *bulk* a escalas nanométricas, como é o caso na atual tecnologia de semicondutores, onde técnicas litográficas chegam a "nanoesculpir" nanodispositivos, obtendo-se camadas com dimensões de poucos nanômetros. Ambos os tipos de construção de sistemas nanoscópicos podem ocorrer na obtenção de nanopartículas correlacionadas, como é o caso de diamantóides e nanodiamantes, que são nanoestruturas de carbono obtidas a partir do arranjo cristalino do diamante: os diamantóides são sintetizados pela natureza (ocorrem no petróleo) ou artificialmente – processo de baixo para cima; por outro lado, os nanodiamantes são nanopartículas que podem ser obtidas pela "explosão" controlada de diamantes – violento processo de cima para baixo.

Desde a criação do Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscope*) em 1981 [2], e do desenvolvimento da Microscopia de Transmissão de Elétrons (TEM - *Transmission Electron Microscopy*) [9], que permitiram a manipulação e, de um certo modo, a visualização atômica e molecular, a Nanotecnologia pouco a pouco de especulação tornou-se realidade. O grande desafio da Nanotecnologia encontra-se no fato de que materiais conhecidos de longa data em escala "macro" (ma-

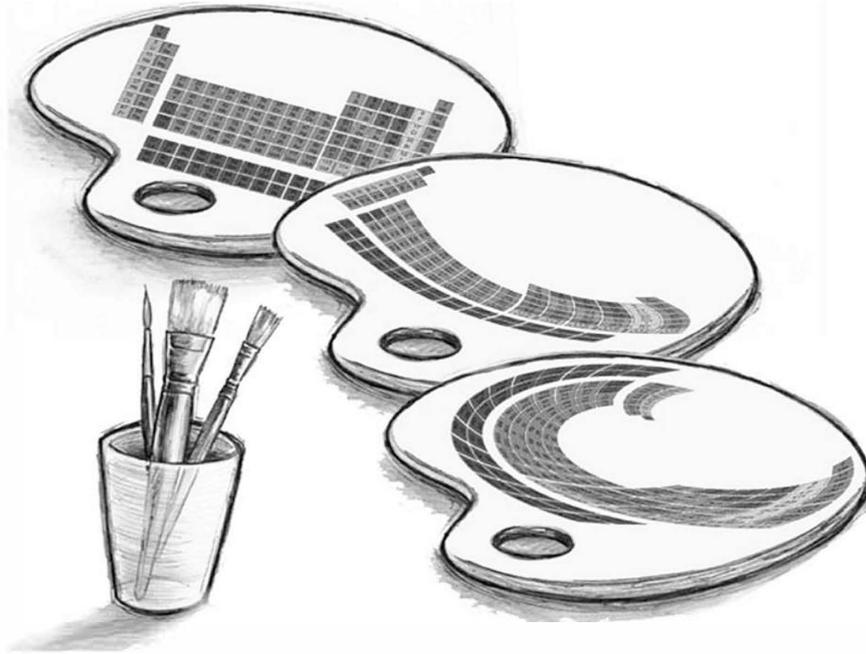


Figura 1: Pesquisadores querem explorar a Tabela Periódica de Elementos da mesma forma que um pintor usa a palheta de cores. O objetivo é criar novos materiais e modificar os que existem [3].

teriais *bulk*) comportam-se de maneira bastante diferente na escala nanométrica. Isto acontece por que defeitos nas superfícies, efeitos de forma e de confinamento quântico passam a ser bem mais importantes devido às dimensões reduzidas. Por exemplo, o advento de nanopartículas mostrou que com a redução do tamanho, o *gap* de energia das mesmas cresce em direção ao *gap* HOMO-LUMO (HOMO - *highest occupied molecular orbital*; LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*) das suas moléculas constitutivas, sendo bem maior do que o *gap* de energia do material *bulk*. Portanto, as propriedades das nanoestruturas são fortemente influenciadas por defeitos e substituições nas superfícies, forma e arranjos geométricos, e a natureza quantizada da matéria. O tamanho e a forma das nanopartículas determinam que propriedades relacionadas às superfícies passem a ser tão ou mais relevantes que propriedades relacionadas ao volume.

Nanosistemas à base de carbono como estruturas planares (grafenos), fulerenos (descobertos em 1985 por Kroto *et al.* [29]), nanotubos (descobertos por Ijima em 1991 [18]), e nanoagregados (*nanoclusters*, sendo os diamantóides e nanodiamantes casos especiais) e seus derivativos tem suas propriedades altamente dependentes da quantidade de átomos de carbono que os constituem (tamanho) e dos arranjos espaciais (forma) dos seus átomos de carbono constitutivos - ver Fig. 2. Entretanto, da mesma maneira que novas propriedades e fenômenos aparecem em escala nanoscópica, problemas, desafios e necessidades também surgem oriundos da evolução dessa área emergente. Com o aperfeiçoamento nas duas últimas décadas do *hardware* e, não com menos importância, dos

algoritmos computacionais (software mais conviviais), cálculos simulacionais tornaram-se viáveis em custo e tempo. A Nanociência e a Simulação Computacional tem se alinhado continuamente na investigação de outrora inarrodáveis problemas de interesse em física, química, bioquímica, medicina, farmácia e etc.

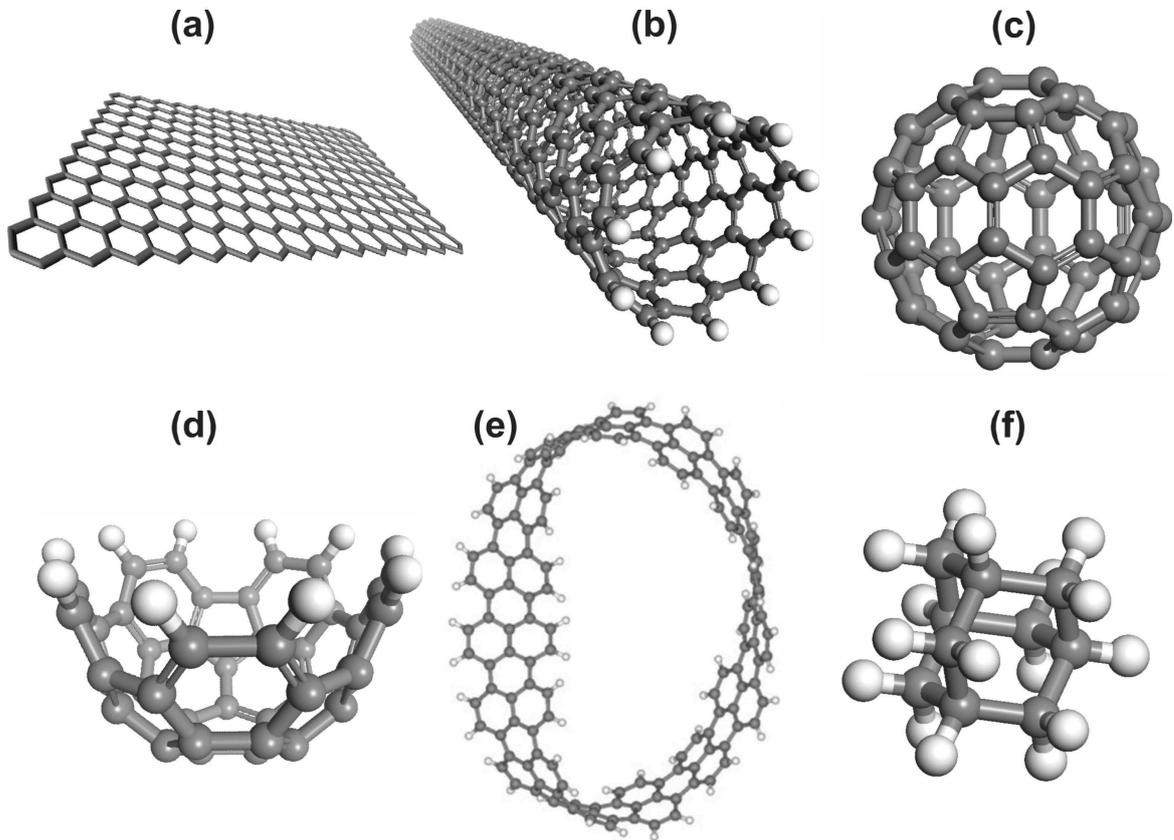


Figura 2: Exemplos de nanoestruturas de carbono: (a) grafeno; (b) nanotubo; (c) fulereno  $C_{60}$ ; (d) nanocesta (*nanobasket*, "nanocesta"); (e) fita de Möbius; (f) diamantóide adamantano,  $C_{10}H_{16}$ .

O escopo desta tese é o estudo da interação entre nanoestruturas de carbono, com ênfase na obtenção de resultados teóricos voltados à compreensão de efeitos mecânicos em escala nano. O cerne da tese é a realização de cálculos de modelagem molecular clássica interações de van der Waals, e otimizações de geometria. O Apêndice A da tese mostra os aspectos teóricos da modelagem molecular clássica.

Já que as nanoestruturas em foco na tese tem o carbono como constituinte básico, uma breve revisão das propriedades deste elemento faz-se necessária. Não existe nenhum elemento da tabela periódica que apresente química tão versátil quanto o carbono. Além de ser um dos elementos mais abundantes existentes na natureza, o carbono forma a espinha dorsal de quase todas as moléculas importantes para a vida, como o DNA e as proteínas. A flexibilidade de fazer ligações consigo mesmo, consequência da quantidade de hibridizações realizadas por ele, dá ao carbono a capacidade de formar diversas estruturas alotrópicas. O carbono é o primeiro elemento da coluna IV–A, significando que no seu estado fundamental sua configuração tem dois elétrons fortemente ligados no nível  $1s^2$ , e quatro elétrons na banda de valência  $2s^2$  e  $2p^2$ . De todos os elementos da coluna IV–A, somente o carbono pode ter configurações  $sp^1$ ,  $sp^2$ , e  $sp^3$ . Isto se deve ao fato do carbono ser o único átomo da coluna IV–A que não contém elétrons internos tipo  $p$  [24]. No caso de outros elementos da coluna IV–A, como o silício (Si) e o germânio (Ge), a interação entre o orbital de valência  $p$  e os elétrons internos tipo  $p$  aumenta a energia da configuração  $sp^2$ . Esses dois elementos apresentam essencialmente hibridização tipo  $sp^3$  e isso pode ser a razão pela qual os compostos orgânicos não são feitos de Si e Ge. A grande diversidade de possibilidades de compartilhamento dos elétrons é uma das características que torna o carbono um elemento bastante interessante. Quando ligado ao oxigênio, o carbono forma o dióxido de carbono  $CO_2$ , que é responsável por todo o desenvolvimento da vida vegetal. Quando carbono é ligado ao hidrogênio, pode se formar (dependendo das condições de reação) diversos hidrocarbonetos  $C_nH_m$ , os quais são essenciais para a indústria de combustíveis.

A versatilidade do carbono depende das diferentes configurações dos seus estados eletrônicos compartilhados, ou seja, da natureza da ligação entre dois carbonos vizinhos. Seus orbitais hibridizam-se por estarem em níveis energéticos próximos, ou seja, combinam-se obedecendo algumas características. Quando o carbono está neutro, a distribuição de seus seis elétrons é feita nos orbitais  $1s$ ,  $2s$ , e  $2p$ . Dependendo da hibridização dos orbitais  $s$  e  $p$ , essas estruturas tem diferentes propriedades, ainda que possuam o mesmo tipo de ligação química. Os elétrons dos orbitais  $1s$  estão ligados fortemente com o núcleo e assim participam muito fracamente das ligações. Eles são chamados elétrons de caroço. Os elétrons dos orbitais  $2s$  e  $2p$  por sofrerem fracamente das interações do

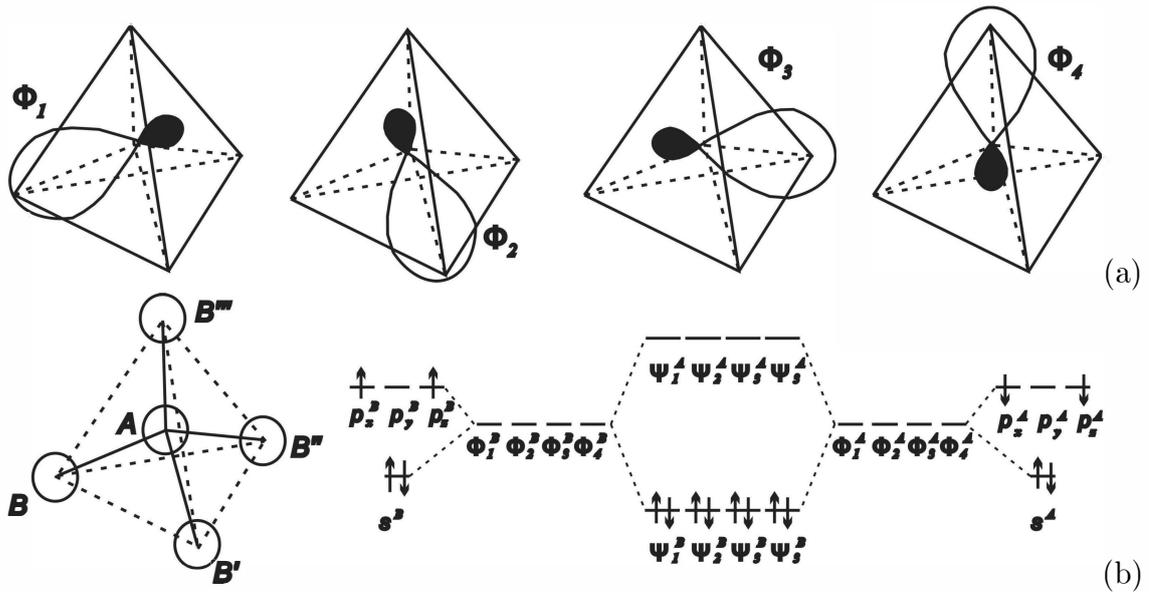


Figura 3: Ilustração da ligação covalente do diamante: (a) representação de uma combinação linear  $sp^3$  dos orbitais  $s$  e  $p$  do diamante; (b) do lado esquerdo, o arranjo dos átomos em três dimensões na rede do diamante. O átomo  $A$  está no centro do tetrágono (linhas tracejadas) formado pelos átomos equivalentes  $B, B', B''$  e  $B'''$ ; à direita, o diagrama de energia para os estados atômicos  $s$  e  $p$  para a combinação  $\phi_i^A$  e  $\Phi_i^B$  linear e para os estados ligantes  $\Psi_i^A$  e antiligante  $\Psi_i^B$ . Setas para cima e para baixo representam os dois estados possíveis de spin para os elétrons.

núcleo estão sujeitos a participar das ligações químicas. Eles são chamados elétrons de valência. Quando um elétron do orbital  $s$  combina-se com  $n$  elétrons da camada  $p$ , tem-se a hibridização  $sp^n$ , onde  $n$  varia de 1 até 3. Quando o carbono está na estrutura do diamante, seus quatro elétrons de valência ocupam o vértice de um tetraedro e seu "caroço" está no centro deste tetraedro, formando ligações  $\sigma$  com seus vizinhos, os quais ocupam o vértice da estrutura (ver a Fig. 3). Todos os elétrons estão em estado ligado, o que garante uma estabilidade e uma estrutura cristalina robusta, como é bem conhecido no caso do diamante, que é um dos materiais mais duros existentes.

Graças à quantidade de ligações que o carbono pode formar, a diversidade de alótropos que ele apresenta é maior do que a de qualquer outro elemento da tabela periódica. A partir de 1960, os materiais à base de carbono despertaram considerável interesse devido a produção de diamante sintético. Esta descoberta gerou um grande impacto na ciência dos materiais, e teve como consequência imediata a síntese do primeiro grafite pirolítico altamente orientado (*highly oriented pyrolytic graphite* - HOPG). Estas descobertas despertaram nos pesquisadores um maior interesse em novas formas estruturais do carbono. Enquanto estruturas *bulk* à base de carbono como o diamante, grafite, e diamantóides eram conhecidas de longa data, outras estruturas como carbono amorfo, fulerenos e nanotubos foram descobertas nos meados da década de 1980.

O grafite e o diamante são dois materiais que, embora formados igualmente por arranjos de ligações covalentes entre átomos de carbono, possuem características bastante distintas. O grafite é um material opaco, extremamente mole, com pequeno brilho metálico, sendo um ótimo condutor de eletricidade; por outro lado, o diamante é transparente, possui elevada dureza, e é isolante [11, 40]. O grafite é uma das formas mais populares e estáveis do carbono. Sua estrutura cristalina consiste de planos paralelos e sucessivos de uma rede cristalina hexagonal ligadas por interações van der Waals. Essa interação fraca (quando comparada com as ligações  $\sigma$  do plano sobre a folha) permite as camadas deslizarem entre si, fazendo do grafite um material bastante quebradiço, possibilitando assim seu uso como lubrificante (o pó do lápis é um ótimo lubrificante – ver Fig. 4). Os átomos de carbono do grafite apresentam hibridização  $sp^2$  e ligam-se a mais três átomos com distância de  $1,412 \text{ \AA}$  (planar, covalente) e de  $3,35 \text{ \AA}$  (inter-planar, não-covalente). Uma camada está sempre deslocada de sua vizinha, de tal modo que o átomo de cada anel está no centro da camada adjacente, como mostra a Fig. 5. O conjunto de orbitais  $p$  perpendiculares ao plano forma então estados deslocalizados que permeiam todos os átomos da rede, o que se parece com uma ligação metálica. A combinação destes estados deslocalizados cria uma superposição das bandas, conferindo um caráter metálico ao material.

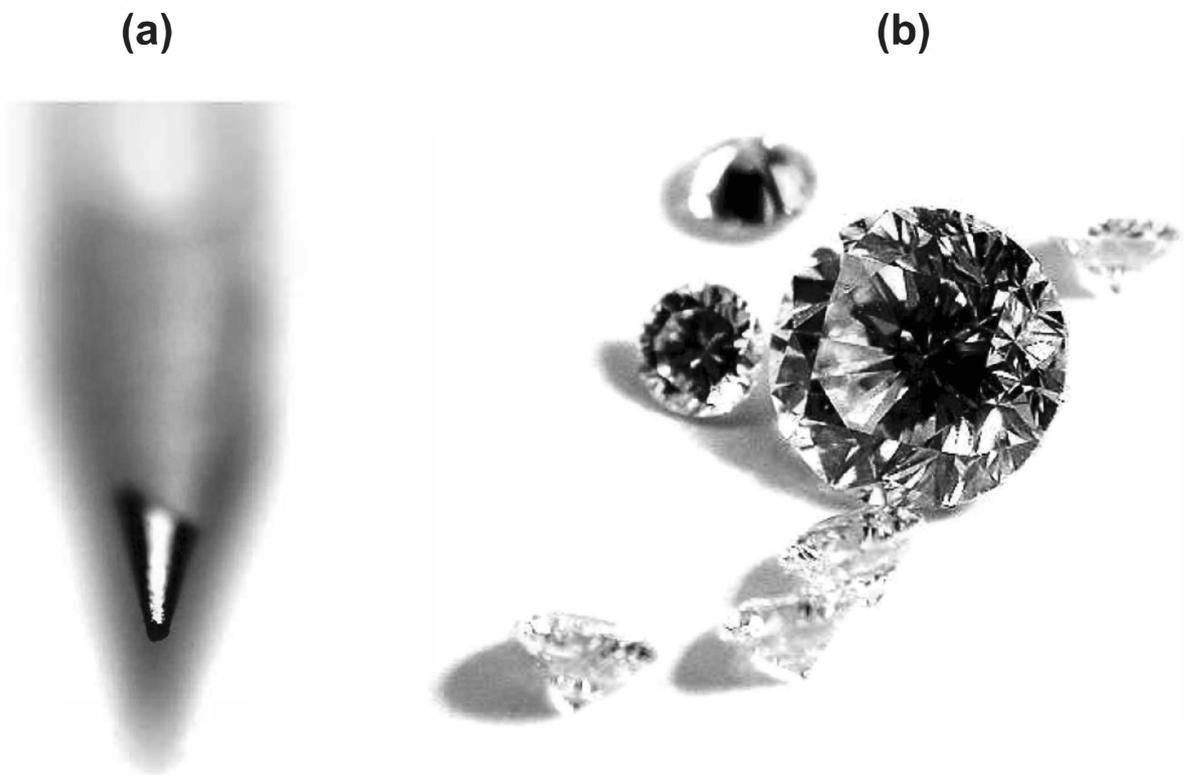


Figura 4: (a) Foto do grafite em um lápis comum; (b) diamante lapidado.

O diamante é a segunda forma mais conhecida do carbono. Os átomos de sua estrutura tem hibridização  $sp^3$ , fazendo assim com que seus átomos conectem-se por 4 ligações  $\sigma$  distribuídas num tetraedro regular, com um dos átomos no centro da estrutura. Nesta estrutura, a distância da ligação entre dois átomos de carbono é 1,56 Å. A estrutura cristalina do diamante é bastante rígida, já que as ligações  $\sigma$  formadas são bem mais fortes do que as ligações  $\pi$  entre os planos do grafite – ver Fig. 6. O diamante é isolante com *gap* de energia de 5,4 eV; ele apresenta uma elevada barreira de potencial entre suas bandas de valência e condução, o que dificulta a maioria das transições ópticas, tornando-o praticamente invisível em todo espectro eletromagnético.

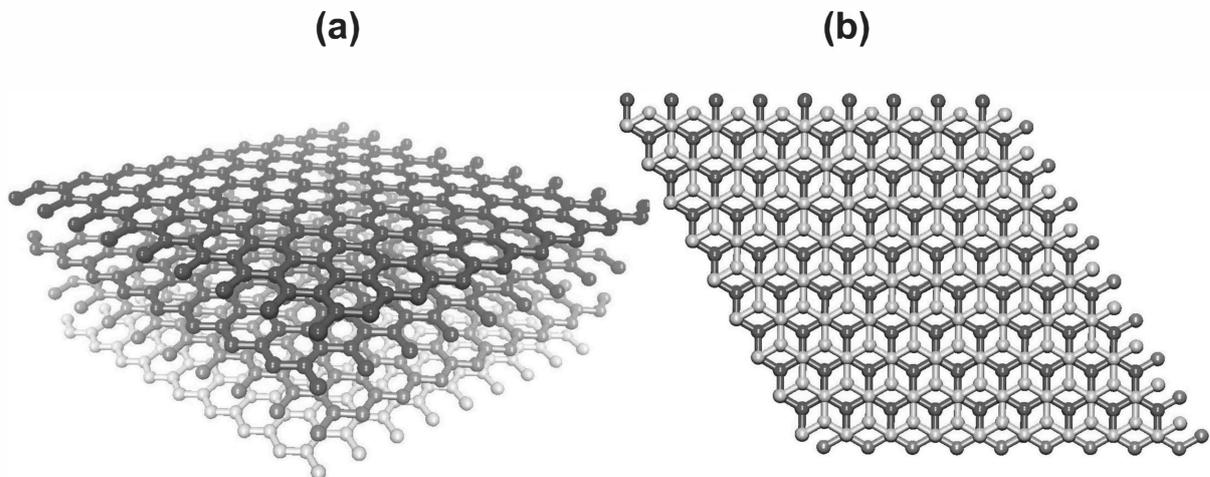


Figura 5: (a) Planos do grafite; (b) uma das fases cristalinas da folha de grafite.

O prêmio Nobel de Química de 1996 foi outorgado a três químicos que descobriram a primeira forma alotrópica molecular do carbono, o fulereno. Esses químicos, o inglês Harold W. Kroto e os americanos Robert F. Curl e Richard E. Smalley encontraram acidentalmente o fulereno quando tentavam criar polinas (longas cadeias de carbono). Especulavam serem as polinas responsáveis por linhas espectrais não identificadas provenientes da luz do espaço sideral. Como resultado das suas experiências, Kroto *et al.* [29] sempre encontravam, entre os outros materiais, um aglomerado de 60 átomos de carbono. Mesmo depois de purificações, o aglomerado permanecia. Kroto, grande admirador do arquiteto Richard Buckminster Fuller (idealizador dos famosos domos geodésicos, obtidos a partir de faces hexagonais encurvadas graças à combinação com pentágonos), sugeriu que os aglomerados de 60 átomos de carbono seriam uma molécula de 20 hexágonos e 12 pentágonos com átomos de carbono nos vértices – ver Fig. 7). A estrutura dos  $C_{60}$  foi submetida a vários testes teóricos de estabilidade [11, 12], sendo amplamente discutida na literatura. Cálculos de várias propriedades físicas foram realizados, incluindo energias eletrônicas [42], espectros ópticos [6], modos vibracionais [13, 37, 27], propriedades elétricas e magnéticas [26], entre outras.

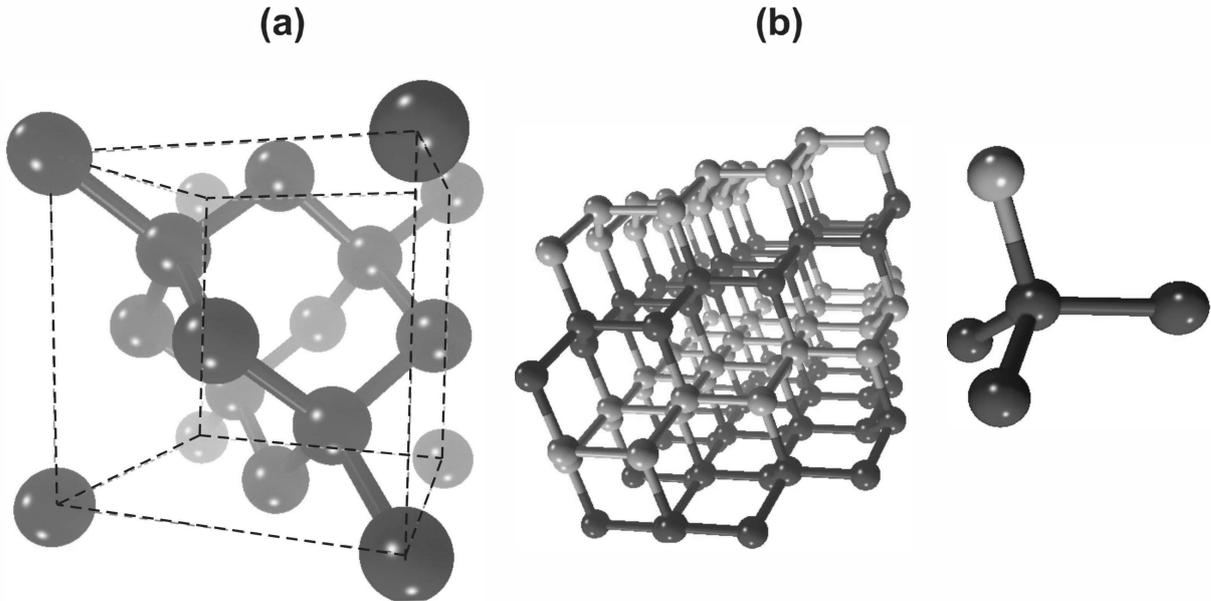


Figura 6: (a) Estrutura cristalina do diamante; (b) estrutura do diamante e, em destaque, carbono com hibridização  $sp^3$  ligado a mais 4 carbonos.

Os quatro elétrons na camada de valência do carbono dão ao fulereno  $C_{60}$  duzentos e quarenta elétrons de valência, onde 180 desses elétrons formam ligações entre os átomos com nível de energia abaixo da superfície de Fermi. Eles estabilizam a estrutura, mas não contribuem para a condução. Os outros sessenta elétrons restantes são distribuídos por toda a molécula, fazendo os orbitais moleculares não saturados criarem bandas eletrônicas [24], tornando elevada a eletroafinidade desta molécula. O uso biotecnológico do fulereno é factível ppor sua notável propriedade de aceitar elétrons mediante processos de foto-excitação [19]. As moléculas  $C_{60}$  não são inertes frente a moléculas biológicas, mas suas aplicações biológicas são limitadas por sua baixa solubilidade em solventes polares. Entretanto, apesar desse material ser inerte à água, sua alta eletroafinidade provoca a formação de radicais livres [43]. Dessa forma, recai-se então em duas grandes dificuldades em relação a aplicações biológicas do fulereno: (i) sua baixa solubilidade [39]; (ii) seu alto potencial de toxicidade [47]. A solubilidade pode ser resolvida por funcionalizações ou substituições químicas na gaiola do fulereno [5]. Com relação a sua toxidade, existem estudos concluindo que, em alguns casos, quando não modificados, os fulerenos não parecem ser tóxicos, embora os seus derivados solúveis em água demonstrem ser bastante tóxicos em células cultivadas [4]. Na literatura especializada já se vê algumas aplicações biológicas dos fulerenos [31].

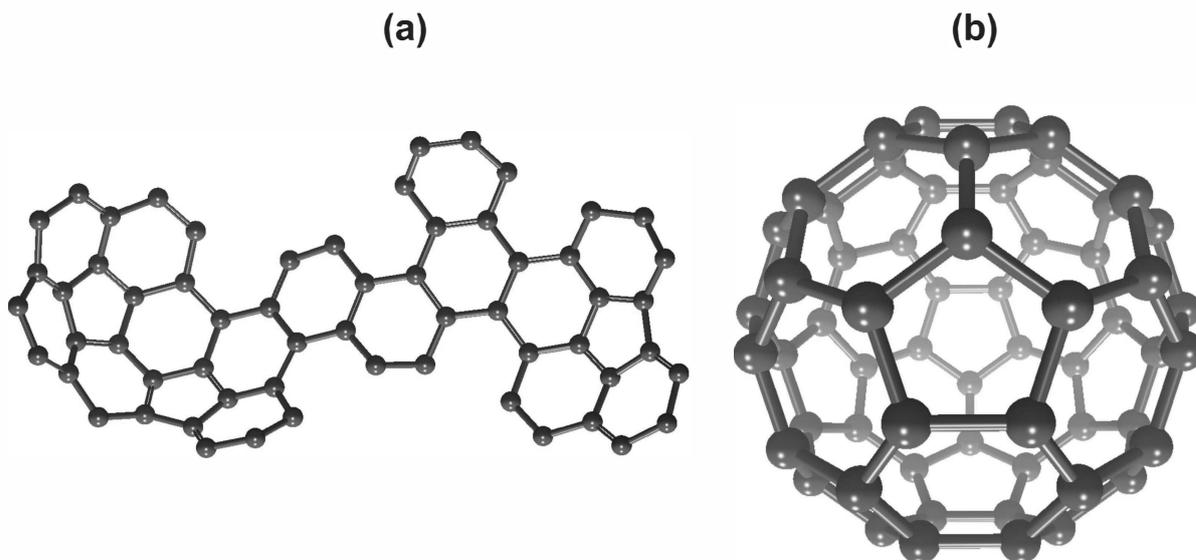


Figura 7: (a) Estrutura aberta de um fulereno  $C_{60}$ ; (b) fulereno  $C_{60}$ .

Descobriu-se posteriormente que os fulerenos constituem uma classe de estruturas fechadas contendo  $20 + 2m$  ( $m=0,1,2,3,\dots$ ) átomos de carbono, onde  $m$  é o número de hexágonos da estrutura, existindo portanto fulerenos maiores ( $C_{70}$ ,  $C_{80}$ , etc). O  $C_{60}$  é o mais simétrico dos fulerenos, já que sua estrutura icosaédrica truncada (um sólido de Arquimedes) tem nos vértices dos seus hexágonos e pentágonos átomos de carbono. Esta configuração é possível pela hibridização intermediária entre  $sp^2$  e  $sp^3$ . Muitas das propriedades interessantes desse material, como a supercondutividade e a facilidade para transformar-se em diamante, advém da hibridização mista. A hibridização é principalmente  $sp^2$  porque cada carbono faz três ligações, uma dupla e duas simples, mas devido à curvatura há também contribuições dos orbitais híbridos  $sp^3$ . Em fulerenos maiores, essa hibridização fica cada vez mais próxima da hibridização  $sp^2$ , fazendo assim com que estes fulerenos apresentem propriedades semelhantes ao grafite.

A molécula coranuleno  $C_{20}H_{10}$  (um anel ciclopentano acoplado a cinco anéis de benzeno na forma de uma tijela) foi reconhecida por Eiji Osawa em 1970 como um subconjunto da estrutura de uma bola de futebol, e isto o permitiu sugerir que a forma completa de uma bola de futebol de átomos de carbono poderia existir, prevendo assim a existência dos fulereno. Uma renascença do estudo de fragmentos de fulerenos na forma de tijelas está em desenvolvimento, e a síntese de várias moléculas similares ao coranuleno tem sido realizadas, sendo algumas tijelas mais rasas e outras mais profundas – ver Fig. 8(a). Vale salientar que a abertura de um buraco na superfície de fulerenos por clivagem química está recebendo atenção pois gaiolas abertas permitem o acesso de pequenas moléculas às cavidades. Isto dá origem a uma série de aplicações práticas relacionadas a complexos endohédricos com fragmentos de metal, gases nobres, e outros átomos simples dentro

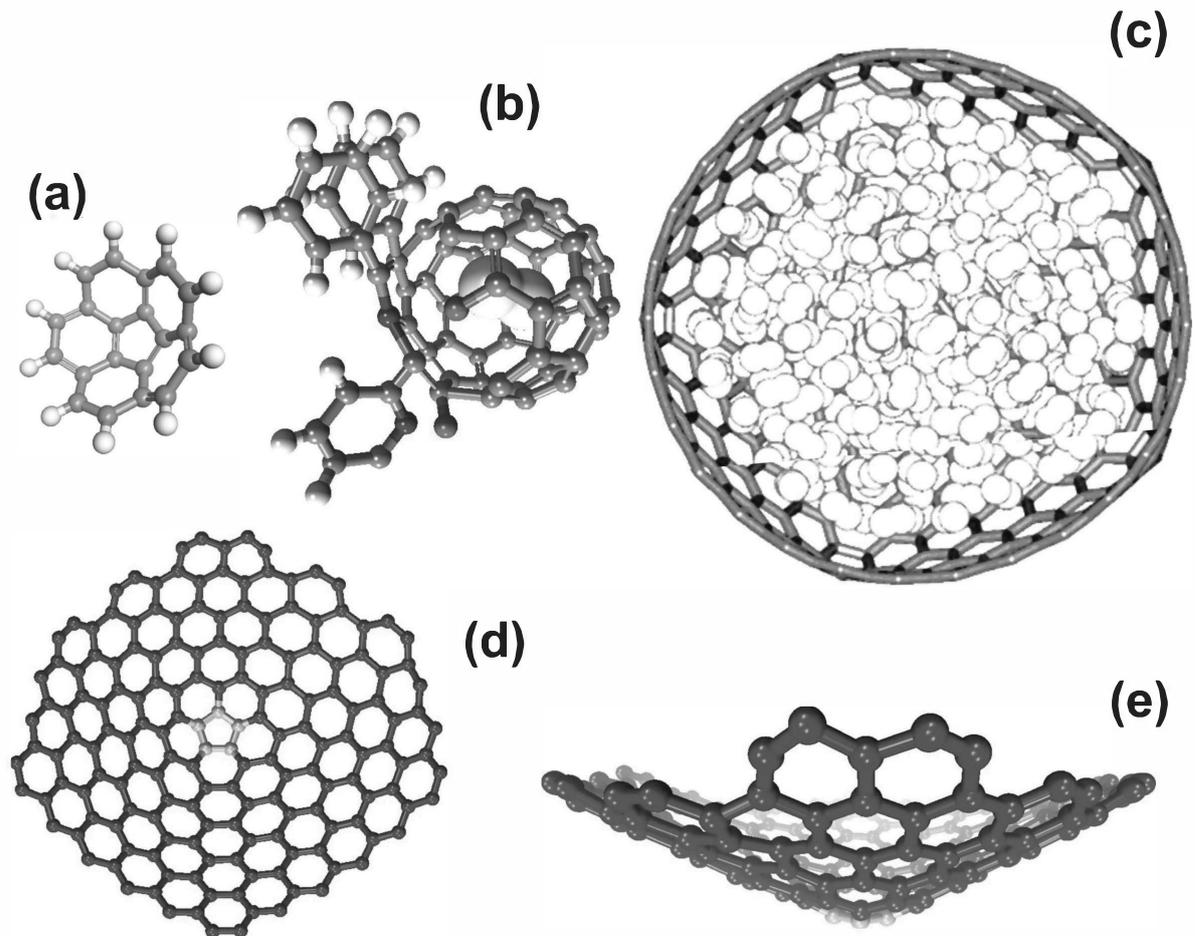


Figura 8: (a) Coranuleno  $C_{20}H_{10}$ ; (b) gaiola baseada no  $C_{60}$  armazenando hidrogênio; (c) vista de topo de um  $C_{540}$  seccionado armazenando hidrogênio; (c) vista de topo do nanocone de carbono, tendo em destaque na cor laranja o anel pentagonal responsável pela curvatura da estrutura [1]; (d) vista lateral do nanocone de carbono [1].

das gaiolas (Fig. 8(b)). Por outro lado, quando um defeito pentagonal é introduzido em uma folha de grafite, através da extração de uma secção de  $60^\circ$ , por exemplo, se juntarmos as bordas da fatia formada dessa folha teremos a formação de um cone – ver Fig. 8(c). A presença de pentágonos forma uma curvatura na estrutura planar da folha de grafeno de  $2\pi/6$  no ápice do cone grafítico e sua ocorrência na topologia da ponta do nanotubo é análoga [45]. Essas terminações tem obtido um interesse diferenciado entre os pesquisadores, já que estados eletrônicos com picos ressonantes foram observados [45]. Sabe-se que é a presença de anéis pentagonais ou heptagonais na folha de grafeno que dá a curvatura conhecida na superfície de nanoestruturas baseadas no grafeno. Estas nanoestruturas assim formadas foram denominadas de nanocones. Eles foram observados em 1994 e sintetizados posteriormente por pirólise de alguns hidrocarbonetos por Krishnan *et al.* [28], que obteve nanocones com ângulos de  $19^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $85^\circ$  e  $113^\circ$ . Estes ângulos estão relacionados com a presença de um certo número de pentágonos na folha grafítica.

Com o advento de novas espécies moleculares formadas por carbono puro como

os fulerenos, houve um grande estímulo ao estudo de novas estruturas formadas por camadas de grafite, como por exemplo os chamados *bucky-onions* (camadas esféricas e concêntricas de grafite) [46], e os nanotubos de carbono (formados por camadas cilíndricas e concêntricas de grafite). Juntamente com os fulerenos, os nanotubos de carbono são considerados formas alotrópicas do carbono, as primeiras formas alotrópicas moleculares. Os nanotubos foram descobertos por Iijima como produtos minoritários da produção de fulerenos [18], e se tornaram a nanoestrutura mais estudada da última década. O nanotubo de carbono pode ser melhor descrito como uma folha de grafite enrolada em uma direção – ver Fig. 9. O grande fascínio dos nanotubos vem do fato de apresentarem propriedades que estão relacionadas ao efeito de confinamento quântico dos elétrons ao longo da circunferência formada pelas camadas de grafite. Com o aumento do número de camadas de grafite, ocorre um aumento do caráter semicondutor deste material. Existem inúmeras maneiras de enrolar-se uma folha de grafite e formar tubos helicoidais. Dependendo da largura da folha de grafite, esta pode enrolar-se e formar nanotubos com diferentes estruturas e propriedades [41, 16]. Cada nanotubo vem especificado por um vetor quiral que corresponde à direção de enrolamento da folha de grafeno. Na Fig. 9 é apresentado de forma esquemática tal procedimento teórico.

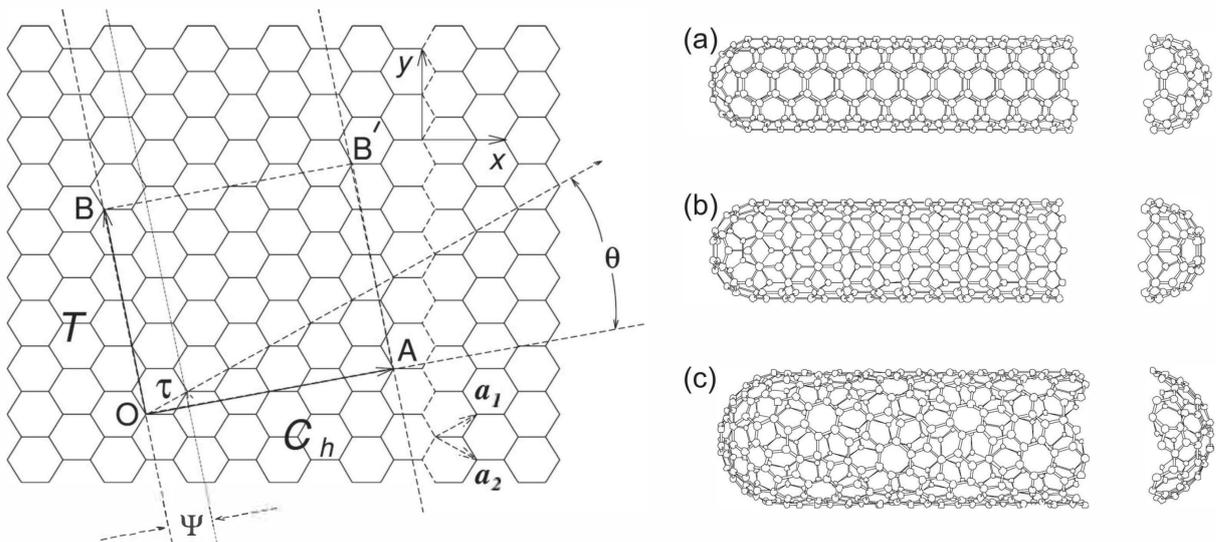


Figura 9: À esquerda, esquema teórico da formação de um nanotubo. À direita, exemplos de nanotubos: (a) *armchair*; (b) *zigzag*; e (c) quiral [11].

Sobrepondo os pontos  $O$  com  $A$  e  $B$  com  $B'$  obtemos um nanotubo. O ângulo  $\theta$  é medido em relação à direção *zigzag*. Assim, um nanotubo com  $\theta = 0^\circ$  é chamado de *zigzag*, aquele com ângulo  $\theta = 30^\circ$  é um nanotubo tipo *armchair*, e todos os formados com um ângulo quiral na faixa  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  são chamados nanotubos *quirais*. A direção  $\vec{OA}$  corresponde a uma parte do nanotubo perpendicular ao eixo do nanotubo ( $\vec{OB}$ ). O vetor quiral  $\vec{C}_h$ , também conhecido como *vetor de Hamada*, pode ser escrito como:

$$\vec{C}_h = n \cdot \mathbf{a}_1 + m \cdot \mathbf{a}_2 = (n, m) \quad (n, m \in \text{inteiros } 0 \leq |m| \leq |n|) \quad (1.1)$$

é definido sobre a rede hexagonal de átomos de carbono. O índice  $(m, n)$  caracteriza as propriedades do tubo por unidade de vetor de  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e do ângulo quiral  $\theta$ , como ilustra a Fig. 9. Nanotubos *zigzag* tem  $m=0$  e  $n=1,2,3\dots$  ( $\theta = 0^\circ$ ), *armchair* possuem  $m=n=1,2,3\dots$  ( $\theta = 30^\circ$  e os *quirais*  $n \neq m=1,2,3\dots$  ( $0^\circ < \theta < 30^\circ$ ). Os vetores  $\vec{C}_h$  e o vetor translacional  $\vec{T}$  definido por:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (1.2)$$

O diâmetro do nanotubo,  $d$ , é obtido de:

$$d = L/\pi = |\vec{C}_h/\pi| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}/\pi, \quad (1.3)$$

onde  $L$  é o comprimento do perímetro circunferencial do nanotubo,  $a$  é a constante de rede hexagonal,  $a = \sqrt{3}a_o$ , e  $a_o = 1.42 \text{ \AA}$  é o tamanho da ligação entre dois carbonos do nanotubo.

A expressão do ângulo quiral  $\theta$  em função de  $(m, n)$  é dada pela equação:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, \quad (1.4)$$

onde  $\theta = 0^\circ$  e  $30^\circ$  correspondem respectivamente aos tubos *zigzag* e *armchair* (Fig. 9), como comentado anteriormente.

Juntamente com fulerenos e nanotubos, os diamantóides são nanoestruturas de carbono com rigidez marcante, dureza, e estabilidade termodinâmica, assim como também interessantes propriedades eletrônicas, as quais podem ser utilizadas e aplicações químicas e farmacêuticas, assim como também em nanotecnologia [36]. Os diamantóides são moléculas de hidrocarbonos saturados na forma de gaiolas, possuindo uma grade rígida que é sobreposta à rede cristalina do diamante [38], formando uma série continua estrutural e cristais moleculares – ver Fig. 10. O diamantóide mais simples é o adamantano ( $C_{10}H_{16}$ ) constituído da gaiola central de uma célula unitária simples do diamante. O adamantano foi descoberto em 1933 [17, 30], e sintetizado já em 1957. Os próximos membros da família dos nanoestruturas diamantóides são: o diamantano ( $C_{14}H_{20}$ ), primeiro sintetizado por Cupas *et al.* [8] em 1965, possuindo duas gaiolas da célula unitária do diamante; o trimantano ( $C_{18}H_{24}$ ), com três gaiolas da célula unitária do diamante. O isolamento e a estrutura de diamantóides de ordem mais elevada foi realizada por Dahl *et al.* [10], que isolou e cristalizou moléculas de diamantóides a partir do petróleo contendo de quatro a

onze células unitárias do diamante.

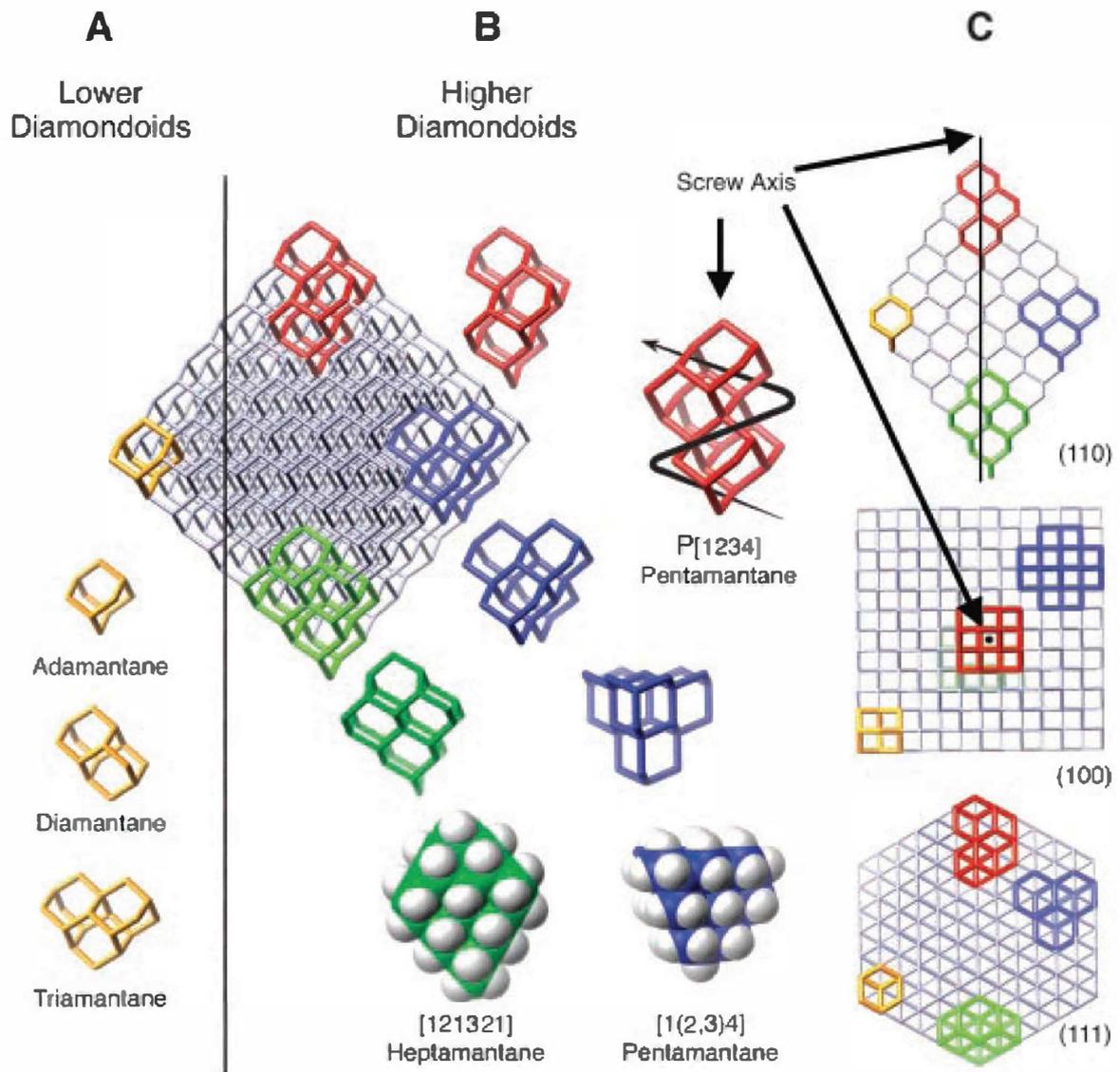


Figura 10: Relação entre a rede cúbica de face centrada do diamante e estruturas diamantóides [10].

Usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), McIntosh *et al.* [21] investigaram a estrutura de equilíbrio, a estabilidade, e as propriedades eletrônicas do adamantano, diamantano, tetramantano e decamantano, obtendo estimativas para o *gap* de energia HOMO-LUMO de 7.622 eV, 7.240 eV, 6.815 eV e 6.226 eV, respectivamente. Drummond *et al.* [14] demonstrou que nanopartículas obtidas a partir de gaiolas de diamantóides retêm propriedades de confinamento quântico somente até dimensões de cerca de 1 nm. Isto ocorre por que os autovalores HOMO decrescem continuamente com a redução do tamanho da nanopartícula de diamantóides, um comportamento que está em contraste marcante com nanopartículas de silício com terminação de hidrogênio [23]. A natureza deslocalizada do LUMO de nanopartículas  $C_{10}H_6$  produz uma energia de ligação excitônica anormalmente pequena, uma afinidade negativa por elétrons que levou a aplicação na fotoemissão monocromática de elétrons por monocamadas de diamantóides [47], e *gap* ópticos para as maiores nanopartículas que estão abaixo do valor para o diamante *bulk* [14, 22].

Por outro lado, a funcionalização seletiva de diamantóides é um passo fundamental para o desenvolvimento de bioaplicações, o que se realiza através da modificação da superfície por grupos ionogênicos ( $-NH_2$ ,  $-COOH$ , etc), e imobilização covalente ou não-covalente de moléculas ativas biologicamente [7]. De fato, amantadina é um adamantano modificado pelo grupo  $-NH_2$ , com formas 1-Aminoadamantano e 2-Aminoadamantano, a primeira devido a substituição em algum dos quatro sítios equivalentes CH, e a segunda devido a substituição em algum dos seis sítios equivalentes  $CH_2$ . Amantadine é um agente antiviral aprovado pela *Food and Drug Administration* desde 1976 para o tratamento em adultos do vírus da influenza do tipo A, sendo também muito efetivo no tratamento do mal de Parkinson [44]. A hidrofobicidade da gaiola de hidrocarbonos da amantadine permite que a mesma cruze a barreira do cérebro e entre no sistema nervoso central [20], embora alguns efeitos colaterais desta droga tenham sido observados [44].

## REFERÊNCIAS

- [1] S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tomsaneck: Phys. Rev. B **62**, R2291 (2000).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer: IBM Journal of Research and Development, 30, 4 (1986).
- [3] F. Borghetti, M. J. Guazelli: *Manual de Bolso das Tecnologias em Nanoescala ...e a Teoria do Little Bang*. ETC Group, 2005.
- [4] S. Bosi, L. Feruglio, T. Da Ros, G. Spalluto, B. Gregoretti, M. Terdoslavich, G. Decorti, S. Passamonti, S. Moro, M. Prato: J. Med. Chem, **47**, 6711 (2004).
- [5] M. Brettreich, A. Hirsch: Tetrahedron Letters **39**, 2731 (1998).
- [6] J. C. Charlier, J. P. Michenaud: Phys. Rev. Lett **70**, 1858 (1993).
- [7] P.-H. Chung, E. Perevedentseva, J.-S. Tu, C. C. Chang, C.-L. Cheng: Diamond & Related Materials **15**, 622 (2006).
- [8] C. Cupas, P. von R. Schleyer, D. J. Trecker: J. Am. Chem. Soc. **87**, 917 (1965).
- [9] Crewe, A. V., Wall, J., and Langmore, J. (1970). Visibility of single atoms. Science, 168(3934), 1338-1340
- [10] J. E. Dahl, S. G. Liu, R. M. K. Carlson: Science **299**, 96 (2003).
- [11] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund: *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, California, USA 1996.
- [12] M. S. Dresselhaus, R. Saito: Carbon **33**, 883 (1995).
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito: Phys. Rev. B **45**, 6234 (1992).
- [14] N. D. Drummond, A. J. Williamson, R. J. Needs, G. Galli: Phys. Rev. Lett. **95**, 096801 (2005).
- [15] R. P. Feynmann: Presentation at the annual meeting of the American Physical Society, California Institute of Technology, December 29, 1959. In: ROBBINS, J. (Ed.). *The pleasure of finding things out*. New York: Perseus Books, 1999.
- [16] J. E. Fischer: Chemical Innovation 30, 21 (2000).
- [17] J. Filik, J. N. Harvey, N. L. Allan, P. W. May, J. E.P. Dahl, S. Liub, R. M. K. Carlson: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **64**, 681 (2006).
- [18] S. Ijima: *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature **354**, 56 (1991).
- [19] B. M. Illescas, N. Martín: J. Org. Chem. **65**, 5986 (2000).
- [20] B. James, S. Viji, S. Mathew, M. S. Nair, D. Lakshmanan, R. A. Kumar: Tetrahedron Letters **48**, 6204 (2007).

- [21] G. C. McIntosh, M. Yoon, S. Berber, and D. Tománek: Phys. Rev. B **70**, 045401 (2004).
- [22] T. M. Willey, C. Bostedt, T. van Buuren, J. E. Dahl, S. G. Liu, R. M. K. Carlson, R. W. Meulenber, E. J. Nelson, L. J. Terminello: Phys. Rev. B **74**, 205432 (2006).
- [23] A. J. Williamson, J. C. Grossman, R. Q. Hood, A. Puzder, G. Galli: Phys. Rev. Lett. **89**, 196803 (2002).
- [24] E. Kaxiras: *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [25] R. W. Keyes: *Miniaturization of electronics and its limits*. IBM Journal of Research and Development, v. 44, n. 1/2, p. 84, (2000).
- [26] C. H. Kiang, W. A. Goddard, R. Beyers, D. S. Bethune: Carbon **33**, 903 (1995); P. M. Ajayan, J. M. Lambert, P. Bernier, L. Barbedette, C. Colliex, J. M. Planeix: Chem. Phys. Lett. **215**, 509 (1993).
- [27] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman: Nature **347**, 354 (1990); A. Loiseau, H. Pascard, S. Chenn: Phys. Lett. **256**, 246 (1996); M. Ata, A. J. Hudson, K. Yamaura, J. Kurilara: Appl. Phys. **34**, 4207 (1995); W. K. Maser, P. Bernier, J. M. Lambert, O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, V. Brotons, J. M. Planeix, B. Coq, P. Molinie, S. Lefrant: Synth. Met. **81**, 243 (1996)
- [28] A. Krishnan, E. Dujardin, M. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum, T. Ebbesen: Nature **388**, 451 (1997).
- [29] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162-163.
- [30] S. Landa, V. Machacek: Collect Czech. Chem. Commun. **5**, 1 (1993).
- [31] T. Mashino, K. Okuda, T. Hirota, M. Hirobe, T. Nagano, M. Mochizuki: Bioorganic and Medicinal Chemistry Letter **9**, 2959 (1999); S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, M. Prato: Eur. J. Med. Chem. **38**, 913 (2003); S. Marchesan, T. Da Ros, G. Spalluto, J. Balzarinib, and M. Prato: Bioorg. Med. Chem. Lett. **15**, 3615 (2005); T. Da Ros, M. Prato, Chemical Communications, 663 (1999).
- [32] J. C. Miller: *Integrated Electronics: Analog and Digital Circuits and Systems*. McGraw-Hill, New York, 1979.
- [33] H. S. Nalwa: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, 2004.
- [34] C. A. Mead: *Analog VLSI and Neural Systems*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1989.
- [35] J. C. Miller, R. Serrato, J. M. Represas-Cardenas: *The handbook of nanotechnology business, policy and intellectual property Law*. John Wiley and Sons, New York, 2004.
- [36] J. Oomens, N. Polfer, O. Pirali, Y. Ueno, R. Maboudian, P. W. Mayd., J. Filik, J. E. Dahl, Shenggao Liu, R. M. K. Carlson: J. Mol. Spect. **238**, 158 (2006).

- [37] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, A. K. Williams, S. Fang, Subbaswamy K. R., Menon M., Thess A., Smalley R.E., G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: *Science* **275**, 187 (1997).
- [38] S. L. Richardson, T. Baruah, M. J. Mehl, M. R. Pederson: *Chem. Phys. Lett.* **403**, 83 (2005).
- [39] R. S. Ruoff , S. T. Doris, R. Malhotra, D. C. Lorents: *J. Phys. Chem.* **97**, 3379 (1993).
- [40] J. B. Russel: *General Chemistry*, New York: Academic Press, (1980).
- [41] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992).
- [42] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **57**, 4145 (1998).
- [43] C. M. Saycs: *Nano Lett.* **4**, 1881 (2004).
- [44] J. Staničová, P. Kovalčík, L. Chinsky, P. Miškovský: *Vib. Spect.* **25**, 41 (2001).
- [45] R. Tamura e M. Tsukada: *Phys. Rev. B* **49**, 7697 (1994).
- [46] D. Ugarte: *Nature*, **359**, 707 (1992).
- [47] X.L. Yang, C. H. Fan, H. S. Zhu: *Toxicology in Vitro* **16**, 41 (2002).

## 2 TEORIA DA MODELAGEM MOLECULAR CLÁSSICA

Neste capítulo uma descrição dos métodos de simulação clássica utilizados neste trabalho será realizado. Quando efeitos quânticos são importantes para a descrição dinâmica do sistema como, por exemplo, em reações químicas, uma dinâmica molecular quântica deve ser empregada. Por outro lado, quando esses efeitos não se mostram essenciais para a descrição do sistema, ou se o custo computacional do tratamento quântico é muito alto para resolver algum problema físico da matéria condensada, podemos fazer algumas aproximações empírico-clássicas ou baseadas em cálculos quântico tabelados.

Neste ponto irá se tratar da Mecânica Molecular Clássica (MM) que, assim como a mecânica dos corpos macroscópicos, trata das interações entre os entes do sistema observado e as forças que agem sobre eles. A MM faz uso do mesmo princípio, sendo que seu objeto de estudo é especificamente átomos e/ou moléculas. Neste método, ligações químicas são representadas por potenciais harmônicos (pictoricamente pode se dizer que as moléculas são consideradas como uma coleção de massas ligadas por molas ou potenciais harmônicos). As possíveis interações são parametrizadas por considerações empíricas ou calculadas por métodos *ab initio*. Essas descrições são conhecidas como campos de força (CF). Em geral, os campo de força podem fornecer informação a respeito da estrutura e da dinâmica do sistema, sua energia total, entropia, energia livre e processos de difusão. No entanto, este método parte da aproximação de Bohr-Oppenheimer que, de forma simplificada, leva em consideração que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons (mais lentos), e com isso pode se separar as coordenadas eletrônicas e nucleares, encarando-as separadamente, deixando contudo este método incapaz de predizer qualquer propriedade relacionada à estrutura eletrônica.

Para a boa descrição de um problema físico na MM, precisa-se adequar o campo de força. No estudo de interações atômicas e moleculares os campos de força são compostos por termos harmônicos para estados ligados, e termos de van der Waals, Coulomb e Morse para estados não ligados. Nesta tese o campo de força universal implementado no pacote *Forcite* [4] foi utilizado.

Um exemplo analítico de campo de força é:

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_b D_b [1 - e^{-\alpha(b-b_0)}] + \sum_\theta H_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \\
 & \sum_\varphi H_\varphi [1 + s \cos(n\varphi)] + \sum_\chi H_\chi \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b'_0) (b' - b_0) + \\
 & \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta'_0) (\theta' - \theta_0) + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta} (b - b'_0) (\theta - \theta_0) + \\
 & \sum_b \sum_\theta F_{\varphi\theta\theta'} \cos(\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) + \sum_b \sum_\theta F_{\chi\chi'} \chi \chi' + \\
 & \sum \sum \varepsilon [(r^*/r)^{12} + 2(r^*/r)^6] + \sum q_i q_j / \varepsilon r_{ij}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

**Tipos de termo e custo computacional** → Na equação Eq. (2.1) os quatro primeiros somatórios são chamados de termos diagonais de valência do campo de força. Eles representam os termos de deformação de tamanho, ângulo, torção angular e interação fora do plano, respectivamente [3]. Desde que o número de interações de ligação é usualmente negligenciável relativo ao número de interações não ligantes, o custo adicional de usar o potencial Morse, que é mais preciso do que o potencial do oscilador harmônico é insignificante, então esta é a opção padrão do pacote Forcite – ver Fig. 60.

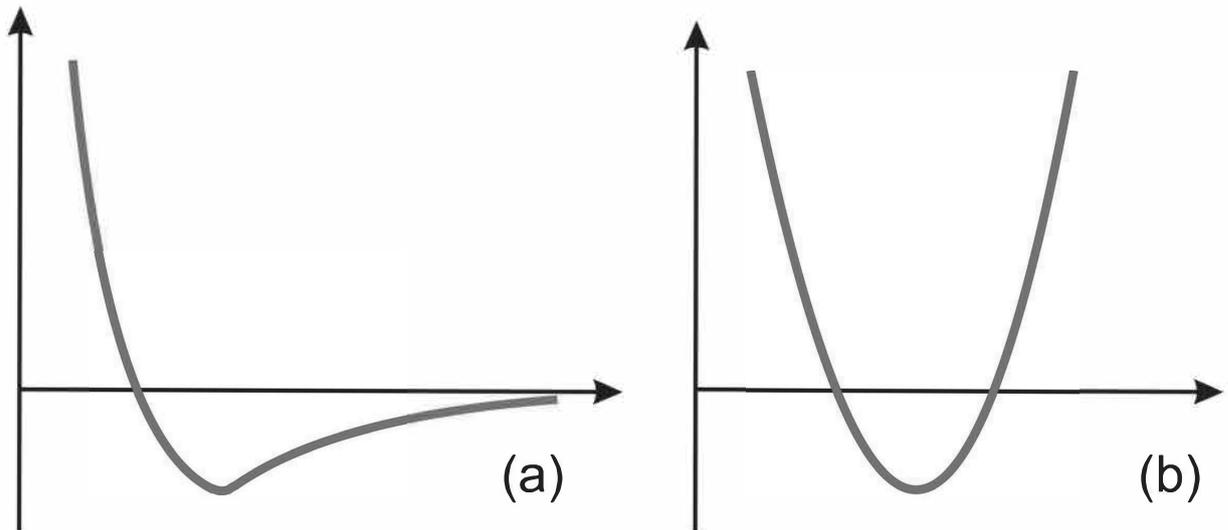


Figura 11: **À esquerda:** Potencial de Morse; **À direita:** Potencial do oscilador harmônico simples.

**O uso de termos cruzados** → São não diagonais (ou cruzados) do quinto ao nono termos. Representam deformação entre pares das coordenadas internas. Por exemplo, o quinto termo descreve o par entre o estiramento de ligações adjacentes. Estes termos são necessários para reproduzir de forma precisa as frequências vibracionais e, além disso, as

propriedades dinâmicas das moléculas. Em alguns casos, também mostram ser importantes em contagem de deformações estruturais. Termos cruzados podem tornar-se instáveis quando a estrutura está longe de um mínimo.

**Termos de interação não-ligantes** → O décimo e o décimo primeiro termos descrevem as interações não-ligantes. O décimo termo representa as interações de dipolo induzido (interação de van der Waals), o décimo termo representa as interações de van der Waals com a função de Lenard-Jones. O termo décimo primeiro representa as interações eletrostáticas. A constante dielétrica  $\epsilon$  depende da distância, *i.e.*, é função de  $r_{ij}$ ). No campo de força, ligações de hidrogênio são consequência natural da interação de van der Waals e dos parâmetros eletrostáticos, e ligações especiais de hidrogênio são parametrizadas experimentalmente [6].

O sistema é dito em equilíbrio quando o somatório de todas as forças que atuam em cada átomo tende a zero. Para isso, devido o potencial atuante, o sistema caminha para um mínimo na superfície de energia potencial com pequenos movimentos de cada átomo. Este é o caminho da geometrização da estrutura. Entretanto isso pode ser muito trabalhoso, e por isto utiliza-se métodos matemáticos para a minimização da energia. Alguns métodos utilizam a expressão da energia potencial como critério de convergência. Uma boa convergência tem uma diferença energética entre passos de otimização menor que  $10^{-2}$  nm kcal/mol [8].

O método de dinâmica molecular clássica (MD) tem como conceito básico o de simular a evolução temporal de um sistema. As equações que descrevem a evolução temporal do sistema são obtidas a partir das equações de Hamilton:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (2.2)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2.3)$$

que nos levam às equações de Newton:

$$\dot{r}_i = v_i \quad (2.4)$$

$$\dot{r} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial r_i} \equiv G[r_i(t), t] \quad (2.5)$$

Pode-se usar a equação de Newton pois em consequência da aproximação de Bohr-Oppenheimer os efeitos quânticos sobre os núcleos atômicos foi desconsiderado. A resolução numérica da Eq.2.5 é o que chamamos de dinâmica molecular. Para se obter as velocidades e posições é necessário integrar a Eq.2.4. Existem vários algoritmos para fazer

essa resolução [10], o mais simples dele é o que foi usado neste trabalho, o algoritmo de Verlet *Leapfrog* [11]. O método de Verlet tem como idéia geral o método das diferenças finitas, que é bastante simples. Nele as posições e velocidades em um dado instante  $t$  são conhecidas, e devemos calcular as posições e velocidades em um momento  $\Delta t$  através de uma fórmula de recorrência, digamos,  $\vec{r}(t + \Delta t) = f(\vec{r}(t)), v(\vec{t}), a(\vec{t})$ . O algoritmo de Verlet é representado pelas seguintes equações:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 + (1/6)\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t + O(\Delta t^4) \quad (2.6)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + (1/2)\vec{a}(t)\Delta t^2 - (1/6)\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t + O(\Delta t^4) \quad (2.7)$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.8)$$

Observando as equações 2.6 e 2.7 notamos que elas são expansões em séries de Taylor até terceira onde de  $\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{a}$  e  $\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}$ . A equação (2.8) é derivada da soma de (2.6) e (2.7), e está de acordo com a reversibilidade temporal.

Segue um esquema que representa a simulacao da DM clássica usando o algoritmo de integracao Verlet *leapfrog*.

- (i) inicializar com uma distribuição das posições e velocidades iniciais no tempo  $t = t_0$ ;
- (ii) calcular as acelerações no tempo correspondente;
- (iii) calcular as velocidades no tempo  $t + 1/2\Delta t$ ;
- (iv) calcular as novas posições e atualizar;
- (v) calcular as quantidades físicas relevantes;
- (vi) atualizar o tempo atual para  $t = t + \Delta t$ ;
- (vi) ir até (ii) e continuar o ciclo.

Os passos de (ii) a (vi) são a dinâmica molecular. O passo (i) é onde se insere os *inputs* da posição, velocidade e o valor de integração inicial. A distribuição de velocidades iniciais define a temperatura e o momento do sistema. O tempo de integração  $\Delta t$  deve permitir em um passo um movimento pequeno do núcleo, comparado com a média das distância entre os núcleos. Para escolher o intervalo  $\Delta t$ , devemos ter em mente que um

intervalo pequeno implicaria num grande número de interações, enquanto um intervalo grande causaria uma grande imprecisão no cálculo. Para contornar esses problemas, deve-se considerar um intervalo menor do que o movimento de maior frequência no sistema. Na grande maioria dos modelos, a maior frequência vibracional é a da oscilação da ligação **C-H**, que é da ordem de  $10^{-14}$  s (10 fs). Aqui faz-se necessário lembrar que geralmente em integrações por diferenças finitas faz-se a hipótese que  $\vec{r}$  e  $\vec{v}$  são constantes durante o intervalo  $\Delta t$ . Para que isto seja uma suposição razoável, recomenda-se dividir um período vibracional em 10 partes. Assim, um  $\Delta t$  aceitável para a maioria dos modelos estaria no intervalo  $0,5 \text{ fs} < \Delta t < 1,0 \text{ fs}$ .

O principal problema deste algoritmo é evidente em suas equações. Precisa-se da posição no tempo  $t - \Delta t$  para se iniciar a simulação. Pode-se obter esse termo com métodos alternativos como o método de Beeman's [1] ou com diferenças finitas. Outro problema aparece quando se necessita dos valores das velocidades já que a equação 2.8 não apresenta o termo da velocidade. Para isso pode-se utilizar as equações 2.9 e 2.10, para  $\Delta t$  e  $\Delta t/2$ , respectivamente:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.9)$$

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t)}{\Delta t} \quad (2.10)$$

Este implemento trás melhorias para o método. Porém, a posição e a velocidade não são calculadas ao mesmo tempo, estando sempre fora de sincronia por meio intervalo  $\Delta t$ . Com isso, só se conhece  $\vec{r}(t)$  e  $\vec{v}(t + \Delta t)/2$ , e nunca  $\vec{r}(t + \Delta t)/2$  ou mesmo  $\vec{v}(t)$ . De qualquer forma, é intuitivo que  $\vec{v}(t + \Delta t)/2$  seja mais adequado para o intervalo  $[t, t + \Delta t]$  do que  $\vec{v}(t)$  ou mesmo  $\vec{v}(t + \Delta t)/2$ . Este método chama-se *Leap-frog Verlet*, porém a implementação mais sofisticada é o integrador *Velocity verlet* [2], o qual não sofre essa limitação. Neste método tem-se as derivadas das posições e velocidades no tempo  $t + \Delta t$  a partir do tempo  $t$ , de acordo com as equações abaixo:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 \quad (2.11)$$

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t \quad (2.12)$$

$$\vec{a}(t + \Delta t) = -\left(\frac{1}{m}\right)\Delta\vec{U}(\vec{r}(t + \Delta t)) \quad (2.13)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.14)$$

Os dois métodos de *Verlet* (*leap-frog* e *velocity*) são os mais rápidos, porém as expressões vindas de expansões de Fourier e os erros para as posições e velocidades são da ordem de  $\Delta t^4$  e  $\Delta t^2$ , respectivamente.

## 2.1 Os Ensembles Estatísticos

A resolução da equação de Newton pelos métodos apresentados permite-nos explorar a superfície de energia potencial constante do sistema. Entretanto, sistemas reais não estão isolados idealmente. Alguns fenômenos acontecem de maneira adiabática, por exemplo, outros de maneira isotérmica ou isobárica. Essas considerações para grandezas constantes ganha o nome de *ensembles* estatísticos.

Os dois mais utilizados serão descritos sucintamente aqui. O primeiro deles é o *ensemble* microcanônico (**NVE**). Este *ensemble* considera a energia total do sistema constante, assim como o volume do sistema. Do processo de integração para a resolução da equação de Newton (pelo uso do integrador de Verlet) são obtidas as velocidades e posições que definem a energia cinética e potencial do sistema para um tempo  $t + \Delta t$ . Porém, o uso do integrador causa flutuações no sistema devido à desincronização de meio  $\Delta t$ , que deixa a energia cinética e a energia potencial fora de fase e desincronizadas. Dessa forma, para manter níveis aceitáveis da flutuação energética, é interessante considerar um nível de controle sobre a temperatura. O programa Forcite implementa um intervalo no qual a temperatura deve ser mantida através de multiplicadores periodicamente aplicados nas velocidades do sistema em estudo. Neste caso, a temperatura é variável e pode ser escalada periodicamente, no caso de se querer chegar à temperatura alvo ou para não ocorrer grandes variações. Este *ensemble* é ideal para se percorrer a superfície de energia constante.

O *ensemble* canônico (**NVT**) considera a temperatura e o volume do sistema constantes. Já é notório que o controle da temperatura é ainda mais importante nesse Ensemble. O controle da temperatura é feito tal qual no ensemble microcanônico através de aplicações periódicas de multiplicadores às velocidades, mas em geral um outro método de controle é usado continuamente. Este *ensemble* é mais adequado, sendo usado quando se deseja conhecer a conformação estrutural no vácuo.

A temperatura é diretamente relacionada com a energia cinética (K) do sistema, que é normalizada pelo teorema da equipartição de energia (Eq.2.15).

$$\sum_i^N \frac{1}{2} m_i |v_i|^2 = \frac{3}{2} N k_b T \quad (2.15)$$

onde o primeiro membro da (Eq.2.15), o segundo membro é a equipartição,  $v$  a velocidade,  $m$  a massa,  $N$  o número de partículas,  $k_b$  a constante de Boltzman, e  $T$  a temperatura. Os multiplicadores implementados nas velocidades conduzem um banho térmico no sistema. A massa do sistema não varia, e esta implementação assegurará que a temperatura será mantida constante. Assim percebe-se que a velocidade está sempre sofrendo alterações devido à ação do potencial, retornando sempre para um valor base calculado aleatoriamente usando (Eq.2.16) antes do início da simulação

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\left( \frac{mv^2}{2kT} \right)} 4\pi v^2 dv \quad (2.16)$$

Porém é mais apropriado usar uma distribuição gaussiana para distribuir as velocidades nas diferentes coordenadas cartesianas (X,Y,Z) (Eq.2.17).

$$g(v_j)dv_j = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\left( \frac{mv_j^2}{2kT} \right)} 4\pi v_j^2 dv_j \quad (2.17)$$

onde  $j$  representa as direções do sistema cartesiano.

## 2.2 Minimizadores de Energia

Quando se resolve a equação (Eq.2.1), tem-se a energia para diversos valores das coordenadas de um sistema molecular, ou seja, percorre-se sua superfície potencial. Para sistema com muitos átomos, a hipersuperfície de potencial apresentará um grande número de mínimos locais de energia, que correspondem a pontos no espaço de configuração onde todas as forças do sistema são balanceadas, já que é praticamente impossível uma exploração completa desta. Um caminho para explorar essa superfície de maneira rápida é a geometrização molecular com a aplicação de minimizadores de energia potencial. A minimização de geometria molecular se busca percorrer a superfície de potencial na direção em que a energia decresce. Isto leva o sistema a um mínimo de energia local próximo. Com isso, cobre somente uma pequena parte do espaço de configuração, mas relaxa pequenas inadequações estruturais.

A *MGM* pode ser representada por:

$$r_{i,n+1} = r_{i,n} + \Delta r_{i,n} \quad (i = 1, 2, \dots, N_{at}) \quad (2.18)$$

onde  $n$  é o número de interações e  $\Delta r_{i,n}$  é o  $n$ ésimo incremento nas coordenadas do átomo

*i*. Os métodos mais comuns fazem uso da primeira derivada da função energia potencial, métodos divergentes ou da segunda derivada para melhorar a taxa de convergência.

### 2.2.1 O algoritmo *steepest - descent* para minimização energética

Este método, que usa a primeira derivada da função (campo de força), converge vagarosamente nas proximidades do mínimo, mas é muito poderoso em situações onde o sistema se encontra distante do mínimo de energia. Considerando-se um dado campo escalar  $F$  a ser minimizado (trata-se neste caso da própria superfície de potencial) e um ponto inicial  $(X_0, Y_0)$ .

$$f : R \rightarrow R \quad ; \quad f(t) = (X_0, Y_0) + t\nabla\vec{F}(X_0, Y_0) \quad (2.19)$$

Assim, a função  $F$  será minimizada ao longo de uma reta determinada pelo seu gradiente inicial e será colocado no mínimo o ponto inicial da próxima interação, avaliada da mesma forma. É conhecido fisicamente que o gradiente da energia potencial dá a direção contrária da aplicação da força no átomo  $i$  em análise. Dessa forma, o passo ou incremento nas coordenadas  $\Delta r_{i,n}$  de um átomo  $i$  é dado na direção e sentido da força resultante sobre este átomo. Matematicamente vemos que todas as direções subsequentes estarão perpendiculares às anteriores, e que a componente do gradiente avaliado no ponto de mínimo ao longo da reta de minimização será nulo na direção da reta, enquanto o gradiente da função aponta perpendicularmente para a reta – ver Fig. 61.

Com isso, procurar por linhas mostra toda a energia de cada interação para uma direção, o que mostra a vantagem desse método. Com relação às suas desvantagens, a minimização de (Eq.2.18) requer várias avaliações da superfície de energia, e, portanto, o método fica caro computacionalmente.

### 2.2.2 Método dos Gradientes Conjugados

Um método mais sofisticado de busca para o mínimo de uma função, além de utilizar a informação sobre a primeira derivada (gradiente), leva em conta o caminho já percorrido na busca do mínimo. Este método é chamado de Gradiente Conjugado. Ele permite, em geral, uma convergência mais rápida que o método *steepest-descent* que, como vimos, só utiliza a informação do gradiente na coordenada atualizada.

O método do gradiente conjugado utiliza para a determinação do próximo passo, além do valor do gradiente no ponto atualizado, o valor do gradiente obtido no passo anterior. Assim, o deslocamento da coordenada onde  $\Delta r_{i,n}$  é dado por:

$$\Delta r_{i,n} = \alpha_n \delta_{i,n} \quad (2.20)$$

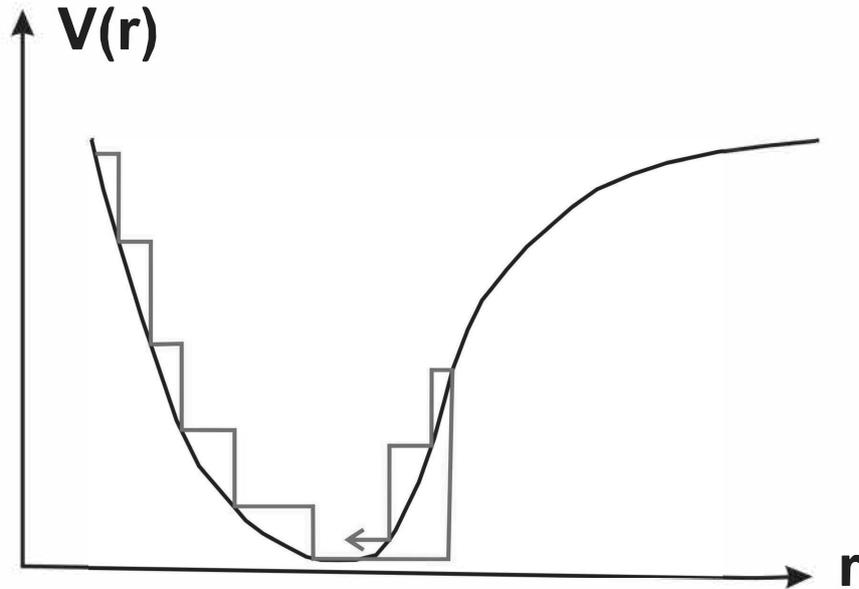


Figura 12: Representação do caminho do algoritmo Steepest-descent em uma dimensão.

onde

$$\delta_{i,n} = \left( \frac{F_{i,n}}{|F_{i,n}|} \right) + \delta_{i,n-1} - 1 \left( \frac{|F_{i,n}|^2}{|F_{i,n-1}|^2} \right) \quad (2.21)$$

$\alpha_n$  é um parâmetro ajustável a cada passo, seu valor ideal é obtido por um processo de minimização do potencial na direção definida pelo vetor  $\delta_{i,n}$ .

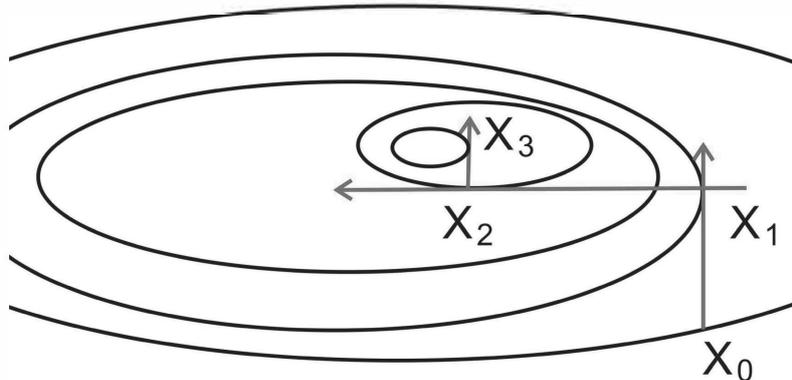


Figura 13: Representação em duas dimensões do método do gradiente conjugado.

A vantagem do método do gradiente conjugado vem de que a Eq.(2.21) garante que a direção do gradiente no ponto  $a$  no novo ponto  $(r_{i,n+1} = r_{i,n} + \Delta r_{i,n})$  será sempre ortogonal ao gradiente no ponto anterior  $(r_{i,n})$ , e conseqüentemente a todos os outros anteriores (assim também tem-se que a direção de  $\delta_{i,n}$  será **conjugada** a todas as direções anteriores). Isto garante um caminho direto ao fundo do poço de potencial,

evitando caminhos já percorridos, ao contrário do algoritmo *steepest-descent* que só vê um ponto atual. [9].

Para sistemas macromoleculares e/ou muito longe do mínimo estrutural, o algoritmo *steepest-descent* se mostra mais efetivo e rápido nos passos iniciais, porém quando se está perto do mínimo global, o método do gradiente conjugado é muito superior. Uma forma de utilizar bem esse método é usá-los de forma consecutiva.

## REFERÊNCIAS

- [1] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1996.
- [2] ANDERSEN, N. S.; MARTYS, N. S.; MOUNTAIN, R. D. Phys. Rev. E **59**, 3733 (1999).
- [3] RAPPE, A. K.; CASEWIT, C. J.; COLWELL, K. S.; GODDARD III, W. A.; SKIFF, W. M. J. Amer. Chem. Soc. **114**, 10024 (1992).
- [4] ACCELRY'S. Forcite: a module of the MS Modeling 4 package. (2013). Disponível em: <http://www.accelrys.com>. Acesso em: 13 jan. 2012.
- [5] HAILE, J. M. *Molecular Dynamics Simulation - Elementary Methods*. John Wiley and Sons Inc., 1992.
- [6] HAGLER, A. T.; DAUBER, P.; LIFSON, S. J. Am. Chem. Soc. **101**, 5131 (1979).
- [7] HAGLER, A. T.; STERN, P. S.; SHARON, R.; BECKER, J. M.; NAIDER, F. J. Am. Chem. Soc. **101**, 6842 (1979).
- [8] KESERÛ, G.; KOLOSSVÁRY, I. *Prediction of Protein Structures, Functions, and Interactions*. Blackwell Science, (1999).
- [9] PRESS, W. H., TEUKOLSKY, S. A., VETTERLING, W. T. & FLANNERY, B. P. *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*. Cambridge University Press, (2007).
- [10] THIJSSSEN, J. M. *Computational Physics*. Cambridge University Press, 1999.
- [11] VERLET, L. Physical Review **159**, 98 (1967)

### 3 OSCILAÇÕES EM NANOANÉIS E NANOFITAS DE MOBIUS

#### 3.1 Oscilações em nanoescala

A realização de rolamentos lineares em nanoescala de fricção ultra baixa e nanomolas de força constante através de uma extensão telescópica controlada e reversível de multicamadas de nanotubos de carbono por Cumings e Zetti [2] tem estimulado esforços de pesquisa para realizar simulações estáticas [3] e simulações em dinâmica molecular [4, 5, 6] do comportamento oscilatório de osciladores em gigahertz baseados em nanotubos de carbono de multicamadas (multiwalled carbon nanotubes). Embora tenha sido argumentado que nano osciladores de nanotubos de carbono de dupla camada são dinamicamente estáveis quando as diferenças de raio entre os tubos internos e externos são  $\sim 3.4 \text{ \AA}$  [4], a força de van der Waals entre os nanotubos de carbono concêntricos contribui para dissipar a energia oscilatória [5, 6].

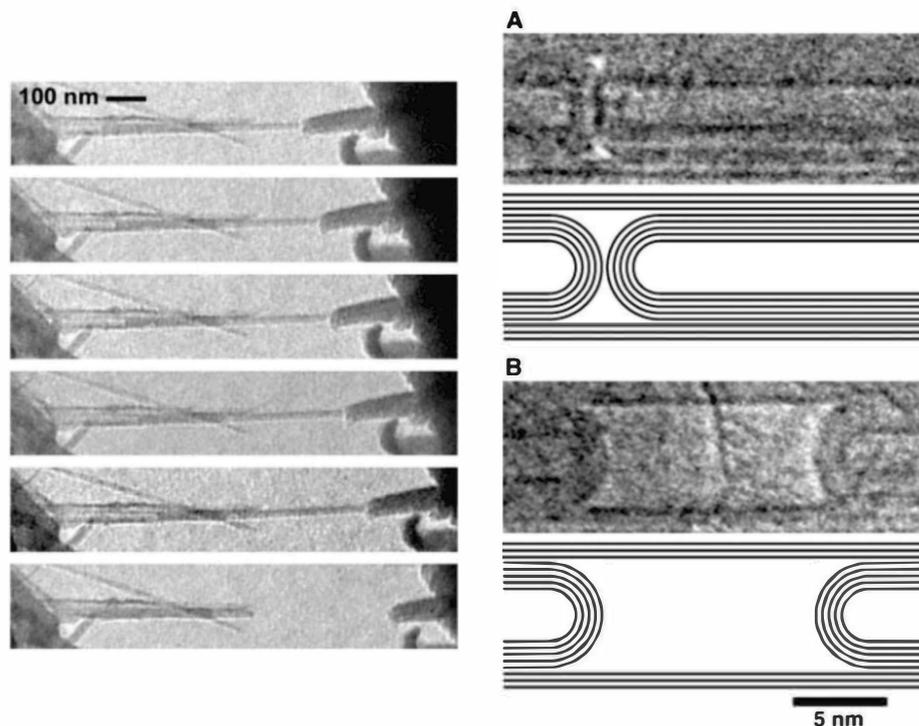


Figura 14: Primeiro experimento de fricção em nanoescala [2]

Tal dissipação viscosa do movimento oscilatório pode estar relacionada a flutuações térmicas afetando o diâmetro dos nanotubos internos e externos, ser dependente da relação entre suas quiralidades e levar a uma deterioração de oscilação em nanossegundo que é mais pronunciada para temperaturas mais elevadas. Estas simulações foram realizadas para os nanotubos de carbono com  $L \gg R$  ( $L$  and  $R$  são , respectivamente , da largura e do raio do CNT), minimizando desvios da sua forma cilíndrica ideal. No

caso  $L < R$ , a tensão nas bordas diminui a rigidez da forma da nanoestrutura resultante, que se torna uma nanoanel normal de carbono (normal carbon nanoring - NCN). O deslizamento de um NCN delimitando um nanotubo de carbono coaxial interno pode ser afetado por desvios da geometria circular, que será regido pela interação entre a morfologia (bordas), tensão [7, 8, 9], forças externas de condução e forças externas de dissipação, como é o caso para nanofitas de grafeno [10].

O advento de monocamadas de grafeno [11, 12] e nanofitas [13, 14] abriu novos caminhos para o desenvolvimento de novas nanoestruturas e aplicações tecnológicas. Sua flexibilidade permitiu a proposição de nanoestruturas torcidas à base de grafeno como uma fita de Möbius de carbono [15, 16], nanocestas de carbono [17], e nanoespirais de carbono [18]. O enrolamento de nanofitas de carbono foi simulado por dinâmica molecular [19], evidenciando que este processo é dominado pelo aumento da energia elástica devido as torções da estruturais e ganhos energéticos relacionados à interação de van der Waals de superfícies sobrepostas. Além disso, a dobradura sob condições adequadas de grafeno de alta elasticidade em rolos helicoidais, sobre ou no interior de nanotubos de carbono, foi demonstrada por simulações dinâmicas moleculares [20, 10], com a dobra helicoidal resultando da ação combinada de van der Waals e interações de empilhamento  $\pi - \pi$ . A formação por sucção de nanofitas de grafeno helicoidais encapsuladas em nanotubos de carbono ocorre numa escala de tempo de dez nanossegundos [10]. No entanto, um estudo sobre o comportamento oscilatório de um nanoanel de carbono ou um nanorolo helicoidal deslizando sobre um nanotubo fechado de carbono ainda não foi realizada.

### 3.2 Simulação

Neste trabalho, apresentamos um estudo de dinâmica molecular comparativa do comportamento oscilatório de nanoanéis normais de carbono (NCN) e nanoanéis de carbono Möbius de uma volta (Möbius carbon nanoring - MCN) [15, 16] que desliza fora dos nanotubes de carbono armchair. Nossas nanoestruturas NCN e MCN tem fórmula química  $C_{300}H_{100}$ , o MCN obtido pela aplicação de uma única torção para o NCN, que tem um raio de 2,08 nm e a largura de 0,678 nm. Definindo o comprimento  $L$  (raio  $R$ ) tal como obtido através da contagem do número de dímeros C - C ao longo (em paralelo) à borda armchair [15, 16], temos  $L = 29$  ( $R = 2.5$ ) para os nanoanéis empregados nas simulações. Tal como ocorre em nanofitas de carbono, a flexibilidade dos nanoanéis torna-os bastante sensíveis não só para forças externas (térmica ou outra), mas também para tensões internas [8]. As bordas das nanoestruturas NCN, MCN e CNT eram terminações de hidrogênio para eliminar ligações erráticas. A fim de investigar o comportamento oscilató-

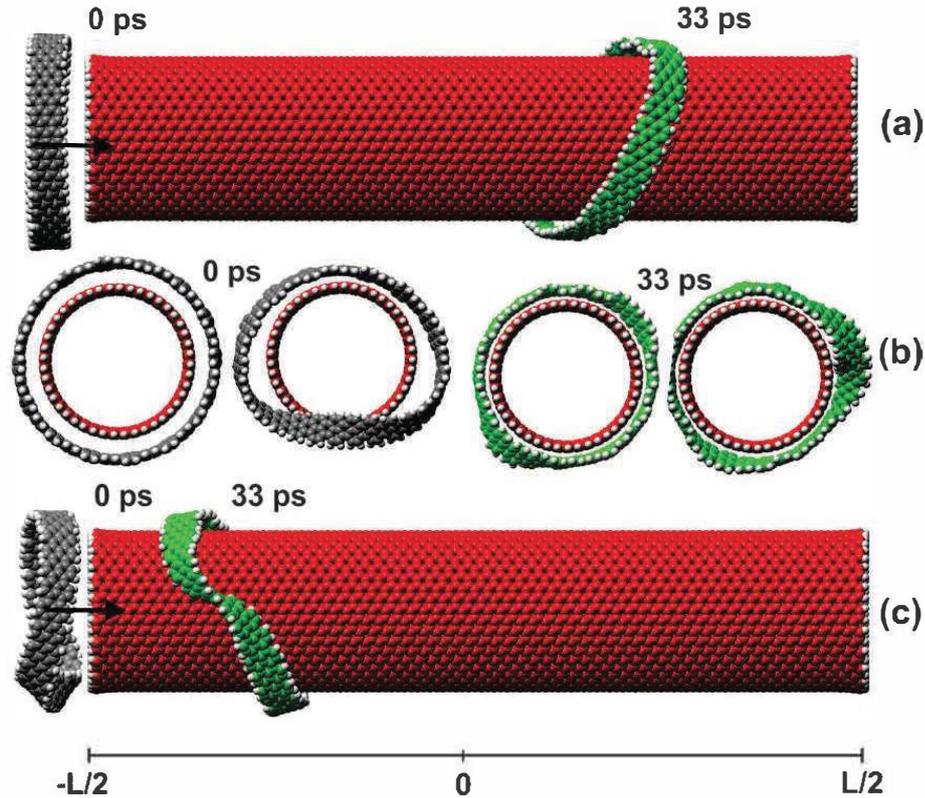


Figura 15: Vista lateral de um (a) nanoanel normal de carbono ( NCN ) e (c) nanoanel de carbono Möbius de uma volta (MCN) correndo fora (20,20) de nanotubos de carbono em  $t = 0$  ps e  $t = 33$  ps; (b) vistas frontais em  $t = 0$  ps e  $t = 33$  ps do NCN (esquerda) e MCN (direita) deslizando coaxialmente ao longo do nanotubo de carbono interno. Geometrias iniciais das estruturas NCN e MCN (cor cinza) e geometrias  $t = 33$  ps (cor verde) são mostrados.

rio de NCN e de MCN devido à sua dissipação de energia, nós selecionamos nanotubos de carbono internos armchair com comprimento de 14.08 nm e raios 1.08, 1.22, e 0.36 nm, e quiralidades 1.36, ( 18,18 ) e ( 20,20 ), respectivamente. Enquanto os primeiros trabalhos têm sugerido provas externas como nanomanipuladores e campos elétricos/magnéticos para iniciar as oscilações de nanotubos de carbono multicamadas [2, 3, 4, 5, 6], em nossas simulações dinâmicas moleculares o NCN e o MCN tem seus movimentos iniciais originados a partir da força de borda do NTC coaxial interno, que tem os valores máximos e mínimos em  $z = \pm 7.40$  nm e  $z = 0$ , respectivamente ( ver Fig. 1).

Otimizações de geometria clássica para obter as geometrias iniciais foram realizadas utilizando o campo de força universal (Universal Force Field - UFF) disponível no código FORCITE. Os NTCs têm fórmula química:  $C_{3840}H_{64}$ ,  $C_{4320}H_{72}$ , and  $C_{4800}H_{80}$ , respectivamente, para as quiralidades (16,16), (18,18) e (20,20). Os limiares de convergência seguintes foram aplicados para alcançar a otimização :  $2 \times 10^{-5}$  kcal/mol (variação de energia total máxima), 0.01 kcal/mol/nm (força máxima por átomo) e  $10^{-6}$  nm (deslocamento atômico máximo). Um algoritmo que combina a descida mais acentuada, base

ajustada de Newton-Raphson e métodos quasi-Newton foram empregados. Energias não ligadas (van der Waals e eletrostática). Foram calculadas utilizando um método de soma baseado no carbono com uma distância de corte de 6 nm. Depois da otimização inicial, um cálculo de annealing (recozimento molecular) foi executado para pesquisar através do espaço conformacional para a mais baixa estrutura de energia. Uma série de ciclos de aquecimento-arrefecimento foram simuladas usando dinâmica molecular clássica, a fim de evitar a escolha de conformações em mínimos locais. Para os cálculos de annealing, consideramos os seguintes parâmetros: conjunto NVE, passo temporal de 1 fs, 100 ciclos de annealing, temperatura inicial (final) de 300 K (800 K), 50 rampas de aquecimento por ciclo e 100 passos dinâmicos por rampa. Depois de cada ciclo de annealing, a estrutura de energia mais baixa encontrada foi novamente otimizada seguindo o mesmo critério da primeira otimização geométrica.

### 3.3 Resultados

A Figura 1 representa os posicionamentos iniciais do NCN ( $t = 0$  ps) e do MCN no NTC, superior e inferior, respectivamente, assim como o seu posicionamento e formas em  $t = 33$  ps depois do início da simulação, quando eles estão circulando e deslizando ao longo do nanotubo de carbono coaxial interno. No primeiro caso, vemos a forma cilíndrica do NCN centralizado no eixo de NTC (meio da Fig. 1, à esquerda), as superfícies da NCN e CNT sendo separadas por 0.644 nm de distância, no último caso, a torção do MCN é claramente visível (parte do meio da Fig. 1, segundo da esquerda), com uma distribuição desigual dos seus átomos circundando a superfície do CNT. Pode-se também ver em  $t = 0$  ps que as forças de atracção entre as nanoanéis e a borda do CNT induz pequenas deformações radiais. Eles são capazes de curvar ligeiramente ambos NCN e MCN no sentido radial. Quando os nanoanéis circundam o nanotubo, o formato do NCN e do MCN mudam à medida que eles se movem - ver  $t = 33$  ps na fig. 1. Durante o deslizamento, a simetria circular do NCN não é mantida, a maior parte dos Átomos do NCN se aproximando daqueles do CNT (distância média de 0.34 nm entre as suas superfícies mais estreitas). No caso do MCN, a geometria deformada apresenta a menor distância  $\sim 0.36$  nm para a superfície do CNT, não obstante, a superfície da MCN exibe uma interação com o nanotubo que é mais forte do que o caso do NCN correspondente pois o torção de Möbius impõe uma forte restrição ao movimento MCN-CNT, como se pode ver na imagem onde o MCN fica atrás do NCN. A maior quantidade de dissipação de energia relacionada com as forças de interação de Van der Waals no sistema MCN-CNT em comparação com o sistema NCN-CNT dita um papel notável nas oscilações de gigahertz durante o deslizamento.

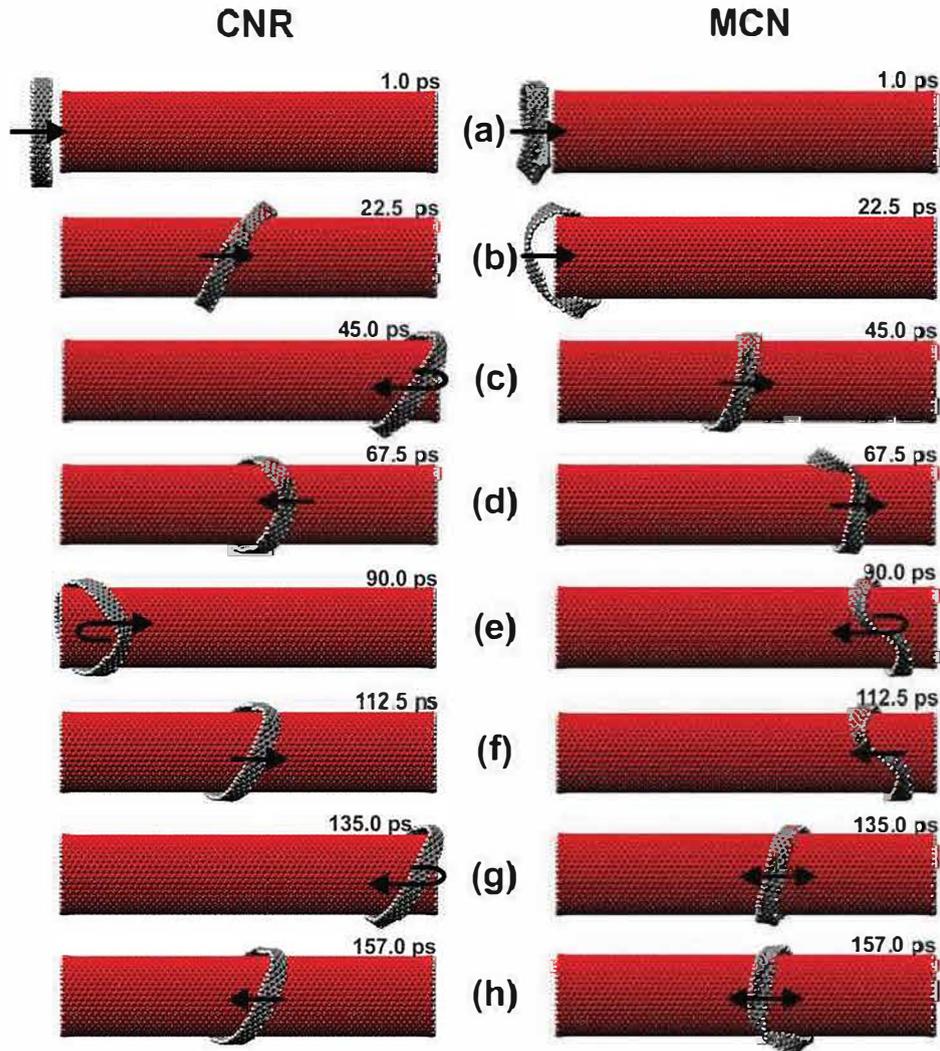


Figura 16: Snapshots do nanoanel de carbono (esquerda) and Nanoanel de carbono com uma volta de Möbius (direita) enquanto eles deslizam abrangendo um nanotubo de carbono (20,20) com comprimento de 14.8 nm e raio de 1.36 nm em (a) 1.0, (b) 22.5, (c) 45.0, (d) 67.5, (e) 90.0, (f) 112.5, (g) 135.0 and (h) 157.0 ps.

O deslizamento das nanoanéis ajustados para o CNT (20,20) CNT é mostrado na fig. 2, com o lado esquerdo mostrando a dinâmica do NCN e o lado direito para o MCN para uma temperatura  $T = 300$  K. De 1.0 ps para 157.0 ps de tempo de simulação, fica claro que o nanoanel de Möbius tem mais dificuldade em passar através da borda do CNT (ver a imagem na fig. 2(b), onde o MCN ainda está tentando cruzar a barreira da borda, enquanto que a NCN já está na parte média do CNT). O movimento do MCN é notavelmente mais lento do que o caso do NCN. O último desliza circundando o CNT e oscilando com uma frequência da ordem de 10 GHz, seu movimento periódico persistindo através de vários ciclos, com um pequeno amortecimento. O MCN, por outro lado, é fortemente amortecido, parando no primeiro nanossegundo, sua forma alterando-se mais tarde, mas sem deslocar seu centro de massa significativamente entre 135.0 e 157.0 ps.

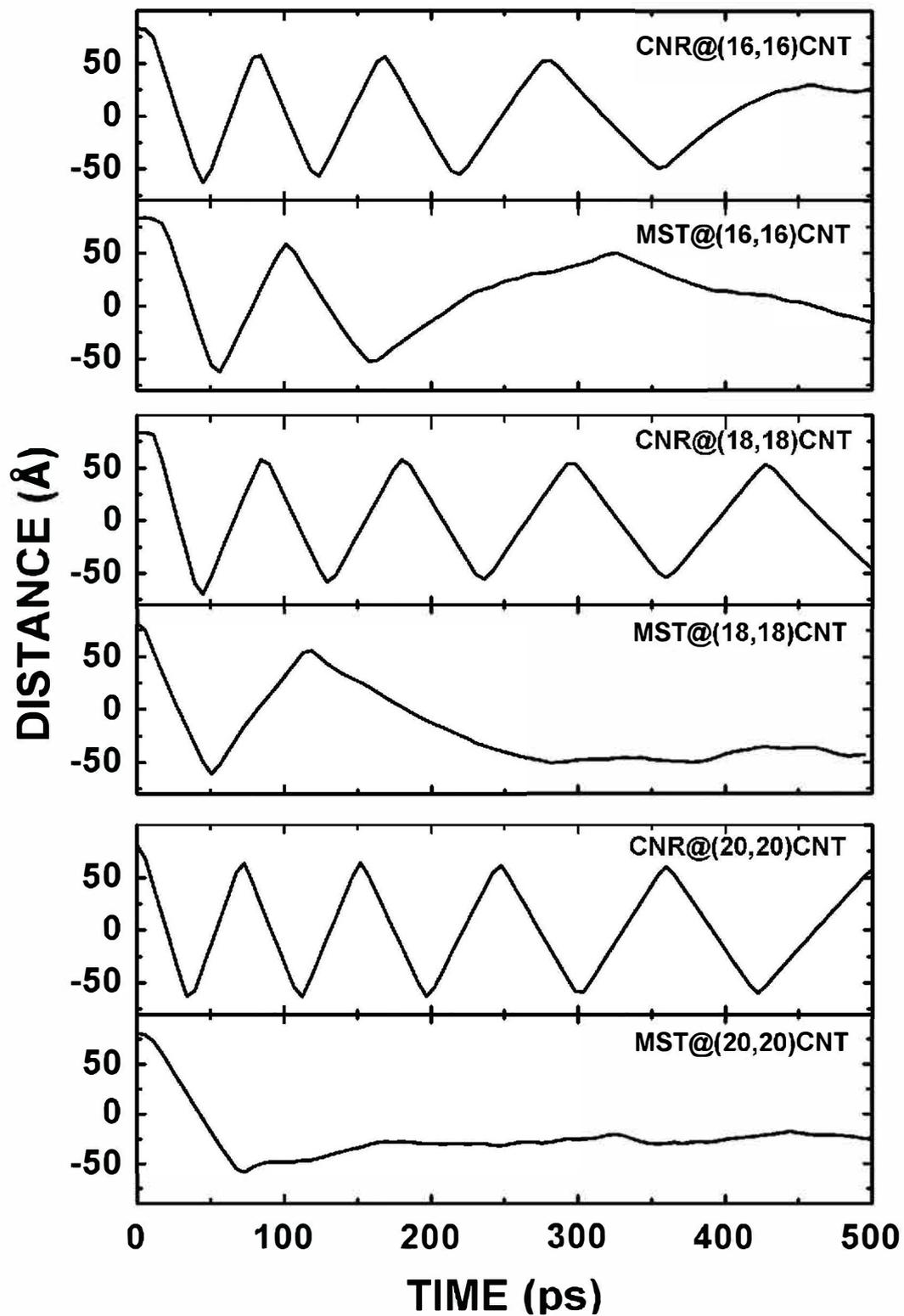


Figura 17: Evolução temporal da coordenada relativa do centro de massa do nanoanel (CM), em relação aos nanotubos de carbono em  $T = 300\text{K}$  para nanotubos com quiralidade (16,16), (18,18) e (20,20).

A diferença entre os padrões de oscilação do MCN e do NCN é devido às forças dissipativas de van der Waals relacionadas com a área de superfície efetiva de interação e

a distância média entre as superfícies interativas. Além disso, o NCN é mais flexível e isso provavelmente contribui para minimizar as tensões locais criadas pelo movimento de deslizamento, enquanto a torção da topologia de Möbius aumenta a tensão e a rigidez do MCN, que não pode relaxar muito a apertada geometria necessária para abranger o nanotubo de carbono. Além disso, em um modelo quântico, sabe-se que a torção numa fita de carbono de Möbius pode produzir uma carga de localização [15], e esta pode até aumentar o amortecimento de movimento, assim como a contribuição electrostática para a força intermolecular MCN-CNT deve aumentar.

A dinâmica de tempo da coordenada relativo do centro-de-massa feita entre os nanoanéis e os nanotubos de carbono está representada na fig. 3. Para o NCN em torno do menor raio (0,813? Å) o armchair CNT, com quiralidade (16,16), pode-se ver uma série de três oscilações com a diminuição da amplitude entre 0 e 280 ps, dando uma frequência média de aproximadamente 10,7 GHz. Depois de 280 ps, o efeito de amortecimento torna-se mais forte e a oscilação cessa. No deslizamento do MCN, por outro lado, existe uma única oscilação de cerca de 100 ps, seguido de um oscilação fortemente amortecida entre 100 ps e 330 ps, e um forte amortecimento por vezes para além de 330 ps. Se aumentarmos o raio de nanotubos de 1,08 Å (( 18,18 ) quiralidade), o NCN oscila quatro vezes sem muita dissipação de energia, com frequência média de 8 GHz neste intervalo. A MCN, em contrapartida, tem um efeito de amortecimento mais pronunciado depois de apenas uma oscilação, que tem a duração de 120 ps, decaindo para pequenos deslocamentos ao redor da posição -45 ?Å. Finalmente, no caso da maior CNT, com quiralidade (20,20), o NCN oscila cerca de 5 vezes no intervalo de tempo 0-500 ps, com frequência média de cerca de aproximadamente 10,7 GHz. Depois de 280 ps, o efeito de amortecimento torna-se mais forte e a oscilação cessa. No deslizamento do MCN, por outro lado, existe uma única oscilação de cerca de 100 ps, seguido de um oscilação fortemente amortecida entre 100 ps e 330 ps, e um forte amortecimento por vezes para além de 330 ps. Se aumentarmos o raio de nanotubos de Å ((18,18) chirality) (( 18,18 ) quiralidade), o NCN oscila quatro vezes sem muita dissipação de energia, com frequência média de 8 GHz neste intervalo. A MCN, em contrapartida, tem um efeito de amortecimento mais pronunciado depois de apenas uma oscilação, que tem a duração de 120 ps, decaindo para pequenos deslocamentos ao redor da posição -45 Å. Finalmente, no caso da maior CNT, com quiralidade (20,20), o NCN oscila cerca de 5 vezes no intervalo de tempo 0-500 ps, com frequência média de cerca de 10 GHz, enquanto que o MCN é superamortecido em menos de 100 ps, quase parando aos -25 nm no final do tempo de simulação.

A evolução da energia de interacção e seu derivado no que diz respeito ao deslocamento relativo entre NCN (topo) e MCN (inferior) e o CNT é mostrado na fig.

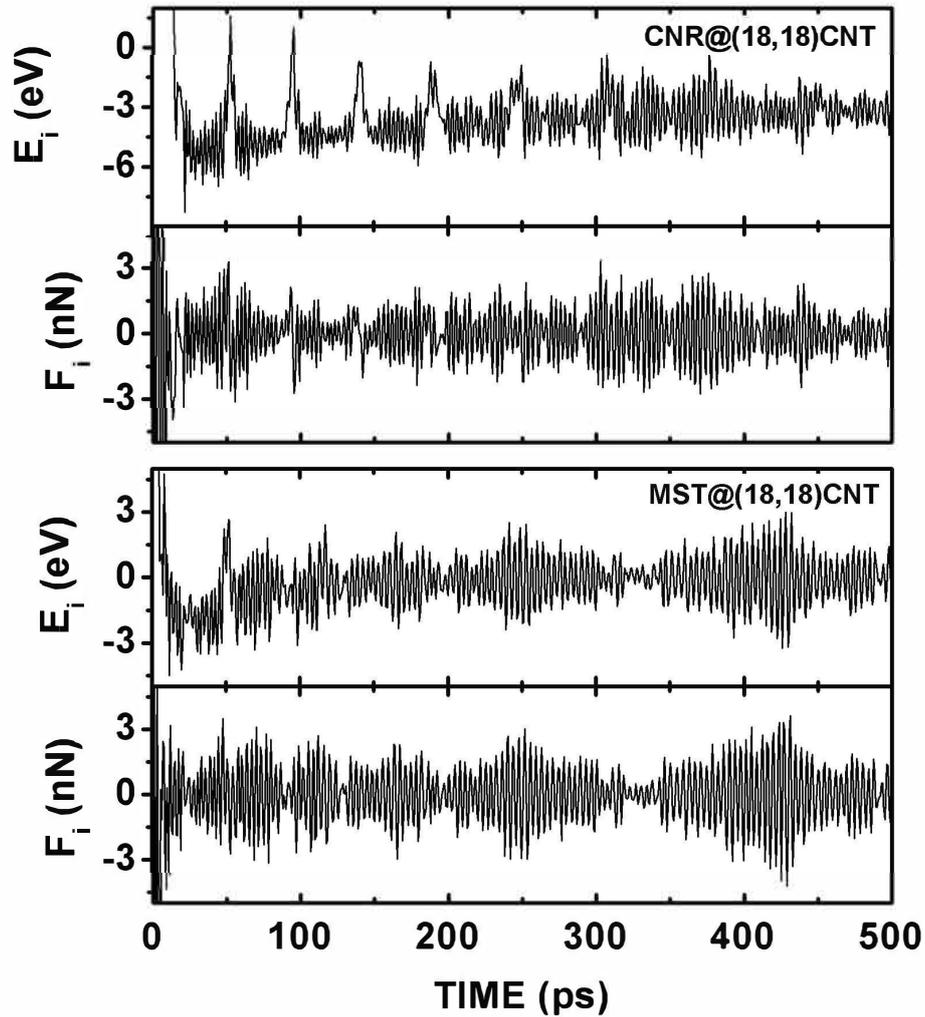


Figura 18: Evolução temporal da coordenada relativa do centro de massa do nanoanel (CM), em relação aos nanotubos de carbono CMs em  $T = 300\text{K}$  para nanotubos com quiralidades (16,16), (18,18) e (20,20)

4. A energia de interação é dada por  $E_I = E_T(\text{CNT} + \text{NCN or MCN}) - E_T(\text{CNT}) - E_T(\text{NCN or MCN})$  onde  $E_T(S)$  é a energia total do sistema S. Enquanto negativa, indica uma interação atrativa entre o nanotubo e o nanoanel deslizando, enquanto positiva, indica uma interação repulsiva. A força tangencial  $F_I$  entre as partes deslizantes é dada pela

derivada de  $E_I$  em relação ao deslocamento relativo dos centros de massa. No topo da Fig. 4, o NCN deslizando sobre o CNT (18,18) tem os valores  $E_I$  abaixo de 0 eV quase sempre, inicialmente no intervalo de energia -3 ao -6 eV e, depois de 300 ps, consistentemente aproximando -3 eV. Existem picos de energia positiva cuja 4 FIG. Evolução temporal da energia de interação EI e sua derivada (força tangencial entre as partes deslizantes)  $F_I$  dos sistemas NCN-CNT (topo) e MCN-CNT (base) no caso do CNT (18,18).

freqüência decai conforme o tempo aumenta e que correspondem aproximadamente quando o NCN está nas bordas do CNT. A força tangencial, por outro lado, oscila entre -3 e 3 nN, formando pequenos grupos de oscilações de alta freqüência. A energia de interação MCN, por outro lado, depois de um regime transitório entre 0 e 50 ps assumindo valores negativos em sua maioria (mínimo de cerca de -4,5 eV), oscila cerca de 0 eV com amplitude de cerca de 3 eV, indicando que a topologia de Möbius do nanoanel produz um panorama de energia de interação mais complexa, com muitas máxima energia positiva e mínima energia negativa. A força de deslizamento tangencial, por outro lado, tem grandes aglomerados de oscilações de alta freqüência entre 200–320 ps e entre 320–500 ps, que coincidem com a estabilização do nanoanel de Möbius perto da borda do CNT (ver Fig. 3, parte do meio).

### 3.4 Conclusão

Resumindo nossos resultados, podemos concluir que o deslizamento de nanoanéis de carbono e nanoanéis de carbono Möbius ao longo de um conjunto de nanotubos armchair é fortemente dependente da topologia de nanoanéis. Para um NCN a 300 K, o deslizamento pode ser descrito como uma oscilação que decai lentamente quando a interação de van der Waals entre os componentes do sistema dissipa a energia cinética de translação do movimento de deslizamento. Para o MCN sob a mesma condição, por outro lado, um panorama de interação mais complexo como uma função da forma do nanoanel e da posição relativa ao CNT leva a uma quantidade notável de desperdício de energia de deslizamento, com ambas amplitude de oscilação e parâmetros de freqüência diminuindo a quase zero após 300 ps para deslizar sobre os CNTs (18,18) e (20,20). Com respeito ao diâmetro nanonanel-nanotubo, foi mostrado que os nanotubos mais amplas tendem a diminuir a taxa de dissipação da energia cinética de deslizamento no caso nanoanéis de carbono normais, enquanto que para estruturas Möbius equivalentes, a perda de energia de deslizamento aumenta à medida que o diâmetro do nanotubo de carbono fica maior.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Cumings, A. Zetti, *Science* **289**, 602 (2000).
- [2] CUMINGS, J.; ZETTI, A. Carbon nanotubes. *Science*, v. 289, p. 602, 2000.
- [3] Q. Zheng, Q. Jiang, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 045503 (2002).
- [4] S. B. Legoas, V. R. Coluci, S. F. Braga, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvão, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 045503 (2002).
- [5] W. Guo, Y. Guo, H. Gao, Q. Zheng, W. Zhong, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 125501 (2003).
- [6] J. L. Rivera, C. McCabe, P. T. Cummings, *Nano Lett.* **3**, 1001 (2003).
- [7] V. B. Shenoy, C. D. Reddy, A. Ramasubramaniam, Y. W. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 245501 (2008).
- [8] K. V. Bets, B. I. Yakobson *Nano Res.* **2**, 161 (2009).
- [9] H. Wang, M. Upmanyu, *Phys. Rev.* **B 86**, 205411 (2012).
- [10] Y. Jiang, Y. Li, H. Yu, K. M. Licw, Y. He, X. Liu, *ACS Nano* **5**, 2126 (2011).
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [12] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [13] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **458**, 877 (2009).
- [14] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 321 (2010).
- [15] E. W. S. Caetano, V. N. Freire, S. G. dos Santos, D. S. Galvão, F. Sato, *J. Chem. Phys.* **128**, 164719 (2008).
- [16] E. W. S. Caetano, V. N. Freire, S. G. dos Santos, E. L. Albuquerque, D. S. Galvão, F. Sato, *Langmuir* **25**, 4751 (2009).
- [17] Y.-F. Wang, Z. Li, Y. Li, Z.-R. Li, Z.-J. Li, D. Wu, F. Ma, C.-C. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8847 (2010).
- [18] L. M. Viculis, J. J. Mack, R. B. Keaner, *Science* **299**, 1361 (2003).
- [19] B. V. C. Martins, D. S. Galvão, *Nanotechnol.* **21**, 075710 (2010).
- [20] N. Patra, Y. Song, P. Král, *ACS Nano* **5**, 1798 (2011).
- [21] B. Ni, K.-H. Lee, and S. B. Sinnott, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 7261 (2004).

## 4 EMPACOTAMENTO DE CADEIAS CARBÔNICAS EM FULERENO C540

### 4.1 Introdução

Variando desde um comprimento microscópico ao macroscópico o empacotamento dos objetos são muito comuns na natureza e na tecnologia. Quando submetidos à ação de potencial de confinamento o empacotamento destes objetos podem apresentar uma alta complexidade geométrica que implica em diferentes propriedades físicas e/ou químicas daquelas dos objetos não empacotados. Como exemplo podemos citar o confinamento de cromatina no núcleo celular [1], empacotamento de DNA no invólucro protetor de um vírus,[2, 3, 4, 5, 6, 7, 8],

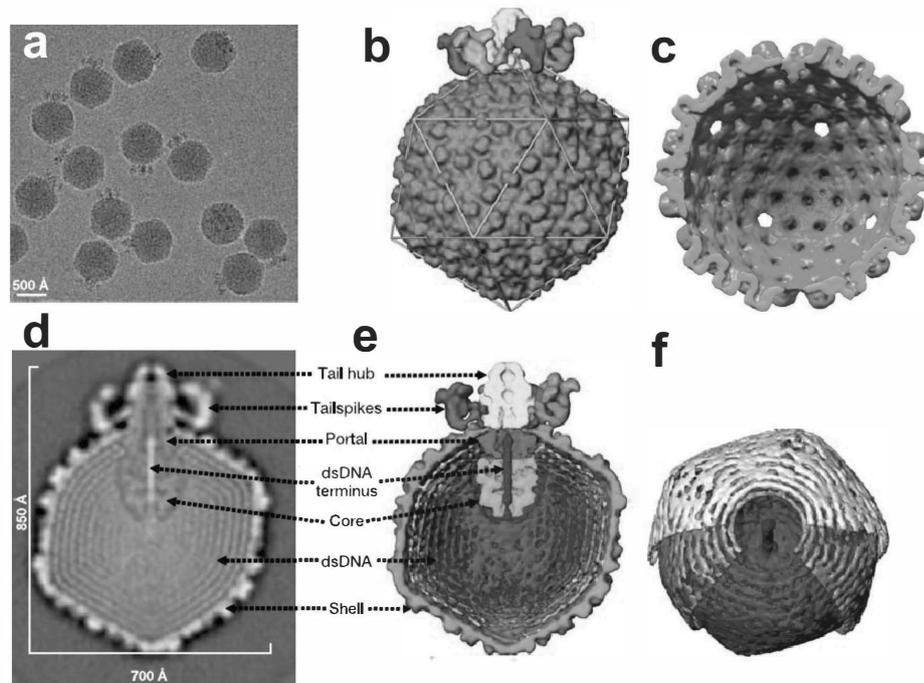


Figura 19: (a) Imagem de 15 partículas de fago (também chamado de bacteriófago) em gelo vítreo. (b) superfície rederinzada de 2 nm de resolução (c) cavidade aproximadamente esférica do fago (d,e) secção transversal central do fago (f) DNA empacotado coaxialmente dentro da cavidade.[5].

asas de insetos dobráveis [9], dobraduras de folhas de plantas [10], e amassamento de chapas e fios [11, 12, 13, 14, 15, 16] em duas [17] e três dimensões tem sido estudado teoricamente e experimentalmente [18, 19]. No ponto de vista teórico os estudos concentram-se em padrões e propriedades mecânicas dos fios, lei de escala na relação do tamanho-massa, e lei de potência para o número de voltas com diferentes expoentes para diferentes morfologias.

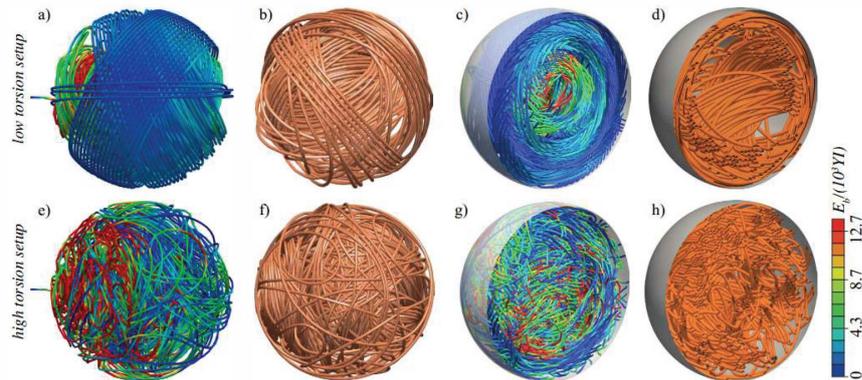


Figura 20: *Empacotamento de Fio em cavidade esférica. No topo a baixa tensão e abaixo em alta tensão [20].*

Em termos de nanotecnologia, fios podem ser interpretados como cadeias poliméricas. Nesse sentido, os últimos anos tem mostrado um grande avanço na concepção de novos materiais. Novos e melhorados catalisadores, processamento reativos originais, a química, e física dos polímeros são apenas alguns entre vários exemplos que representam a multiplicidade de pesquisas para o qual uma ferramenta como modelagem molecular foi aplicada com sucesso. Por exemplo, um tema de pesquisa com aplicações potenciais na ciência dos polímeros refere-se a possibilidade real de manipular e controlar as propriedades de macromoléculas complexas através de rotas poliméricas adequadas e específicas estratégias de processamento químico. Uma área onde a modelagem computacional desempenha um papel importante na ciência de polímeros é a concepção e caracterização de polímeros funcionais. Por definição, o termo funcional refere-se às propriedades de algumas moléculas que contêm grupos terminais reativos para preservar a integridade molecular da cadeia enquanto participa de uma reação química. Porque dedrimeros são macromoléculas altamente ramificadas e, por conseguinte, ter um grande número de grupos terminais, eles representam uma classe natural de candidatos para os substratos de polimeros [1, 2].

Neste capítulo vamos estudar como uma molécula de polyacetileno cresce quando confinada em uma esfera. O objetivo é fazer um estudo semelhante ao do confinamento de um fio em uma cavidade esférica. O poliacetileno é um polímero orgânico com uma unidade que se repete  $(C_2H_2)_n$  cujo o interesse se deve ao fato dele possuir uma alta condutividade elétrica. Sem nenhum tipo de vínculo, o poliacetileno cresce de forma praticamente linear. Então a pergunta a ser respondida é: como o confinamento afeta as propriedades físicas do poliacetileno? Para isso usamos uma molécula de fulereno  $C_{540}$  onde uma condição de restrição posicional foi imposto aos átomos do fulereno. A idéia é

crescer o poliacetileno confinado no fulereno. Para isso usamos uma molécula  $C_{540}$  onde colocamos no centro da molécula quase esférica uma unidade do poliacetileno  $C_2H_4$ . A molécula  $C_{540}$  tem uma superfície de van der Waals interna de raio aproximadamente igual a  $10,5 \text{ \AA}$ .

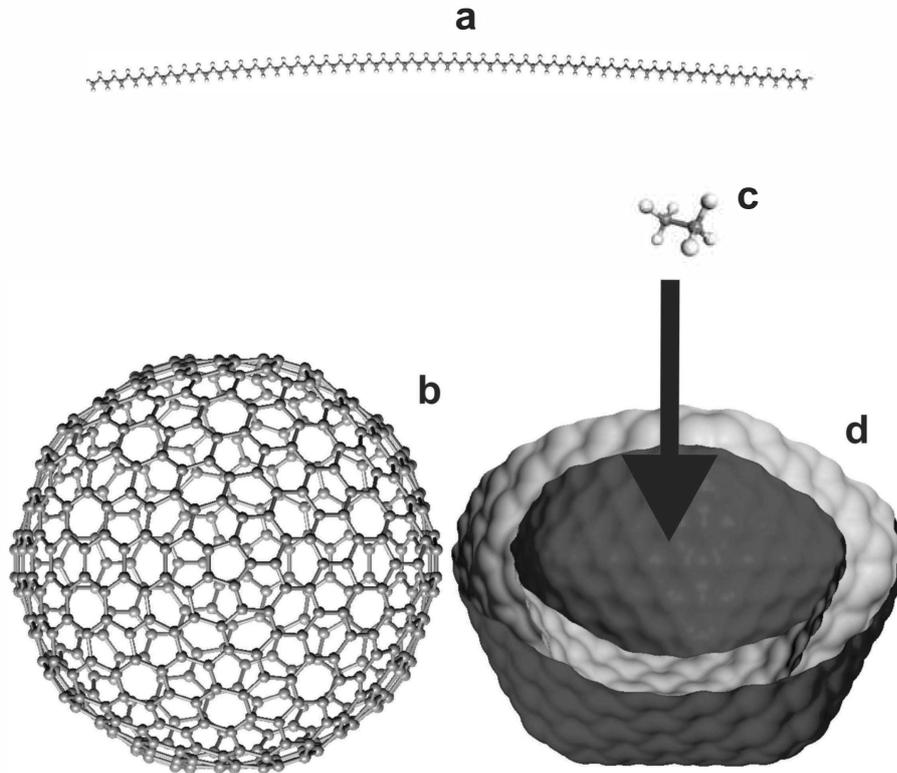


Figura 21: (a) Poliacetileno, (b) Fulereno  $C_{540}$ , (c) Superfície de van der Waals do Fulereno com foco onde se colocou a molécula de Poliacetileno.

Dai usamos a mecânica molecular através do software FORCITE para otimizar a molécula. No passo seguinte substituímos um dos átomos de hidrogênio por um de carbono, completamos a molécula com hidrogênio e repetimos o processo. A molécula de poliacetileno fica empacotada como mostra a figura abaixo.

Por definição o raio de giração é dado por

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{ij} (r_i - r_j)^2, \quad (4.1)$$

onde  $N$  é o número total de átomos e  $r_i$  é a posição de cada átomo. Para o poliacetileno crescido dentro do fulereno, a figura abaixo mostra que a molécula rapidamente passa de um regime linear para um comportamento exponencial. Mais precisamente

$$R_g = 6.8(1 - e^{0.1n}), \quad (4.2)$$

onde  $n$  é o número de átomos de carbono da molécula. As outras propriedades da molé

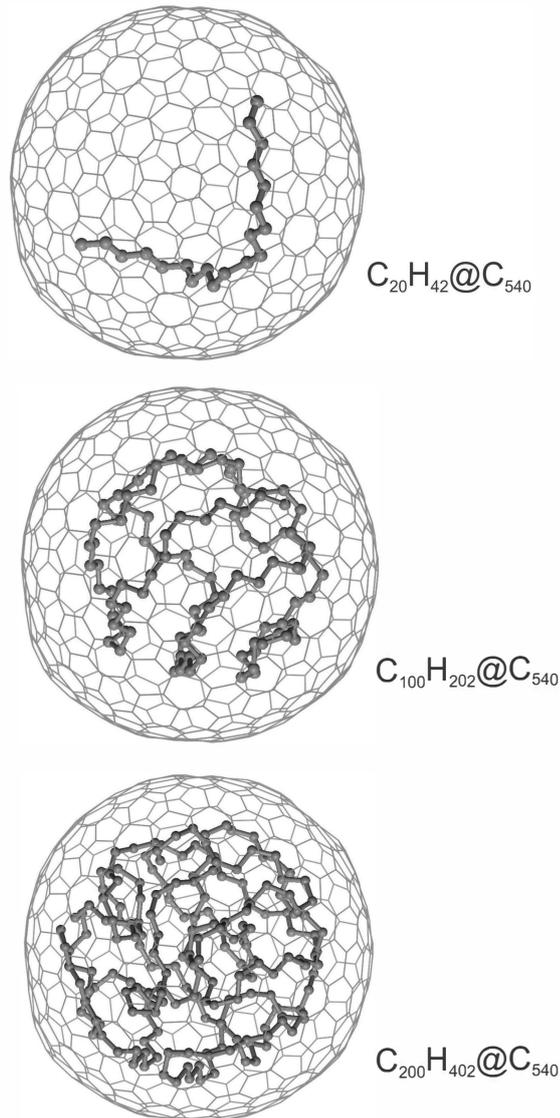


Figura 22: Três momento do empacotamento. De cima pra baixo:  $n=20,100,200$ . Para melhor, só os carbonos são mostrados.

cula tais como área e volume de Van de Waals. Também foram calculadas em função do número de átomos como mostram as figuras abaixo.

Observamos também a área de Van der Waals e Volume de van der Waals das duas situações (caso empacotado e não empacotado). Percebemos que área molecular cresce até próximos da barreira da área da molécula encapsuladora. Com relação ao volume da molécula, quando não encapsulado este cresce linearmente com  $n$ . Porém no caso encapsulado as interações de van der Waals com as paredes do tubo fazem a molécula se deslocar para as regiões mais afastadas do centro e consequentemente mais próximas da parede. Com isso o volume cresce mais rapidamente do que no caso linear chegando ao limite do volume interno da molécula de  $C_{540}$ .

Concluimos que a para o empacotamento de uma cadeia dentro de um ful-

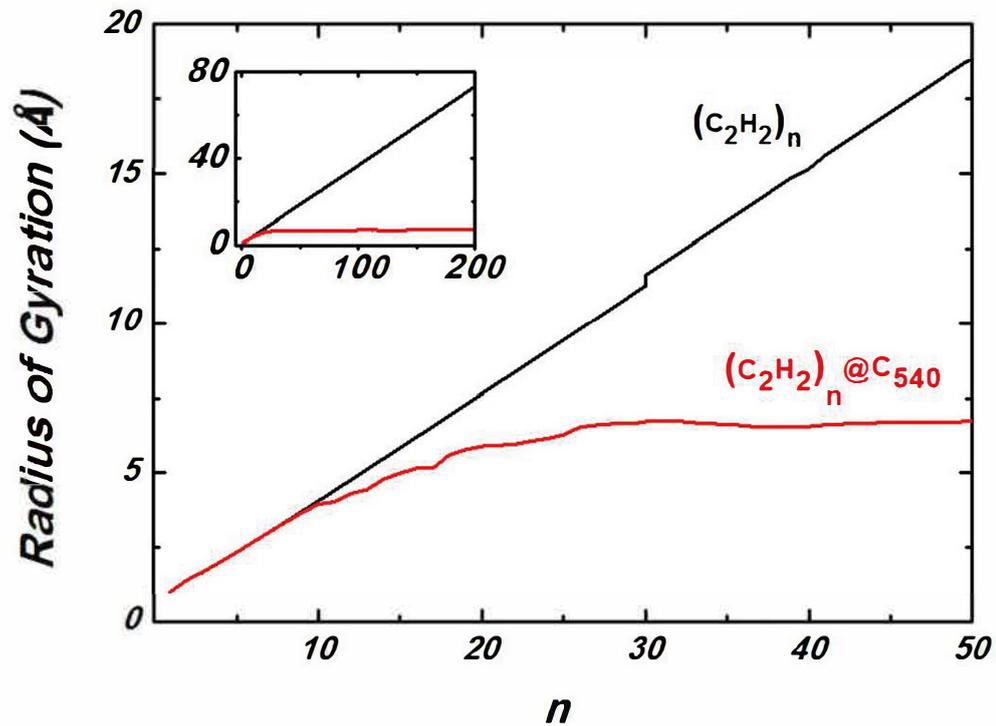


Figura 23: Raio de Giração da molécula fora de cavidade esférica e em cavidade esférica.

lereno, o empacotamento é homogêneo devido as interações da parede do fulereno. A estrutura formada pelo empacotamento tem observáveis geometricos com bastante distinção do caso não empacotado. Área molecular e Voume Molecular quando a estrutura empacotada cresce em torno de  $n = 200$  chega a valores próximos do Área Molecular e Volume Molecular do Fullereno. Nossos resultados indicam que estudos das propriedades elétricas de um poliacetileno empacotado será regido por um regime não mais linear e sim exponencial.

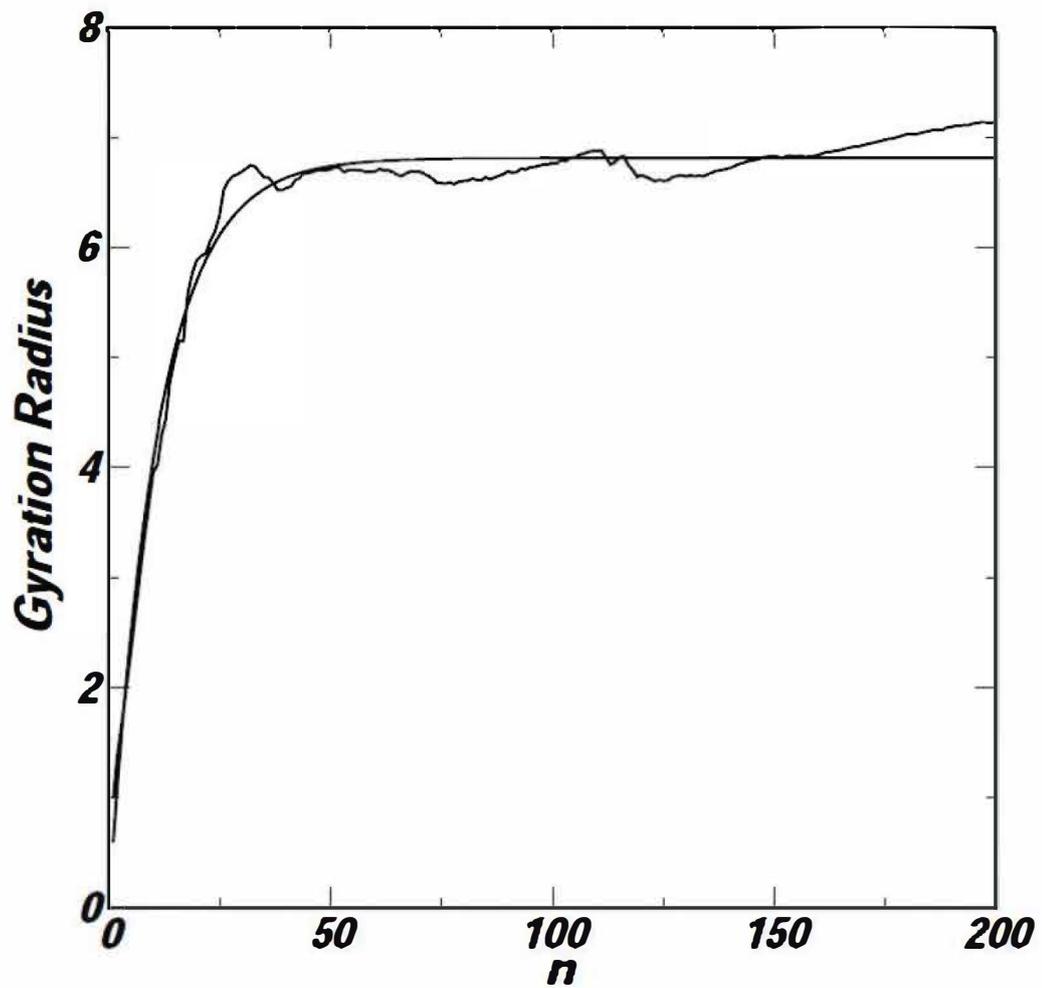


Figura 24: Raio de Giração da molécula fora de cavidade esférica e em cavidade esférica.

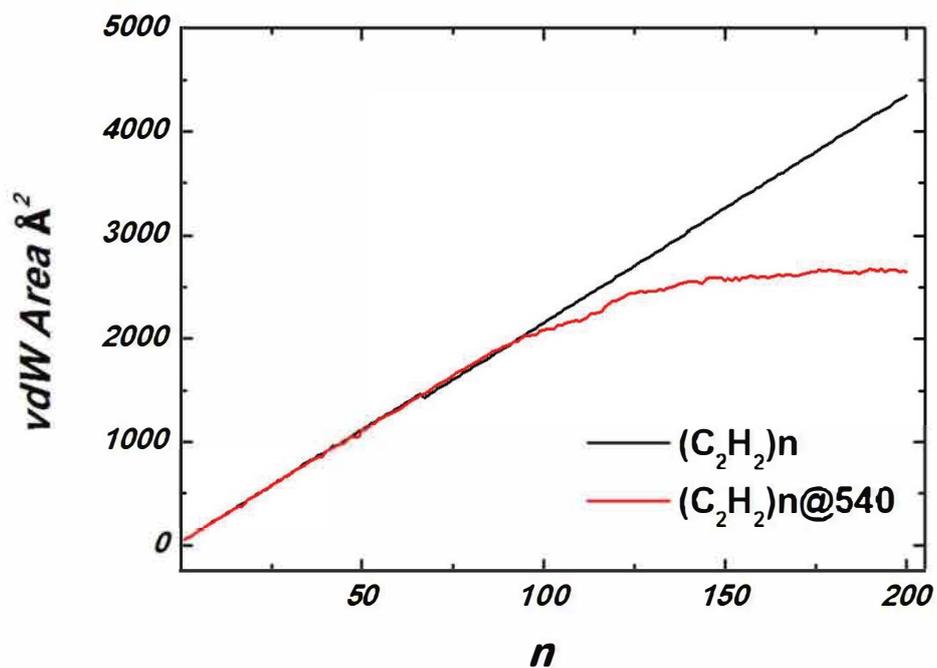


Figura 25: Volume de van der Waals do caso encapsulado e do caso não encapsulado.

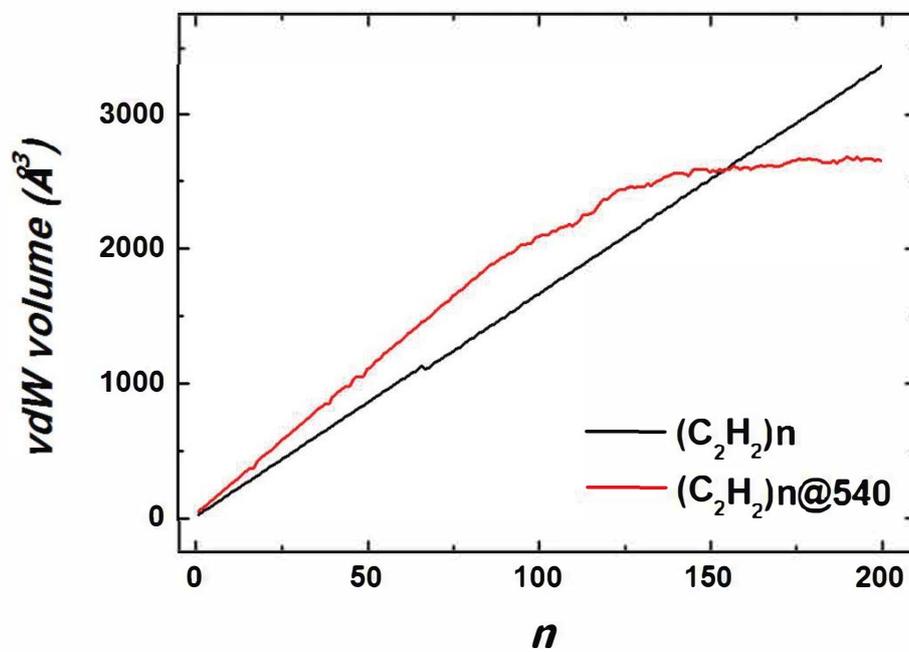


Figura 26: Área de van der Waals do caso encapsulado e do caso não encapsulado.

## REFERÊNCIAS

- [1] N. Kleckner, D. Zickler, G. H. Jones, J. Dekker, R. Padmore, J. Henle, J. Hutchinson, Proc Natl Acad Sci USA (101), 12592 (2004).
- [2] W. C. Earnshaw, S. C. Harrison, Nature 268, 598 (1977).
- [3] M. E. Cerritelli, N. Cheng, A. H. Rosenberg, C. E. McPherson, F. P. Booy, A. C. Steven, Cell 91, 271 (1997).
- [4] D. E. Smith, S. J. Tans, S. B. Smith, S. Grimes, D. L. Anderson, C. Bustamante, Nature 413, 748 (2001).
- [5] W. Jiang, J. Chang, J. Jakana, P. Weigele, J. King, W. Chiu, Nature 439, 612 (2006).
- [6] E. Katzav, M. Adda-Bedia, and A. Boudaoud, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 103, 18900 (2006).
- [7] I. Ali, D. Marenduzzo, and J. M. Ycomans, Phys. Rev. Lett. 96, 208102 (2006).
- [8] P. K. Purohit, J. Kondev, and R. Phillips, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 100, 3173 (2003).
- [9] F. Haas and R. J. Wootton, Proc. R. Soc. B 263, 1651 (1996).
- [10] E. Couturier, S. C. du Pont, and S. Douady, PLoS ONE 4, e7968 (2009).
- [11] C. C. Donato, M. A. F. Gomes, and R. E. de Souza, Phys. Rev. E 66, 015102 (2002).
- [12] N. Stoop, F. K. Wittel, and H. J. Herrmann, Phys. Rev. Lett. 101, 094101 (2008).
- [13] T. A. Witten, Rev. Mod. Phys. 79, 643 (2007).
- [14] J. Dervaux and M. Ben Amar, Phys. Rev. Lett. 101, 068101 (2008).
- [15] N. Stoop, F. K. Wittel, M. B. Amar, M.M. Muller, and H. J. Herrmann, Phys. Rev. Lett. 105, 068101 (2010).
- [16] E. Sharon, B. Roman, M. Marder, and G. Shin, Nature 419, 579 (2002).
- [17] Y. C. Lin, Y. W. Lin, and T. M. Hong, Phys. Rev. E 78, 067101 (2008).
- [18] T. Sakaue and E. Raphael, Macromolecules 39, 2621 (2006).
- [19] Y. Liu and B. Chakraborty, Phys. Biol. 5, 026004 (2008).
- [20] N. Stoop, J. Najafi, F. K. Wittel, M. Habibi, and H. J. Herrmann PRL 106, 214102 (2011).

## 5 CONCLUSÃO

Através do *design* auxiliado por computadores cada vez mais potentes e do desenvolvimento de ferramentas teóricas visando descrever a Natureza propriamente (a Natureza como ela é), na Nanociência tem se exercido a verve de criação de estruturas nanoscópicas que são candidatas a uma miríade de novas aplicações tecnológicas. Exemplos marcantes são os fulerenos e nanotubos de carbono, que encontram aplicações promissoras no domínio eletrônico e biológico. Novas técnicas para o desenvolvimento de nanomateriais são continuamente propostas visando redução de custos. Neste contexto histórico, foi desenvolvida no laboratório de cálculos *ab initio*, **LABINITIO**, no Departamento de Física da UFC a tese "Oscilações de nanoanéis e nanofitas de Möbius e empacotamento de uma cadeia carbônica em Fullerenos C<sub>540</sub>":

Como síntese dos principais resultados obtidos, pode ser destacado:

(i) a interação mecânica de nanonéis de carbono normais e torsionados por uma volta de Möbius (ambos C<sub>300</sub>H<sub>120</sub>) interagindo com um nanotubo (10,10) entra em regime oscilatório amortecido na ordem de 10 GHz, onde a volta de Möbius amortecida no nanoanel amortecida o movimento oscilatório pela proximidade das paredes da fita com as paredes externas do nanotubo;

(ii) Variando a quiralidade do tubo com o intuito de aumentar o raio do nanotubo ((n,n) tal que n = 18, 20, 22) mostrou-se que tubos maiores maximizavam a interação superficial devido a proximidade com as paredes internas da fita;

(iii) Quando observado a energia potencial de interação em relação ao tempo se nota uma dissipação com o acréscimo de tempo, isso se dá pelas perdas da energia cinética inicial devido as interações de van der Waals;

(iv) Para o empacotamento de uma cadeia dentro de um fullereno, o empacotamento é homogêneo devido as interações da parede do tubo. A estrutura formada pelo empacotamento tem observáveis geométricos com bastante distinção do caso não empacotado. Área molecular e Volume Molecular quando a estrutura empacotada cresce em torno de n = 200 chega a valores próximos do Área Molecular e Volume Molecular do Fullereno.

**APÊNDICE A - ARTIGO PUBLICADO DA TESE**

## Carbon-based nanorings sliding along inner coaxial nanotubes: Möbius topology effects in damping gigahertz oscillations

S. G. dos Santos, J. Mendes Filho, V. N. Freire, E. W. S. Caetano, and E. L. Albuquerque

Citation: *Journal of Applied Physics* **116**, 124311 (2014); doi: 10.1063/1.4896168

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4896168>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/116/12?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

---

### Articles you may be interested in

[Effects of tube diameter and chirality on the stability of single-walled carbon nanotubes under ion irradiation](#)  
*J. Appl. Phys.* **106**, 043501 (2009); 10.1063/1.3194784

[Effects of hydrogen chemisorption on the structure and deformation of single-walled carbon nanotubes](#)  
*Appl. Phys. Lett.* **94**, 103108 (2009); 10.1063/1.3095923

[Gas damping of carbon nanotube oscillators](#)  
*Appl. Phys. Lett.* **91**, 103116 (2007); 10.1063/1.2779973

[Effect of chirality on buckling behavior of single-walled carbon nanotubes](#)  
*J. Appl. Phys.* **100**, 074304 (2006); 10.1063/1.2355433

[Oscillatory behavior of gigahertz oscillators based on multiwalled carbon nanotubes](#)  
*J. Appl. Phys.* **98**, 014301 (2005); 10.1063/1.1942648

---

The advertisement features a dark blue background with a film strip graphic on the left. The text is in white and orange. The main headline reads 'Not all AFMs are created equal' in orange, followed by 'Asylum Research Cypher™ AFMs' in white, and 'There's no other AFM like Cypher' in orange. Below this is the website 'www.AsylumResearch.com/NoOtherAFMLikeIt' in white. In the bottom right corner is the Oxford Instruments logo, which consists of the word 'OXFORD' above 'INSTRUMENTS' in a white box, with the tagline 'The Business of Science®' below it.

**Not all AFMs are created equal**  
**Asylum Research Cypher™ AFMs**  
**There's no other AFM like Cypher**

[www.AsylumResearch.com/NoOtherAFMLikeIt](http://www.AsylumResearch.com/NoOtherAFMLikeIt)

**OXFORD**  
**INSTRUMENTS**  
*The Business of Science®*

## Carbon-based nanorings sliding along inner coaxial nanotubes: Möbius topology effects in damping gigahertz oscillations

S. G. dos Santos,<sup>1,a)</sup> J. Mendes Filho,<sup>1,b)</sup> V. N. Freire,<sup>1,c)</sup> E. W. S. Caetano,<sup>2,d)</sup> and E. L. Albuquerque<sup>3,e)</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza-CE, Brazil*

<sup>2</sup>*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 60040-531 Fortaleza-CE, Brazil*

<sup>3</sup>*Departamento de Biofísica e Farmacologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal-RN, Brazil*

(Received 11 July 2014; accepted 4 September 2014; published online 26 September 2014)

The axial sliding of carbon-based normal nanorings (NCNs) and one-turn Möbius nanorings (MCNs) along inner coaxial carbon nanotubes with hydrogen-terminated edges is described. Classical molecular dynamics simulations were carried out to investigate their sliding considering C<sub>300</sub>H<sub>100</sub> NCN and MCN nanostructures and single wall armchair carbon nanotubes (SW CNTs) with chiralities (16, 16), (18, 18), and (20, 20). The NCN:CNT system exhibited an oscillatory movement with an initial frequency of about 10 gigahertz decaying slowly with time as the vibrational energy is transferred to radial and torsional modes of the nanoring, while the amplitude remained practically constant except for the (16, 16)-CNT. The MCN:CNT systems, on the other hand, initially oscillated as the NCN:CNT, but a strong damping regime ensued due to the strong interaction of the twisted nanoring with the CNT tips, effectively stopping the oscillation after 400 ps for all MCN:CNT structures investigated. © 2014 AIP Publishing LLC.

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4896168>]

### I. INTRODUCTION

The realization of ultralow-friction nanoscale linear bearings and constant-force nanosprings through controlled and reversible telescopic extension of multiwall carbon nanotubes by Cumings and Zetti<sup>1</sup> has stimulated research efforts to perform static<sup>2</sup> and molecular dynamics<sup>3–5</sup> simulations of the oscillatory behavior of gigahertz oscillators based on multiwalled carbon nanotubes (MW CNTs). Although it was argued that double walled CNTs nanosensors are dynamically stable when radii differences between the inner and outer tubes are  $\sim 3.4 \text{ \AA}^3$ , the van der Waals force between the concentric carbon nanotubes contributes to dissipate the oscillatory energy.<sup>4,5</sup> Such a viscous dissipation of the oscillatory motion can be related to thermal fluctuations affecting the diameter of the inner and outer nanotubes, being dependent of the relation between their chiralities and leading to a nanosecond oscillation decay that is more pronounced for higher temperatures. These simulations were performed for CNTs with  $L \gg R$  ( $L$  and  $R$  are, respectively, the CNT width and radius), minimizing deviations from their ideal cylindrical form. In the case  $L < R$ , stress at the edges decreases the shape rigidity of the resulting nanostructure, which becomes a normal carbon nanoring (NCN). The sliding of a NCN enclosing an inner coaxial carbon nanotube can be affected by deviations from the circular geometry, which will be ruled by the interplay between

morphology (edges), strain,<sup>6–8</sup> driving external forces, and dissipation external forces, as it is the case for graphene nanoribbons.<sup>9</sup>

The advent of graphene monolayers<sup>10,11</sup> and nanoribbons<sup>12,13</sup> opened new avenues for the development of novel nanostructures and technological applications. Their flexibility allowed the proposition of twisted graphene-based nanostructures like a carbon Möbius strip,<sup>14,15</sup> carbon nanobasket,<sup>16</sup> and carbon nanoscrolls.<sup>17</sup> The rolling up of carbon nanoribbons was simulated by molecular dynamics,<sup>18</sup> being shown that this process is dominated by the elastic energy enhancement due to structural bendings and energetic gains related to the van der Waals interaction of overlapping surfaces. Besides, the folding under suitable conditions of highly elastic graphene into helical rolls, over or inside carbon nanotubes, was demonstrated by molecular dynamics simulations,<sup>9,19</sup> with the helical folding resulting from the combined action of van der Waals and  $\pi - \pi$  stacking interactions. The formation by suction of helical graphene nanoribbons encapsulated into carbon nanotubes occurs in a ten-nanosecond time scale.<sup>9</sup>

There are several efforts being undertaken towards the bottom-up synthesis of carbon nanotubes starting from a short carbon nanoring. Omachi *et al.* have developed a strategy for the synthesis of cycloparaphenylenes (CPPs), acene-inserted CPPs, and cyclacenes carbon nanorings in order to build armchair, chiral, and zigzag carbon nanotubes, in this order, using ethanol as the carbon source.<sup>20–22</sup> The growth of chiral and zig-zag nanotubes from organic nanoring precursors was already demonstrated using quantum chemical calculations<sup>23</sup> and the synthesis of a Möbius aromatic hydrocarbon nanoring by Ajami *et al.*<sup>24</sup> by combining a normal aromatic structure and a belt like aromatic structure has

<sup>a)</sup>sergiogomes@fisica.ufc.br

<sup>b)</sup>josue@fisica.ufc.br

<sup>c)</sup>vnffreire@gmail.com

<sup>d)</sup>ewcaetano@gmail.com

<sup>e)</sup>eudenilson@gmail.com

stimulated research on the production of ring molecules with unusual topologies.<sup>25,26</sup>

Carbon nanorings and super short carbon nanotubes are interesting for biomedicine as the cytotoxicity of nanotubes for certain cells seem to be related with their length.<sup>27</sup> Indeed, *in vivo* radioemitter localization and imaging using carbon nanorings is a promising application for these nanostructures.<sup>28</sup> Short length nanotubes can improve ethanol production inside carbon-nanotube reactors with catalytic particles,<sup>29</sup> as well as for hydrogen, lithium, and energy storage.<sup>30–33</sup> Chiral carbon nanorings, in particular, have unique excited state properties, such as the increase of excitation energies with size, going against typical quantum confinement effects.<sup>34</sup> The development of carbon nanoring-based oscillators would allow for the conversion of the electric energy of an external alternate electric field into mechanical energy in the form of ultrafast oscillation, which could be useful to the development of nanomechanical devices with several applications, including resonators to weigh biomolecules and gas molecules<sup>35</sup> and the processing of quantum information stored in motional degrees.<sup>36</sup>

However, a study of the oscillatory behavior of a carbon nanoring or helical nanoroll sliding over an enclosed carbon nanotube was not performed yet. In this work, we present a comparative molecular dynamics study of the oscillatory behavior of a NCN and an one turn Möbius carbon nanoring (MCN)<sup>14,15</sup> sliding outside armchair carbon nanotubes.

## II. COMPUTER MODELLING

We define the length parameter  $L$  (thickness parameter  $W$ ) of an armchair nanoring by counting the number of C–C dimers parallel (perpendicular) to its armchair edge.<sup>14,15</sup> In our simulations, the NCN armchair nanoring was extracted from a (29, 29) armchair CNT, which implies an  $L$  value of 29. The thickness  $W$  was chosen to be 4, leading to the nanoring chemical formula  $C_{290}H_{116}$  with diameter (thickness) of 3.94 nm (0.689 nm). The MCN is obtained by applying a single twist to the NCN structure along its length. The edges of the NCN, MCN, and CNT nanostructures were hydrogen terminated to eliminate any dangling bonds. In order to investigate the NCN and MCN oscillatory behaviour due to their energy dissipation, we have selected inner armchair carbon nanotubes with length 14.8 nm and radii 1.08, 1.22, and 1.36 nm, corresponding to nanotube chiralities (16, 16), (18, 18), and (20, 20), respectively. While early works have employed/suggested external probes like nanomanipulators and electric/magnetic fields to start the oscillations of multiwalled carbon nanotubes,<sup>1–5</sup> in our molecular dynamics simulations, the NCN and MCN have their initial motions originated from the force due to the interaction with the inner coaxial CNT, which has its tips located at  $z = \pm 7.40$  nm (see Fig. 1). The internal nanotube was kept fixed, while the initial velocities of the nanoring atoms were assigned randomly according with a Maxwell-Boltzmann distribution with temperature  $T = 300$  K. The molecular dynamics was carried out using the NVE ensemble and the Universal Force Field<sup>37</sup> available in the FORCITE code, as well as all geometry optimizations and annealing simulations.

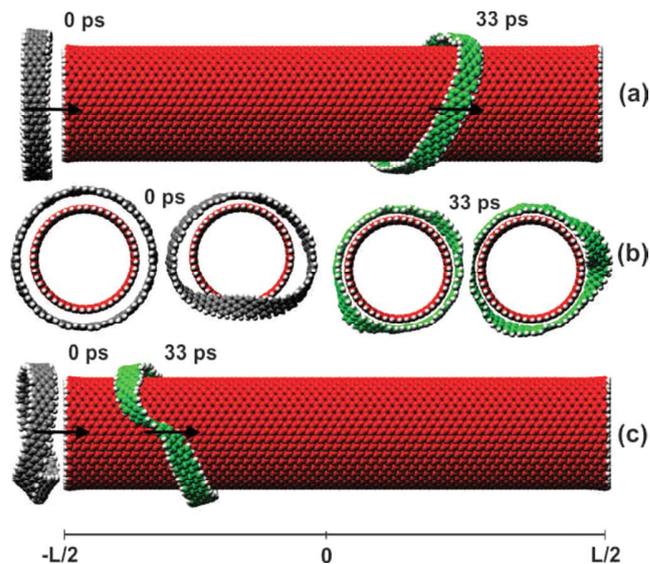


FIG. 1. Lateral view of a (a) NCN and (c) one turn MCN sliding outside (20, 20) carbon nanotubes at  $t = 0$  ps and  $t = 33$  ps; (b) front views at  $t = 0$  ps and  $t = 33$  ps of the NCN (left) and MCN (right) sliding coaxially along the inner carbon nanotube. Initial geometries of the NCN and MCN structures (grey color) and  $t = 33$  ps geometries (green color) are shown.

The CNTs with chirality (16, 16), (18, 18), and (20, 20) employed in the simulations have chemical formulae  $C_{3840}H_{64}$ ,  $C_{4320}H_{72}$ , and  $C_{4800}H_{80}$ , respectively. An algorithm combining the steepest descent, adjusted basis set Newton-Raphson and quasi-Newton methods was employed to perform the geometry optimization with the following convergence thresholds:  $2 \times 10^{-5}$  kcal/mol (maximum total energy variation), 0.01 kcal/mol/nm (maximum force per atom), and  $10^{-6}$  nm (maximum atomic displacement). Nonbond energies (van der Waals and electrostatic) were calculated using an atom based summation method with a cutoff distance of 6 nm in all computations. After initial optimization, an annealing calculation was run to search through the conformational space for the lowest energy structures. A series of heating-cooling cycles were simulated using classical molecular dynamics in order to prevent the choice of local minima conformations. For the annealing procedure, we have considered the following parameters: NVE ensemble, time step of 1 fs, 100 annealing cycles, initial (final) temperature of 300 K (800 K), 50 heating ramps per cycle, and 100 dynamic steps per ramp. After each anneal cycle, the lowest energy structure found was again optimized following the same criteria of the first geometry optimization. The best geometries were then employed to carry out the molecular dynamics simulation NCN and MCN at CNT systems.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 depicts the initial ( $t = 0$  ps) NCN and MCN placements on the CNT, top and bottom, respectively, as well as their positioning and shapes at  $t = 33$  ps after the beginning of the simulation, when they are circling and sliding over the inner coaxial carbon nanotube. In the former case, we see the cylindrical shape of the NCN centered at the CNT axis (middle part of Fig. 1, left), the surfaces of the NCN and

CNT being separated by a  $\sim 0.644$  nm distance; for the latter case, the MCN twist is clearly visible (middle part of Fig. 1, second from left), with an uneven distribution of its atoms surrounding the CNT surface. One can also see at  $t=0$  ps that the attractive forces between the CNT tip and the nanorings induce small deformations in the later, curving slightly both the NCN and MCN in the radial direction. As it occurs for carbon nanoribbons, the flexibility of the nanorings makes them sensitive not only to external forces (thermal or other) but also to internal stress.<sup>7</sup> When the nanorings encircle the nanotube, the NCN and MCN shapes change as they move—see the  $t=33$  ps snapshots in Fig. 1. During the sliding, the NCN circular symmetry is not maintained, most of the NCN atoms becoming closer to those of the CNT (average distance of  $\sim 0.34$  nm between their closer surfaces). In the MCN case, the deformed geometry exhibits the smallest ( $\sim 0.36$  nm) distance to the CNT surface; notwithstanding that, the MCN surface exhibits an interaction with the nanotube, which is stronger than the corresponding NCN case because the Möbius twist imposes a significant resistance to the MCN-CNT movement, as one can see from the snapshots, where the MCN is lagging behind the NCN. The higher amount of energy dissipation related to the van der Waals interaction forces in the MCN-CNT system in comparison with the NCN-CNT system has a strong impact on the gigahertz oscillations during the sliding. This dissipation is related with the conversion of the orderly translational energy created mainly by the interaction with the nanotube tips<sup>38</sup> into vibrational energies related with thermal disorder. As a matter of fact, Zhao *et al.*<sup>39</sup> investigated the energy transfer from translational degrees of freedom to phonon modes in very short carbon nanotubes sliding within each other, observing an initial metastable axial motion, which was interrupted by a rocking motion of the inner tube. However, given that the carbon nanorings studied in this work have a much larger radius/thickness radius, and considering the relatively low frequency of the resulting oscillations observed and the total simulated time, we can assign the energy transfer process in terms of radial mode phonons (breathing and torsional modes) created by the nanoring-nanotube interaction in the wavenumber range between 1 and  $10\text{ cm}^{-1}$ .

The sliding of the nanorings adjusted to the (20, 20) CNT is shown in Fig. 2, with the left side depicting the dynamics of the NCN and the right side for the MCN for a temperature  $T = 300$  K. From 1.0 ps to 157.0 ps of simulation time, it is clear that the Möbius nanoring has more difficulty to move beyond the CNT tip (see the snapshot in Fig. 2(b), where the MCN is still trying to cross the tip barrier, while the NCN is already in the middle part of the CNT). The MCN motion is remarkably slower than the NCN case. The latter slides along the CNT oscillating with a frequency of the order of 10 GHz, its periodic motion being persistent through several cycles with small damping. The MCN, on the other hand, is strongly damped, stopping within the first nanosecond, its shape changing without significant displacement of its center of mass between 135.0 and 157.0 ps (see the video files in the supplementary material of the paper<sup>44</sup>). One could assign the difference between the MCN and NCN

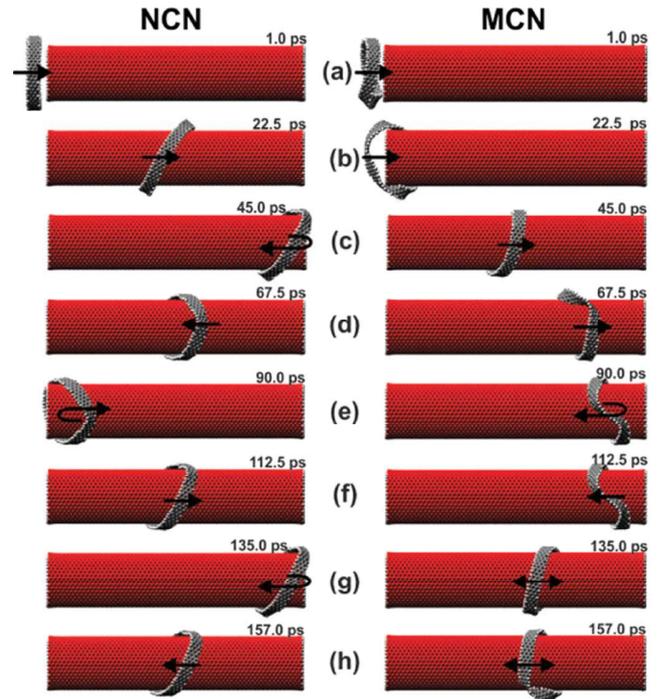


FIG. 2. Snapshots of a carbon nanoring (left) and one turn Möbius carbon nanoring (right) as they slide encompassing a (20, 20) carbon nanotube with length of 14.8 nm and radius of 1.36 nm at (a) 1.0, (b) 22.5, (c) 45.0, (d) 67.5, (e) 90.0, (f) 112.5, (g) 135.0, and (h) 157.0 ps.

oscillation patterns to van der Waals dissipative forces related with the effective surface area of interaction and the average distance between the interacting surfaces. However, molecular dynamic simulations on the dynamic sliding friction between concentric carbon nanotubes revealed that the principal source of friction in these systems is found to be the ends of the nanotubes.<sup>40</sup> In particular, it was observed that the oscillatory features of double and triple-walled carbon nanotube oscillators with defects affect their oscillation period and amplitude due to a change in the potential energy profile.<sup>41</sup> Oscillators with vacancies are less stable and the presence of structural defects, chemical functional groups, and chirality differences contribute to the intrinsic friction, deformations and to both transverse and longitudinal motions of nanotubes.<sup>42</sup> The existence of defects can adversely affect the perfect-geometry controlled interaction between the atomic layers increasing friction sharply.<sup>43</sup> Thus, considering the torsion of the Möbius carbon nanoring as some sort of extended defect in a normal carbon nanoring may be a helpful analogy to understand why the rate of energy dissipation of MCN at CNT oscillators is larger than the rate observed for NCN at CNT systems, and the interaction of this extended defect with the CNT ends can activate vibrational modes in the Möbius nanoring, which enhance even more the damping effect.

The time dynamics of the center-of-mass relative coordinate taken between the nanorings and the carbon nanotubes is depicted in Fig. 3. For the NCN around the smallest radius armchair CNT, with chirality (16, 16), one can see a series of three oscillations with decreasing amplitude between 0 and

280 ps, giving an average frequency of approximately 10.7 GHz. After 280 ps, the damping effect becomes stronger and the oscillation ceases. In the MCN sliding, on the other hand, there is a single oscillation of about 100 ps, followed by a strongly damped oscillation between 100 ps and 330 ps, and a strong damping for times beyond 330 ps. If we increase the nanotube radius to 1.08 Å ((18, 18) chirality), the NCN oscillates four times without much energy dissipation, with average frequency of 8 GHz in this interval. The MCN, in contrast, has a more pronounced damping effect after just one oscillation, which lasts for 120 ps, decaying to small oscillations around the  $-45$  Å position. Finally, in the case of the larger CNT, with (20, 20) chirality, the NCN oscillates about 5 times in the 0–500 ps time range, with average frequency of about 10 GHz, while the MCN is overdamped in less than 100 ps, almost stopping at about  $-25$  nm at the end of the simulation time.

The evolution of the interaction energy and its derivative with respect to the relative displacement between the NCN (top) and MCN (bottom) and the CNT is shown in Fig. 4. The interaction energy is given by  $E_I = E_T$  (CNT + NCN or MCN)  $- E_T$  (CNT)  $- E_T$  (NCN or MCN), where  $E_T$  (S) is the total energy of the system S. Being negative, it indicates an attractive interaction between the nanotube and the sliding nanoring, while being positive, it indicates a repulsive interaction. The tangential force  $F_I$  between the sliding parts is given by the derivative of  $E_I$  with respect to the relative

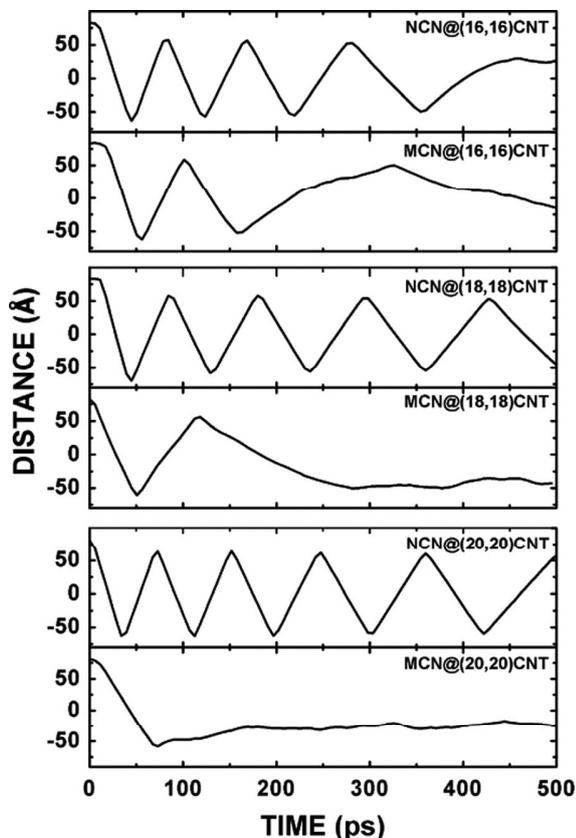


FIG. 3. Time evolution of the relative coordinate of the nanoring center of mass (CM) with respect to the carbon nanotubes CMs at  $T = 300$  K for nanotubes with chiralities (16, 16), (18, 18), and (20, 20).

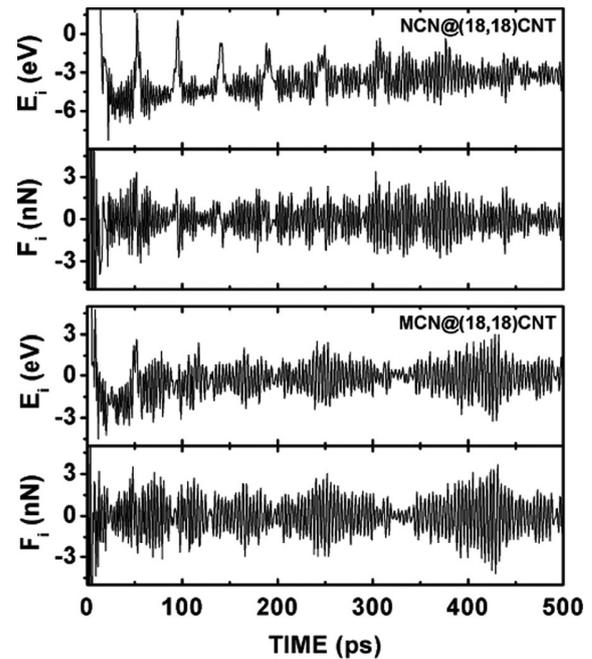


FIG. 4. Time evolution of the interaction energy  $E_I$  and its derivative (tangential force between the sliding parts)  $F_I$  of the NCN-CNT (top) and MCN-CNT (bottom) systems in the case of a (18, 18) CNT.

displacement of the centers of mass. At the top part of Fig. 4, the NCN sliding on the (18, 18) CNT has  $E_I$  values below 0 eV almost all the time, initially in the  $-3$  to  $-6$  eV energy range and, after 300 ps, consistently nearing  $-3$  eV. There are positive energy peaks, whose frequency decays as the time increases and which correspond approximately to when the NCN is at the CNT edges. The tangential force, on the other hand, oscillates between  $-3$  and  $3$  nN, forming small clusters of high frequency oscillations as a function of time. The MCN interaction energy, on the other hand, after a transient regime between 0 and 50 ps assuming mostly negative values (minimum of about  $-4.5$  eV), oscillates about 0 eV with amplitude of about 3 eV, indicating that the Möbius topology of the nanoring produces a more complex interaction energy landscape, with many positive energy maxima and negative energy minima. The tangential sliding force, on the other hand, has large temporal clusters of high frequency oscillations between 200–320 ps and 320–500 ps, which coincide with the stabilization of the Möbius nanoring near the edge of the CNT (see Fig. 3, middle part).

#### IV. CONCLUSIONS

Summarizing our results, we conclude that the sliding of carbon nanorings and Möbius carbon nanorings along a set of armchair nanotubes is strongly dependent on the nanoring topology. For a NCN at 300 K, the sliding can be described as an oscillation that slowly decays as the van der Waals interaction between the nanoring and the nanotube tips dissipates translational kinetic energy from the sliding motion via excitation of the low frequency nanoring vibrational modes. For the MCN under the same condition, on the other hand, a more complex potential energy landscape created by the molecular torsion of the MCN, which can be seen as a sort of

extended defect, produces a remarkable amount of kinetic energy dissipation, with both the oscillation amplitude and frequency parameters decreasing to nearly zero after 300 ps for sliding on the (18, 18) and (20, 20) CNTs. With respect to the nanoring-nanotube diameter, it was shown that wider nanotubes tend to decrease the sliding kinetic energy rate of dissipation in the case of normal carbon nanorings, while for the Möbius equivalent structures, the sliding energy loss increases as the carbon nanotube diameter gets larger.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work received financial support from the Brazilian Research Agencies CAPES (PROCAD and Rede NanoBioTec) and CNPq (INCT-Nano(Bio)Simes). E.W.S.C. received financial support from CNPq Project Nos. 474734/2011-0 and 307843/2013-0.

- <sup>1</sup>J. Cumings and A. Zetti, *Science* **289**, 602 (2000).
- <sup>2</sup>Q. Zheng and Q. Jiang, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 045503 (2002).
- <sup>3</sup>S. B. Legoas, V. R. Coluci, S. F. Braga, P. Z. Coura, S. O. Dantas, and D. S. Galvão, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 055504 (2003).
- <sup>4</sup>W. Guo, Y. Guo, H. Gao, Q. Zheng, and W. Zhong, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 125501 (2003).
- <sup>5</sup>J. L. Rivera, C. McCabe, and P. T. Cummings, *Nano Lett.* **3**, 1001 (2003).
- <sup>6</sup>V. B. Shenoy, C. D. Reddy, A. Ramasubramaniam, and Y. W. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 245501 (2008).
- <sup>7</sup>K. V. Bets and B. I. Yakobson, *Nano Res.* **2**, 161 (2009).
- <sup>8</sup>H. Wang and M. Upmanyu, *Phys. Rev. B* **86**, 205411 (2012).
- <sup>9</sup>Y. Jiang, Y. Li, H. Yu, K. M. Liew, Y. He, and X. Liu, *ACS Nano* **5**, 2126 (2011).
- <sup>10</sup>K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- <sup>11</sup>A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- <sup>12</sup>L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, *Nature* **458**, 877 (2009).
- <sup>13</sup>L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 321 (2010).
- <sup>14</sup>E. W. S. Caetano, V. N. Freire, S. G. dos Santos, D. S. Galvão, and F. Sato, *J. Chem. Phys.* **128**, 164719 (2008).
- <sup>15</sup>E. W. S. Caetano, V. N. Freire, S. G. dos Santos, E. L. Albuquerque, D. S. Galvão, and F. Sato, *Langmuir* **25**, 4751 (2009).
- <sup>16</sup>Y.-F. Wang, Z. Li, Y. Li, Z.-R. Li, Z.-J. Li, D. Wu, F. Ma, and C.-C. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8847 (2010).
- <sup>17</sup>L. M. Viculis, J. J. Mack, and R. B. Keaner, *Science* **299**, 1361 (2003).
- <sup>18</sup>B. V. C. Martins and D. S. Galvão, *Nanotechnology* **21**, 075710 (2010).
- <sup>19</sup>N. Patra, Y. Song, and P. Král, *ACS Nano* **5**, 1798 (2011).
- <sup>20</sup>H. Omachi, T. Nakayama, E. Takahashi, Y. Segawa, and K. Itami, *Nat. Chem.* **5**, 572 (2013).
- <sup>21</sup>H. Omachi, Y. Segawa, and K. Itami, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1378 (2012).
- <sup>22</sup>H. Omachi, Y. Segawa, and K. Itami, *Org. Lett.* **13**, 2480 (2011).
- <sup>23</sup>H.-B. Li, A. J. Page, S. Irle, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15887 (2012).
- <sup>24</sup>D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, and R. Herges, *Nature* **426**, 819 (2003).
- <sup>25</sup>R. Herges, *Chem. Rev.* **106**, 4820 (2006).
- <sup>26</sup>S. Gupta and A. Saxena, *MRS Bull.* **39**, 265 (2014).
- <sup>27</sup>X. Shi, A. Bussche, R. H. Hurt, A. B. Kane, and H. Gao, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 714 (2011).
- <sup>28</sup>S. Y. Hong, G. Tobias, K. T. Al-Jamal, B. Ballesteros, H. Ali-Boucetta, S. Lozano-Perez, P. D. Nellist, R. B. Sim, C. Finucane, S. J. Mather, M. L. H. Green, K. Kostarelos, and B. G. Davis, *Nature Mater.* **9**, 485 (2010).
- <sup>29</sup>X. Pan, Z. Fan, W. Chen, Y. Ding, H. Luo, and X. Bao, *Nature Mater.* **6**, 507 (2007).
- <sup>30</sup>L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* **414**, 353 (2001).
- <sup>31</sup>G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, and C. R. Martin, *Nature* **393**, 346 (1998).
- <sup>32</sup>S. Talapatra, S. Kar, S. K. Pal, R. Vajtal, L. Ci, P. Victor, M. M. Shaijumon, S. Kaur, O. Nalamasu, and P. M. Ajayan, *Nat. Nanotechnol.* **1**, 112 (2006).
- <sup>33</sup>J. Sun, H. Liu, X. Chen, D. G. Evans, W. Yang, and X. Duan, *Adv. Mater.* **25**, 1125 (2013).
- <sup>34</sup>B. M. Wong and J. W. Lee, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2702 (2011).
- <sup>35</sup>J. Chaste, A. Eichler, J. Moser, G. Ceballos, R. Rurali, and A. Bachtold, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 301 (2012).
- <sup>36</sup>S. Rips and M. J. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 120503 (2013).
- <sup>37</sup>A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992).
- <sup>38</sup>Z. Xia and W. A. Curtin, *Phys. Rev. B* **69**, 233408 (2004).
- <sup>39</sup>Y. Zhao, C.-C. Ma, G. Chen, and Q. Jiang, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 175504 (2003).
- <sup>40</sup>P. Tangney, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 065503 (2004).
- <sup>41</sup>P. Liu, H. J. Gao, and Y. W. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 083107 (2008).
- <sup>42</sup>H.-C. Chiu, B. Ritz, S. Kim, E. Tosatti, C. Klinke, and E. Riedo, *Adv. Mater.* **24**, 2879 (2012).
- <sup>43</sup>W. Guo, W. Zhong, Y. Dai, and S. Li, *Phys. Rev. B* **72**, 075409 (2005).
- <sup>44</sup>See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4896168> to access a set of video files showing the molecular dynamic simulations carried out for the NCN at (18, 18)CNT and MCN at (18, 18)CNT systems (multimedia view in Figures M1 and M2).