

Oscilações mecânicas de nanotubos de carbono: um estudo por dinâmica molecular clássica

Aluna: Bethânia Albuquerque Gomes

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca

Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física Gleb Wataghin-Unicamp

Palavras chave: Nanotubos de carbono, Dinâmica Molecular, Propriedades mecânicas

1 Introdução

Os nanotubos de carbono (NTCs) são estruturas em formato de cilindro oco [1] bastantes flexíveis e elásticos, e apresentam alta condutividade térmica e elétrica [2]. Devido a essas excelentes propriedades físicas, os NTCs se tornaram estruturas bastante pesquisadas e com aplicação em diversas áreas como na medicina, compósitos e em sistemas nanoeletromecânicos [3, 4]. Em particular, estamos interessados em estudar suas propriedades mecânicas, consideradas muito superiores a de materiais tão resistentes como o aço.

O objetivo deste trabalho é estudar algumas propriedades mecânicas dos NTCs através de simulações computacionais por dinâmica molecular (DM) clássica. Oscilações mecânicas dos NTCs serão simuladas para avaliar como as frequências dos seus modos normais variam com o comprimento, diâmetro e quiralidade.

Foram utilizados dois *softwares*: VMD (*Visual Molecular Dynamics*) [5], com o qual construímos os NTCs e preparamos os arquivos de estrutura dos mesmos, e LAMMPS¹, um pacote computacional que permite a realização da integração numérica de equações de movimento de um sistema atômico com base no método de DM [6].

2 Atividade de pesquisa

A dinâmica molecular clássica é um método de simulação computacional que permite estudar os movimentos de átomos e moléculas a partir de potenciais de interações entre eles, ditos *potenciais empíricos*. Isso é feito através da solução numérica da equação de movimento para um sistema de N átomos considerados como partículas puntiformes (1)

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (1)$$

em que V é o potencial empírico de interação entre os átomos do sistema, m_i a massa e \mathbf{r}_i a posição do i -ésimo átomo.

Os potenciais utilizados em DM representam campos de forças clássicas aproximadas e ajustados conforme os sistemas a serem estudados. Na verdade, conjuntos atômicos só seriam estudados com maior precisão se resolvêssemos a equação de Schrödinger dos mesmos, o que demanda muito esforço computacional, podendo ser realizado apenas em sistemas com poucos átomos e com simulações curtas no tempo. Além disso, neste projeto, escolhemos usar um potencial reativo, isto é, que permite a quebra e a formação de ligações atômica, por se capaz de capturar a não-linearidade da interação entre os átomos. Ele é conhecido pela sigla AIREBO (*Adaptive Intermolecular Reactive Bond Order*) [7], e é um potencial bastante utilizado em simulações de nanoestruturas de carbono. O AIREBO permite simular com relativa precisão as propriedades mecânicas de NTCs incluindo aquelas fora do regime linear de elasticidade.

Para realizar as simulações, devemos construir a estrutura do NTC. Isso é feito no VMD, que é um *software* de visualização molecular. Nele, inserimos o comprimento do tubo e damos seus números quirais (m, n) (os pares $(n, 0)$ e (n, n) correspondem, respectivamente, aos tubos *zigzag* e *armchair*). Além disso, com este programa podemos realizar análises de sistemas moleculares e visualizar a trajetória dos átomos. Ademais, utilizamos um pacote computacional chamado LAMMPS, que permite simular nanotubos e outras estruturas em diferentes situações e condições físicas. Com estes dois *softwares*, desenvolvemos um *script* que deforma o tubo e, com isso, estudamos as suas oscilações. O algoritmo deste estudo está indicado na figura (1).

¹<http://lammps.sandia.gov>

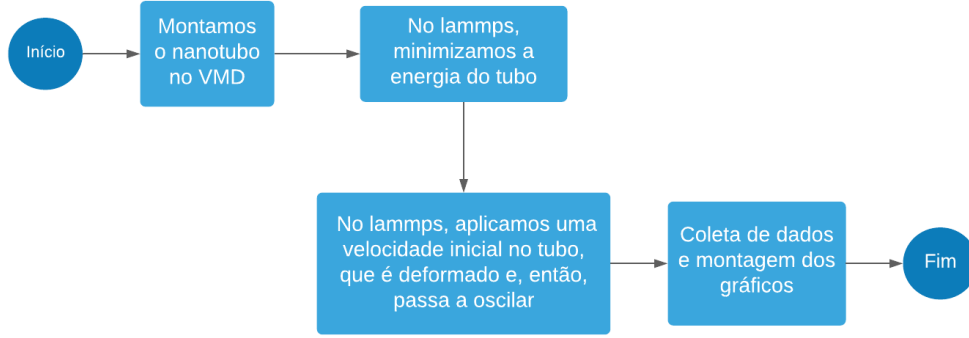


Figura 1: Algoritmo utilizado para estudar as simulações mecânicas dos nanotubos.

Primeiro montamos o nanotubo desejado e minimizamos a sua energia, isto é, obtemos a estrutura que corresponde à menor energia segundo o potencial AIREBO. Em seguida, escolhemos uma função para servir de velocidade inicial na direção transversal do tubo, que chamamos direção Y . Esta velocidade varia com a posição ao longo do eixo do NTC de acordo com uma função que representa um modo normal de vibração, como a função seno, por exemplo. O ressonador nanomecânico estudado foi do tipo *bridge*, ou seja, ambas as extremidades do tubo estão presas.

Com este algoritmo, conseguimos obter os dados necessários para calcular as frequências de vibração do nanotubo. O cálculo é feito da seguinte maneira: exportamos as posições do centro de massa do tubo temporalmente, o que permite apresentar o gráfico da figura (2).

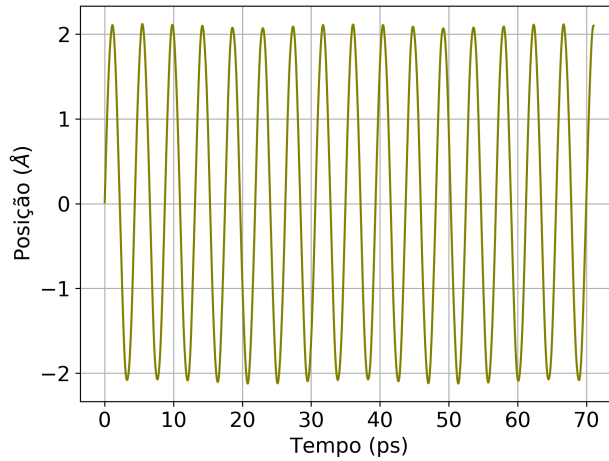


Figura 2: Gráfico da variação com o tempo da posição Y do centro de massa para um tubo de 10 nm de comprimento e quiralidade (6, 6).

A partir do gráfico acima, estimamos um intervalo que contém, cerca de 15 oscilações. Após isso, utilizamos a fórmula (2) para obter a frequência, f , em que n é o número de oscilações consideradas num intervalo Δt :

$$f = \frac{n}{\Delta t}. \quad (2)$$

Ao realizar esta análise, temos uma incerteza no tempo, dada pelo intervalo em que os dados sobre a posição do centro de massa do tubo são exportados a partir da simulação. Podemos considerar que esta incerteza é, no máximo, a diferença entre um determinado valor t_j e seu antecessor t_{j-1} . Assim conseguimos, também, obter a incerteza na frequência dos tubos a partir da propagação da incerteza do cálculo do tempo da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \sigma_t &= t_j - t_{j-1} \\ \sigma_{\Delta t} &= \sqrt{\sigma_t^2 + \sigma_t^2} = \sqrt{2}\sigma_t \\ \sigma_f^2 &= \left(\frac{df}{d\Delta t}\right)^2 \sigma_{\Delta t}^2 = \left(\frac{-n}{\Delta t^2}\right)^2 \sigma_{\Delta t}^2 \\ \therefore \sigma_f &= \frac{n}{\Delta t^2} \sigma_{\Delta t}, \end{aligned}$$

onde σ_t , $\sigma_{\Delta t}$ e σ_f são, respectivamente as incertezas na determinação do instante inicial ou final do intervalo Δt , do intervalo de tempo e da frequência.

3 Resultados

Com o algoritmo descrito na figura (1) e seguindo a análise e cálculos para as frequências, conseguimos obter os valores dos modos normais de vibração para vários tubos distintos. Dividimos as análises entre os tubos *armchair* e *zigzag* e obtivemos os resultados listados, respectivamente, nas tabelas (1) e (2). A, B, C, D e E, nas tabelas a seguir, representam NTCs de comprimentos aproximadamente iguais a 5, 10, 12, 15 e 20 nm, respectivamente.

Tabela 1: Valores das frequências dos modos normais de vibração transversal de NTCs *armchair*.

Nanotubo	Diâmetro (Å)	Tamanho (Å)	Numero de átomos	Frequência (GHz)
(3,3) - A	4.07	49.12	246	471 ± 1
(3,3) - B	4.07	98.24	486	163.82 ± 0.01
(3,3) - C	4.07	115.44	582	129.11 ± 0.01
(3,3) - D	4.07	147.37	738	96.171 ± 0.004
(3,3) - E	4.07	196.67	978	70.381 ± 0.002
(4,4) - A	5.43	49.12	328	554.0 ± 0.1
(5,5) - A	6.78	49.13	410	582.0 ± 0.1
(5,5) - B	6.78	97.23	810	183.92 ± 0.01
(6,6) - A	8.14	49.12	492	658.8 ± 0.2
(6,6) - B	8.14	98.25	972	228.90 ± 0.02
(7,7) - A	9.50	49.12	574	733.1 ± 0.2

Tabela 2: Valores das frequências dos modos normais de vibração transversal de NTCs *zigzag*.

Nanotubo	Diâmetro (Å)	Tamanho (Å)	Numero de átomos	Frequência (GHz)
(4,0) - A	3.13	49.58	192	529.0 ± 0.1
(5,0) - A	3.92	49.63	240	564.5 ± 0.1
(5,0) - B	3.92	100.68	480	215.60 ± 0.02
(5,0) - C	3.92	120.56	580	173.99 ± 0.01
(5,0) - D	3.92	151.70	720	135.806 ± 0.008
(5,0) - E	3.92	202.05	960	94.705 ± 0.004
(8,0) - A	6.26	49.63	334	609.9 ± 0.2
(10,0) - A	7.83	49.63	480	688.8 ± 0.2
(10,0) - B	7.83	100.68	960	232.86 ± 0.02
(12,0) - A	9.40	49.63	576	698.1 ± 0.2
(12,0) - B	9.40	100.68	1152	238.38 ± 0.03

Para estudar a dependência da frequência com a geometria do tubo, montamos gráficos da frequência em função i) do diâmetro e ii) do comprimento. Assim, para o caso i) obtivemos os gráficos da figura (3) nos quais notamos uma dependência linear entre a frequência dos NTCs e o diâmetro. Conseguimos obter, também, a taxa média dessa variação, dada pelo coeficiente linear das retas obtidas. Assim, os valores são, respectivamente, (46 ± 3) GHz/Å e (28 ± 3) GHz/Å para os tubos *armchair* e *zigzag*.

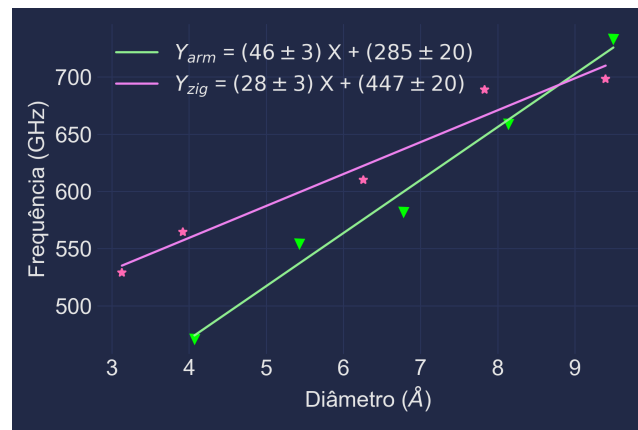


Figura 3: Variação das frequências de oscilações dos nanotubos com o diâmetro de NTCs de comprimento aproximadamente igual a 5 nm. Em verde os resultados do tubo *armchair* e em roxo o tubo *zigzag*.

Em seguida, para o caso ii), os gráficos obtidos estão mostrados nas figuras (4a) e (4b). Notamos que a dependência com o comprimento do tubo não é linear, e sim de uma lei de potências do tipo $f \propto L^\alpha$, em que α é o valor que desejamos

encontrar.

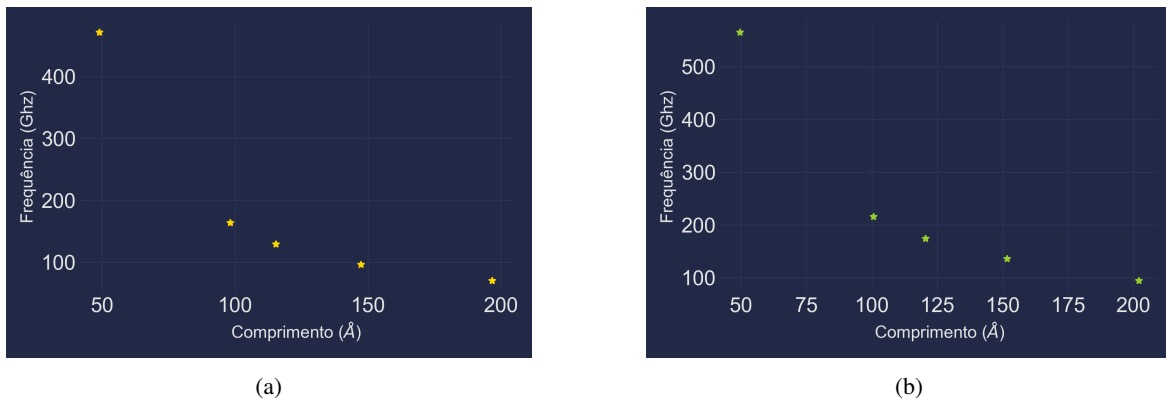


Figura 4: Variação das frequências de oscilações dos nanotubos com o comprimento de NTCs de diâmetro (a): 4.07 Å e quiralidade (3, 3); (b): 3.92 Å e quiralidade (5, 0).

Para obter α , realizamos o estudo em um gráfico log-log e estimamos a sua reta de modo que seu coeficiente angular indica a lei de potência. Os gráficos obtidos estão apresentados nas figuras (5a) e (5b). Deste modo, a lei de potência para o tubo *armchair* de quiralidade (3, 3) é $f \propto L^{-1.39}$ e para o tubo *zig zag* de quiralidade (5, 0) é $f \propto L^{-1.27}$.

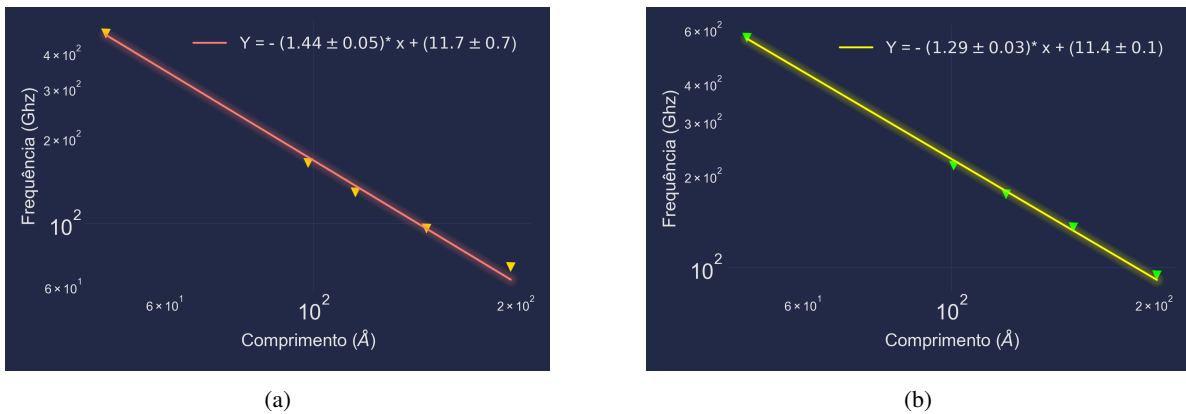


Figura 5: Análise linear das frequências de oscilações dos nanotubos em função do comprimento de NTCs de diâmetro (a): 4.07 Å e quiralidade (3, 3); (b): 3.92 Å e quiralidade (5, 0).

Com estes gráficos, notamos que a dependência da frequência com o tamanho é bem menor do que com o diâmetro, entre tubos *armchair* e *zigzag*. Porém, podemos verificar a dependência dos tubos com a razão entre o comprimento e diâmetro dos mesmos, e o resultado obtido, que está apresentado no gráfico da figura (7), mostra que a dependência da frequência com L/D é pequena. Assim como no caso ii), discutido anteriormente, conseguimos obter a lei de potência para os tubos e encontramos $f \propto L^{-1.44}$ para o NTC de quiralidade (3, 3) e $f \propto L^{-1.29}$ para o NTC de quiralidade (5, 0).

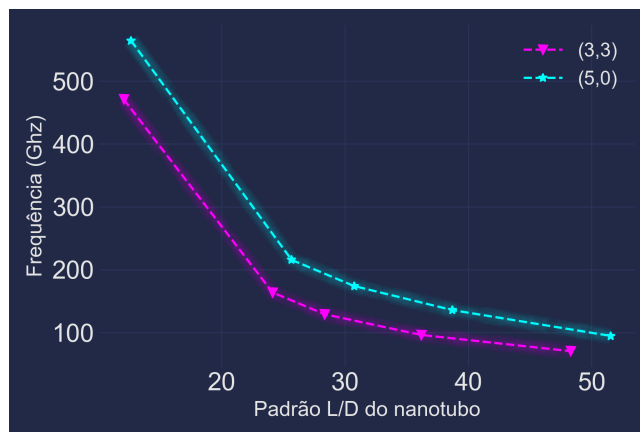


Figura 6: Variação das frequências de oscilações dos nanotubos com a razão entre o comprimento e o diâmetro comprimento e o diâmetro para os NTCS de quiralidade (3, 3) e (5, 0).

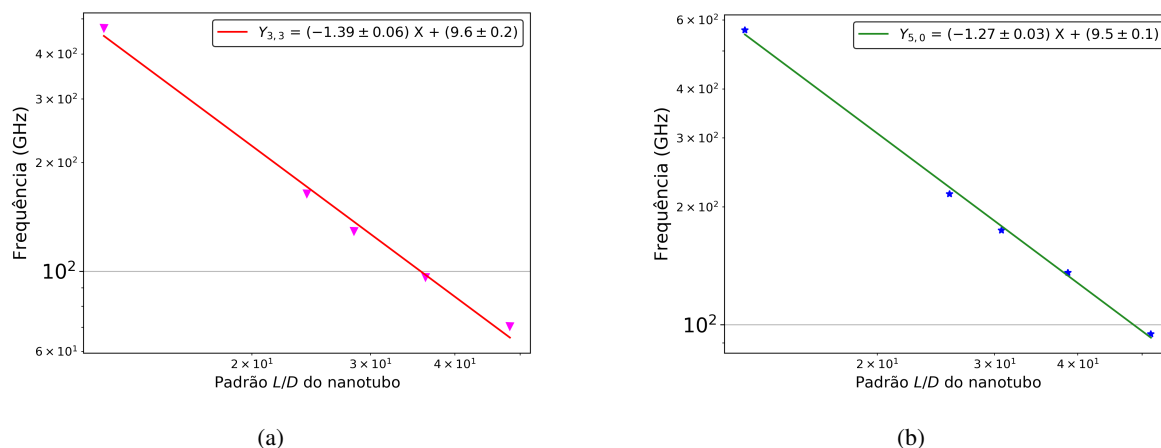


Figura 7: Análise linear das frequências de oscilações dos nanotubos em função da razão entre o comprimento e diâmetro para os NTCs de quiralidade (a): (3, 3); (b): (5, 0).

4 Conclusão

Neste projeto estudamos as vibrações transversais de nanotubos de carbonos e como a sua geometria influencia os modos normais de vibração para o caso em que temos suas extremidades presas. Desenvolvemos um protocolo de simulação inédito na literatura que consiste em gerar a sua deformação através da atribuição de velocidades iniciais aos átomos que compõem o tubo, e observar sua oscilação. Examinamos os gráficos que mostram a dependência da frequência com o diâmetro, o comprimento e a razão comprimento por diâmetro dos tubos. Mostramos que a frequência cresce linearmente com o diâmetro, diminui com o comprimento e com a razão L/D de acordo com uma lei de potências. Observamos que a taxa de variações da frequência com o diâmetro e com o comprimento diferem para nanotubos *armchair* e *zigzag*. Esses resultados concordam com a literatura [8, 9].

5 Agradecimentos

Agradecemos ao PIBIC/CNPQ pelo financiamento deste projeto de iniciação científica, e também ao Centro de computação John David Rogers (CCJDR) do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas pelo suporte computacional.

Referências

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
2. R.Saito, G. D. & Dresselhaus, M. *Physical properties of carbon nanotubes* (Imperial College Press, 1998).
3. Poncharal, P., Wang, Z. L., Ugarte, D. & de Heer, W. A. Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes. *Science* **283**, 1513–1516 (1999).
4. De Volder, M. F. L., Tawfick, S. H., Baughman, R. H. & Hart, A. J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* **339**, 535–539 (2013).
5. Humphrey, W., Dalke, A. & Schulten, K. VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics* **14**, 33–38 (1996).
6. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics* **117**, 1–19 (1995).
7. Brenner, D. W. *et al.* A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 783 (2002).
8. Besley, N. A. Vibrational Analysis of Carbon Nanotube-Based Nanomechanical Resonators. *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 16714–16721 (2020).
9. Li, C. & Chou, T.-W. Single-walled carbon nanotubes as ultrahigh frequency nanomechanical resonators. *Phys. Rev. B* **68**, 073405 (7 ago. de 2003).