



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) desempenham um papel crucial no desenvolvimento de sistemas nano-eleto-mecânicos (NEMs - *nano-electro-mechanical systems*), os quais têm diversas aplicações, como detecção de partículas e transporte de moléculas [1–4]. Nesse contexto, é fundamental estudar suas propriedades mecânicas e modos de vibração. Os NTCs possuem o formato de um cilindro oco, composto por átomos de carbono organizados em uma estrutura hexagonal, resultante do enrolamento de folhas de grafeno [5].

Este trabalho é uma continuação de estudos anteriores sobre NTCs e mecânica dos meios contínuos, iniciados em 2021 com o apoio do PIBIC. Ao longo desse período, aprendemos a utilizar o *Visual Molecular Dynamics* (VMD) [6] e o *LAMMPS* (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [7] para construir e simular os NTCs. Além disso, aplicamos velocidades iniciais que representam os modos de vibração desejados, diferente de outros estudos similares na literatura. Criamos tubos com diferentes comprimentos e diâmetros, considerando duas quiralidades: *armchair* e *zigzag*.

Neste projeto, buscamos analisar a dependência da frequência normal de vibração transversal dos NTCs em função de seu comprimento, diâmetro, quiralidade e tipo de oscilação desejada, comparando esses resultados com o modelo de oscilações para barras e vigas. Inicialmente, explicamos o modelo matemático utilizado. Em seguida, apresentamos o protocolo empregado nas simulações e, por fim, discutimos os resultados obtidos.

2 Teoria

Neste projeto, estamos interessados em vibrações oscilatórias de um sistema mecânico. Para isso, precisamos entender como modelá-lo.

Nosso ponto de partida é a equação de Euler-Lagrange (1) [8, 9] para vibrações transversais de uma barra:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) = -\mu \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + q(x), \quad (1)$$

onde E é o módulo elástico da estrutura, μ é a massa por unidade de comprimento, w é o deslocamento da viga na direção z (transversal a x), x é a posição, t é o tempo, I é o momento de área e q é a carga (força por unidade de comprimento) atuando na viga na direção z . Podemos supor que a barra é homogênea e possui seção transversal constante, logo, o produto EI também é constante. Em particular, estamos interessados nas vibrações livres, então temos que a carga é nula, ou seja, $q(x) = 0$. Desta forma, a solução geral da equação diferencial pode ser escrita como:

$$w_n(x, t) = W(x)T(t) = [A_1 \sin(\beta_n x) + A_2 \sinh(\beta_n x) + A_3 \cos(\beta_n x) + A_4 \cosh(\beta_n x)] e^{-i\omega_n t}, \quad (2)$$

onde ω_n é a frequência da oscilação do n -ésimo modo, L é o comprimento da barra, β_n é uma constante que determina o número de comprimentos de onda permitidos na barra de comprimento L e as constantes A_1, A_2, A_3, A_4 são determinadas pelas condições de contorno do problema. É importante ressaltar que a solução dessa EDP (Equação Diferencial Parcial) não é única e depende da frequência, portanto, devemos considerar a solução para cada modo de vibração.

Vimos, então, que as deformações são descritas pela multiplicação entre uma função espacial e outra temporal (dada pela exponencial imaginária). Deste modo, quando resolvemos esta EDP, obtemos apenas soluções espaciais diferentes.

As soluções das EDPs dependem das condições de contorno do sistema. Estamos interessados em dois casos particulares: **i)** barras com duas pontas presas (esquematizado na figura 1(a)); **ii)** barras com uma ponta solta (esquematizado na figura 1(b)).

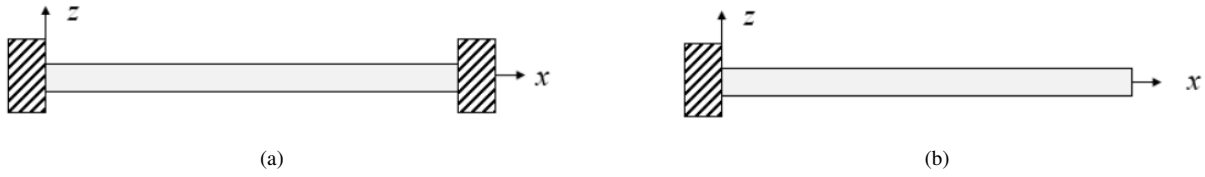


Figura 1: Esquema de deformação de uma barra com (a) duas pontas fixas; (b) uma ponta solta. <http://lampx.tugraz.at/~hadley/memm/mechanics/fbeam.php>

Para o primeiro caso, queremos que as duas pontas estejam presas, assim temos que $w = 0$ e sua derivada primeira em relação à x iguais a zero em $x = 0$ e $x = L$. Essas condições de contorno geram uma solução no formato indicado na equação 3. Enquanto para o segundo caso, temos que apenas a extremidade da barra em $x = 0$ está presa, assim, o deslocamento da viga e sua derivada primeira em relação à posição são nulas nesse ponto. Porém, como a extremidade oposta, em $x = L$, está livre e pode se mover, impõe-se que a segunda e terceira derivadas em relação à posição são nulas nesse ponto. A solução que se obtém nesse caso é dada na eq. (4)

$$w_n(x) = A_n \left[\cosh(\beta_n x) - \cos(\beta_n x) + \frac{\cos \beta_n L - \cosh \beta_n L}{\sin \beta_n L - \sinh \beta_n L} (\sin \beta_n x - \sinh \beta_n x) \right], \quad (3)$$

$$w_n(x) = A_n \left[\cosh(\beta_n x) - \cos(\beta_n x) + \frac{\cos \beta_n L + \cosh \beta_n L}{\sin \beta_n L + \sinh \beta_n L} (\sin \beta_n x - \sinh \beta_n x) \right], \quad (4)$$

onde A_n é a amplitude e, como estamos interessados apenas nos valores de frequência, utilizamos $A_n = 1$ nas simulações.

Em particular, estamos interessados em estudar o modo de vibração normal, ou seja, quando temos $n = 1$. Para ambos os casos, as primeiras soluções já possuem os valores de constantes bem definidos. Para o caso **i)**, temos que $\beta_1 L = 4.730$; para o **ii)**, $\beta_1 L = 1.875$. Com esses valores, e utilizando a relação $\omega_n = \sqrt{\frac{EI}{\mu}} \beta_n^2$, conseguimos obter, também, uma fórmula para os valores de frequências. As equações estão indicadas na eq.(5).

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{EI}{\mu L^4}} \times \begin{cases} 22.38, & \text{para o caso i)} \\ 3.52, & \text{para o caso ii)} \end{cases}, \quad (5)$$

Ao analisarmos a equação (5), fica evidente que a frequência de vibração está intrinsecamente relacionada ao comprimento e distribuição de massa da barra. Além disso, é importante notar que, quando ambas as pontas da barra estão presas, sua frequência de vibração fundamental é pouco mais de 6 vezes maior que a do caso com uma das pontas livres.

As deduções e análises são baseadas na mecânica dos meios contínuos. Contudo, pretendemos estender as mesmas fórmulas e análises para os nanotubos de carbono (NTCs) e verificar a aplicabilidade desses resultados na análise de materiais em escala nanométrica.

3 Metodologia

Uma vez definindo os parâmetros quirais, (n, m) e o comprimento de cada NTC, podemos usar o software VMD [6] para gerar o arquivo de estrutura correspondente ao mesmo. Os valores de n e m determinam a quiralidade o diâmetro do NTC, conforme a equação (6):

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (6)$$

onde $a = 2.46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede do grafeno. Quando definimos os números quirais como $(n, 0)$, estamos construindo um tubo *zigzag*; quando definimos (m, m) , temos tubos *armchair*.

As simulações desse projeto são realizadas usando o LAMMPS, um software que utiliza dinâmica molecular para modelar sistemas atômicos e moleculares [7]. Com o NTC criado, realizamos uma simulação para minimizar sua energia, isto é, obter a estrutura com a menor energia de coesão possível, de acordo com o potencial utilizado. Neste caso, estamos trabalhando com o potencial AIREBO, amplamente utilizado em simulações de nanoestruturas de carbono. Ele permite simular com relativa precisão as propriedades mecânicas de NTCs, incluindo aquelas fora do regime linear de elasticidade [10]. Após a minimização de energia, aplicamos um gradiente de velocidade na direção transversal do tubo, definida como a direção Y. Essa velocidade é determinada pela derivada temporal da equação (2) em $t = 0$. Sua forma varia ao longo do NTC e depende do tipo de oscilação que desejamos simular, ou seja, se estamos realizando uma simulação com uma ou duas pontas presas. Com as simulações concluídas, contamos o número de oscilações n em um gráfico da posição

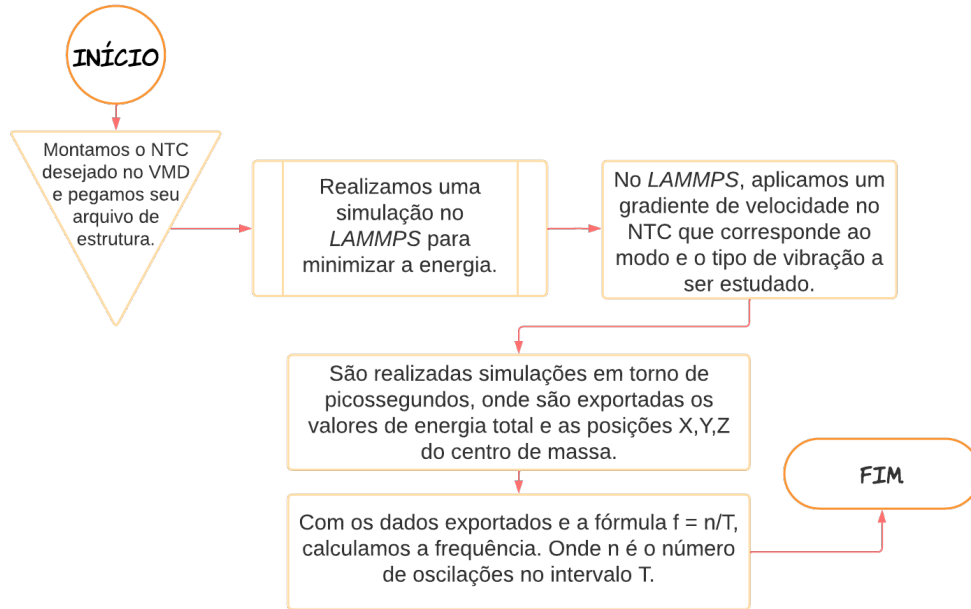


Figura 2: Esquema do protocolo utilizado nas simulações.

do centro de massa, por exemplo, em função do tempo, durante um intervalo de tempo T , o que nos permite estimar a frequência do tubo através da fórmula (7):

$$f = \frac{n}{T}. \quad (7)$$

O fluxograma na Figura (2) ilustra o algoritmo utilizado neste estudo.

4 Resultados

Utilizando o protocolo descrito na Figura (2), realizamos simulações com nanotubos de carbono (NTCs) de diferentes comprimentos, diâmetros e quiralidades para analisar suas frequências de oscilação. Os comprimentos dos NTCs variam entre 3 e 30 nm, enquanto os diâmetros estudados estão aproximadamente entre 3.92 e 10.96 Å.

Nosso objetivo principal foi investigar a variação da frequência de vibração em relação ao comprimento do tubo e a influência da quiralidade nesse comportamento. Essa análise foi conduzida considerando os dois tipos de oscilações mencionados na seção (2).

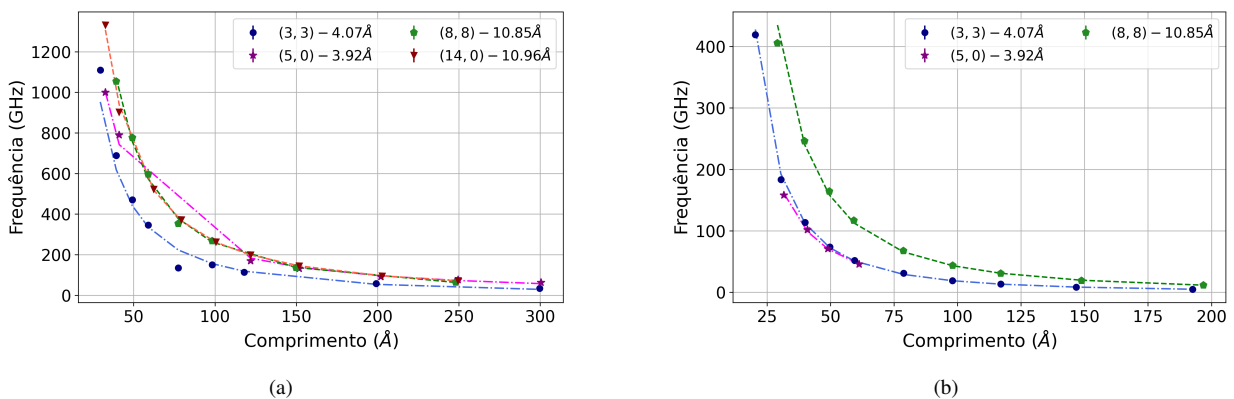


Figura 3: Variação das frequências de oscilação dos nanotubos de carbono em função do comprimento para os casos (a): com duas pontas presas; (b) com uma ponta solta.

Ao examinarmos as Figuras (3(a)) e (3(b)), ficou evidente que as frequências dos tubos com uma ponta solta são menores do que os tubos com ambas as pontas presas, confirmando a previsão dada pela equação de vibração em barras (eq. (5)). Essa constatação está de acordo com as expectativas teóricas e reforça o comportamento observado em sistemas vibracionais.

Adicionalmente, notamos que a frequência apresenta uma dependência não linear em relação ao comprimento, como esperado. Mais especificamente, a frequência parece seguir uma lei de potências na forma $f \propto L^{-\alpha}$. Para compreender essa dependência com mais detalhes e obter o valor de α para cada caso, realizamos uma análise utilizando gráficos

log-log, o que nos permitiu aplicar o método dos mínimos quadrados para obter retas descritivas dos dados. Os resultados estão apresentados nas Figuras (4(a)) e (4(b)).

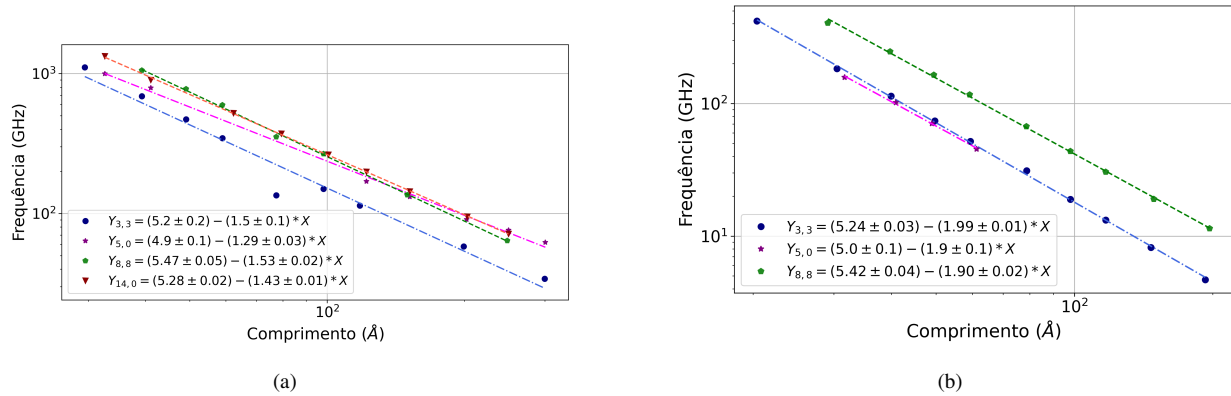


Figura 4: Análise da dependência da frequência em função do comprimento do NTC para diferentes diâmetros para os casos (a): duas pontas presas; (b) uma ponta solta.

Ao analisarmos as figuras (4(a)) e (4(b)), constatamos que, para o caso de duas pontas presas, os valores de frequência parecem se sobrepor à medida que aumentamos o comprimento, sugerindo um comportamento comum para diferentes retas. Em contraste, no caso de uma ponta solta, o diâmetro exerce maior influência no comportamento do sistema. Além disso, observamos que o caso de uma ponta solta parece seguir uma lei de potências semelhante à observada em materiais contínuos. O coeficiente angular da reta indica que, para o caso de uma ponta solta, os três cenários estudados possuem uma lei de potências aproximada de $f \propto L^{-1.9}$, próximo do valor esperado indicado pela equação (5), que prevê $f \propto L^{-2.0}$. No entanto, para o caso de duas pontas presas, mesmo com a incerteza, a relação não se aproxima do valor proposto pela mecânica dos meios contínuos. Essa análise requer mais simulações com outros diâmetros, comprimentos e até mais camadas para uma compreensão mais completa do comportamento dos NTCs nessas condições.

5 Conclusão

Neste projeto, aprendemos o modelo matemático que descreve as oscilações de barras e vigas. Observamos que, embora a construção matemática para os estudos de oscilações tenha o mesmo ponto de partida, oscilações distintas possuem condições de contorno diferentes. Como resultado, obtivemos fórmulas diferentes para os dois casos aqui estudados.

Uma das principais diferenças observadas no modelo teórico é que as oscilações com uma ponta solta possuem frequências menores em comparação com as oscilações com as duas pontas presas. Essa diferença também se mostrou condizente com os nanotubos de carbono que analisamos neste estudo.

Além disso, constatamos que a frequência do NTC depende do comprimento, seguindo uma lei de potências do tipo $f \propto L^{-\alpha}$. Para o caso de uma ponta solta, o resultado se aproximou mais do modelo teórico, obtendo curvas com um expoente α em torno de 1.9. Já para o caso de duas pontas presas, os valores obtidos foram mais distintos entre si. Entretanto, esse caso sugere que, conforme o comprimento aumenta, as frequências normais de oscilação podem se sobrepor em uma mesma reta.

É importante ressaltar que essas análises requerem mais simulações e a utilização de tubos de comprimentos ainda maiores. Além disso, futuras investigações podem explorar os resultados para NTCs de duas e três camadas, a fim de compreender melhor o comportamento vibracional desses materiais.

Em suma, os resultados obtidos neste estudo contribuem para uma melhor compreensão das propriedades mecânicas e dos modos de vibração dos nanotubos de carbono. Essa pesquisa abre caminho para novas investigações e aprofundamentos no estudo das propriedades vibracionais de nanotubos de carbono em diferentes configurações.

6 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 e ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD) pelo suporte computacional.

Referências

1. Sapmaz, S., Blanter, Y. M., Gurevich, L. & van der Zant, H. S. J. Carbon nanotubes as nanoelectromechanical systems. *Phys. Rev. B* **67**, 235414 (23 jun. de 2003).

2. Besley, N. A. Vibrational Analysis of Carbon Nanotube-Based Nanomechanical Resonators. *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 16714–16721 (2020).
3. Arash, B., Jiang, J.-W. & Rabczuk, T. A review on nanomechanical resonators and their applications in sensors and molecular transportation. *Applied physics reviews* **2**, 021301 (2015).
4. Eom, K., Park, H. S., Yoon, D. S. & Kwon, T. Nanomechanical resonators and their applications in biological/chemical detection: Nanomechanics principles. *Physics Reports* **503**, 115–163 (2011).
5. R.Saito, G. D. & Dresselhaus, M. *Physical properties of carbon nanotubes* (Imperial College Press, 1998).
6. Humphrey, W., Dalke, A. & Schulten, K. VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics* **14**, 33–38 (1996).
7. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics* **117**, 1–19 (1995).
8. Meirovitch, L. Elements of vibration analysis. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 837–849 (3 ago. de 2011).
9. Han, S. M., Benaroya, H. & Wei, T. Dynamics of transversely vibrating beams using four engineering theories. *Journal of Sound and vibration* **225**, 935–988 (1999).
10. 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).
11. Endo, M., Hayashi, T., Kim, Y. A. & Muramatsu, H. Development and Application of Carbon Nanotubes. *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, 4883–4892 (jun. de 2006).
12. Baughman, R., Zakhidov, A. & Heer, W. Carbon Nanotubes-The Route Toward Applications. *Science (New York, N.Y.)* **297**, 787–92 (set. de 2002).
13. Poncharal, P., Wang, Z. L., Ugarte, D. & de Heer, W. A. Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes. *Science* **283**, 1513–1516. ISSN: 0036-8075 (1999).
14. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).