



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO - MEC
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ - UFPI
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PRPPG
COORDENADORIA GERAL DE PESQUISA - CGP
PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - PIBIC - UFPI
CAMPUS UNIVERSITÁRIO MINISTRO PETRÔNIO PORTELA -
BLOCO 06 - BAIRRO ININGA CEP: 64049-550 - TERESINA-PI -
BRASIL - FONE: (86) 3215-5564 - FONE/FAX: (86) 3215-5560

Estudo computacional do efeito do meio compressor em nanotubos de carbono.

Orientando: Antonio Lívio de Sousa Cruz - Física - DF - UFPI.

Orientador: Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar - DF - UFPI.

Teresina - PI.

,

Fevereiro de 2017

Resumo

Temos por objetivo estudar os efeitos do meio compressor em nanotubos de carbono, ou seja, a pressão que um fluido pode exercer nesta nanoestrutura de carbono em questão. Simulações computacionais serão usadas para o estudo do ordenamento espacial dessa matéria, sendo o algoritmo de Verlet o responsável pelo cálculo da dinâmica molecular de um fluido dentro de um sistema. Utilizaremos o algoritmo, primeiramente, para simular o movimento de um número arbitrário de partículas que irão representar as partículas que compõem o gás de argônio. Em seguida, adicionamos ao código um gerador de números aleatórios e as condições periódicas de contorno para que o sistema se aproxime ao máximo do real, para depois introduzirmos o potencial de Lenard-Jones, o que nos dará a força entre as partículas, a aceleração de cada uma delas, a energia cinética e a temperatura do sistema. A fim de observar a compressão de nanotubos, observando a variação do seus volumes durante suas diferentes fases, suas entalpias e sua mudança de fase.

Contents

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução | 4 |
| 2 | Revisão de Literatura | 6 |
| 3 | Metodologia | 7 |
| 4 | Potencial de interação entre partículas | 8 |
| 5 | Função radial de distribuição de pares | 8 |
| 6 | Dinâmica molecular | 9 |
| 6.1 | Algoritmo de Verlet | 9 |
| 6.1.1 | Gerador de números aleatórios | 10 |
| 6.1.2 | Cálculo da posição e velocidade | 10 |
| 6.1.3 | Energia cinética e temperatura | 11 |
| 6.1.4 | Cálculo da força através do potencial de Lennard-Jones e da aceleração | 13 |
| 6.1.5 | Reflexões nas paredes versus Condições Periódicas de Contorno | 13 |
| 7 | Compressão na Fase Circular do Nanotubo | 15 |
| 8 | Resultados | 17 |
| 9 | Conclusões e Perspectivas | 22 |

1 Introdução

No método da dinâmica molecular, as leis de Newton são aplicadas em átomos ou moléculas – desprezando os efeitos quânticos – para que seja obtida a trajetória de um certo número de partículas em um dado tempo, e assim calcular as propriedades de interesse do sistema. As simulações computacionais são importantes também por poderem reproduzir cenários difíceis, ou até mesmo impossíveis de serem reproduzidos por experimentos comuns.

Uma das ferramentas que podemos utilizar para investigar o ordenamento do sistema é a função radial de pares. Neste trabalho iremos ilustrar o cálculo desta função $g(r)$ para o Argônio. Os aspectos essenciais deste sistema são razoavelmente bem capturados pelo modelo Lennard-Jones. A descrição de fluidos e sólidos, em algumas situações, deve ser feita em duas dimensões como, por exemplo, quando estão sendo investigados filmes finos[1]. As simulações bidimensionais, por exigirem poucos recursos computacionais e facilitarem a visualização gráfica de certas quantidades físicas, se tornam muito convenientes. Mas neste caso faremos uma simulação tridimensional, que seria de uma caixa cúbica contendo tal elemento.

A simulação feita por computadores é um método utilizado para compreender as propriedades dessa matéria, quando o experimento em si não se torna possível por conta de sua dificuldade.

Descobertos em 1991 por S. Iijima, os nanotubos de carbono são atualmente um dos assuntos de destaque na nanociência e nanotecnologia, ultrapassando assim as barreiras da física, chegando a serem estudados nas áreas da biologia, ciência dos materiais, Farmácia, etc[5]. Desde o seu descobrimento, são estudadas suas propriedades térmicas, óticas, mecânicas e elétricas para que sejam de conhecimento as vastas possibilidades de utilização que possuem, segundo suas características. Assim, estas nanoestruturas podem ser utilizadas em diferentes tipos de materiais, como concreto, fibras, polímeros, sensores, dentre outros[5].

Os CNTs(do inglês, *carbon nanotubes*) podem ser descritos como o produto do enrolamento de uma folha de grafeno e podem ser classificados de duas maneiras. A primeira é dividida em dois grupos, no primeiro estão os nanotubos de uma única parede, ou SWNTs(do inglês, *single wall nanotubes*), e no outro estão os nanotubos de múltiplas paredes, ou MWNTs(do inglês, *multi wall nanotubes*), onde neste último grupo se destacam os DWNTs(do

inglês, *double wall nanotubes*) e os TWNTs (do inglês, *triple wall nanotubes*) [6]. A segunda forma de classificação é feita pela forma com que a folha de grafeno é enrolada [6], isso irá depender dos valores dos índices inteiros (n,m), do vetor quiral \vec{C}_h e do vetor translacional \vec{T} . Então, se os índices são iguais (n,n) o nanotubo é do tipo *armchair* ($\theta = 30^\circ$), se são arbitrários (n,m) é do tipo *quiral* e se tivermos m igual a zero (n,0) é do tipo *zigzag* ($\theta = 0$), onde o ângulo θ é o ângulo quiral entre \vec{C}_h e \vec{T} . Iremos, neste relatório, observar apenas o comportamento do nanotubo do tipo zigzag, onde este estará isolado dentro de uma caixa e imerso em gás argônio.

2 Revisão de Literatura

Primeiramente, nos foi proposto a reprodução do artigo do Lucas Madeira de dinâmica molecular utilizando o algoritmo de Verlet, onde este foi um guia essencial para a produção da simulação da caixa cheia de gás argônio e estudo de suas propriedades e características, para saber se condiz com um modelo real, assim foram úteis os artigos de A. M. Namba e V. B. da Silva, de R. C. M. T. Oliveira sobre dinâmica molecular e do livro de M. P. Allen e D. J. Tildesley sobre dinâmica molecular de líquidos, do qual eu abstrai sobre condições periódicas de contorno. Após os trabalhos com a simulação da caixa terem terminados, tive como base a tese de mestrado de Marcelo Rodrigues dos Anjos para que pudesse começar os trabalhos com simulação da compressão de nanotubos e para que pudesse ter um pouco mais de fundamento, extraí informações do artigo de Antonio Gomes de Souza Filho e Solange Binotto Fagan sobre funcionalização de nanotubos e no artigo de Marcelo Hawrylak Herbst, Maria Iaponeide Fernandes Macêdo e Ana Maria Rocco que fala da tecnologia relacionada ao nanotubos para que me acrescentasse sobre a utilização dos nanotubos na indústria e suas capacidades.

3 Metodologia

Daremos início a uma introdução ao potencial que descreve a interação entre as partículas, o potencial de Lenard-Jones. A seguir discutiremos a teoria sobre a função radial de pares $g(r)$. Logo após, podemos apresentar os conceitos que servem de base para a dinâmica molecular, abordando os algoritmos a serem usados, que englobam o cálculo das posições e velocidades das partículas que no caso, são oferecidos pelo próprio algoritmo de verlet. O cálculo da força que é obtida pela derivada do potencial de Lennard-Jones e é aplicada pelo próprio potencial entre as partículas do sistema. Podemos assim definir a energia cinética e temperatura do sistema com cálculos clássicos vistos nos cursos de física básica que são passados para a linguagem de programação. As condições periódicas de contorno e a convenção da mínima imagem são definidos utilizando *loops* e funções intrínsecas para que o programa entenda que as partículas não devem ultrapassar os limites da caixa. Para fazer a simulação a compressão dos nanotubos de diversos tamanhos foi utilizado o *Brenner's code*, com o qual comprimimos os CNTs de cada tamanho em sua fase circular e colapsada, calculamos sua pressão de colapso, módulo de bulk e por fim, pudemos obter os gráficos desejados.

4 Potencial de interação entre partículas

Considerando que trabalharemos com um sistema de N partículas onde sua dinâmica pode ser tratada de forma clássica. A interação entre as partículas depende da distância entre elas, logo, o potencial de Lennard-Jones descreve essas interações para diversos sistemas reais e será adotado

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

sendo que σ é usado como unidade de comprimento, ϵ como de energia, r é a distância entre as partículas e usando m como parâmetro de massa. Na Fig. 1 podemos ver esse potencial parametrizado para o Argônio, no qual podemos observar a parte atrativa, onde a energia tende a 0(zero) e a distância é crescente, e a repulsia, onde ($r \rightarrow 0$).

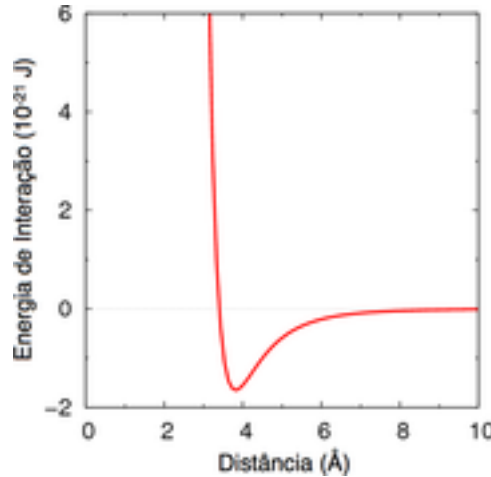


Figure 1: Potencial de Lennard-Jones para o Argônio.

5 Função radial de distribuição de pares

A função radial de distribuição de pares é uma medida de correlação entre as partículas de um sistema de muitos corpos. Escolhendo uma das partículas como referencial(origem), como é mostrado na Fig. 2, pode-se obter o número médio de partículas a uma distância de r a $r + dr$, que é $\rho g(r)dr$, sendo que $g(r)$ é a função radial de distribuição de pares, que funciona como uma "densidade local", ou seja, quando $g(r) = 1$ essa é a densidade média do

sistema, quando a função adquire valores mais altos a densidade local é maior, e quando adquire valores menores a densidade é menor que a média[1].

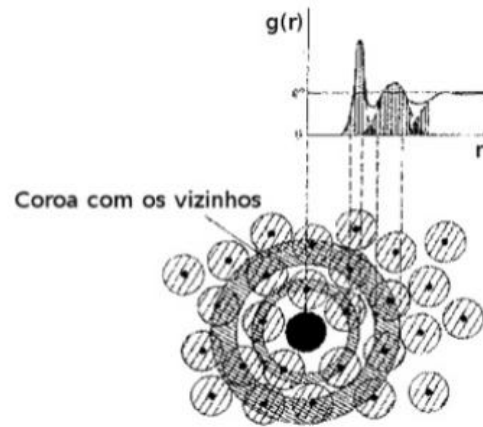


Figure 2: Uma partícula foi fixada na origem, e desenhemos as coroas circulares em relação a ela. O número de partículas em cada coroa da origem à função $g(r)$ resultante.

6 Dinâmica molecular

6.1 Algoritmo de Verlet

Para computar as trajetórias das N partículas e realizar a simulação de dinâmica molecular, é necessário um algoritmo capaz de:

- resolver numericamente as equações de Newton;
- calcular as posições e velocidades das partículas em um instante t e $t + dt$;
- de permitir o uso de um Δt relativamente grande;
- calcular as trajetórias clássicas com precisão;
- conservar energia e *momentum*;
- *ser reversível no tempo*;
- *ser computacionalmente não dispendioso*.

Para o cálculo das trajetórias através do algoritmo de verlet serão utilizadas as equações de Newton para posição

$$x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2, \quad (2)$$

e para velocidade

$$v_{n+1} = v_n + \frac{1}{2} (a_{n+1} + a_n) (\Delta t). \quad (3)$$

6.1.1 Gerador de números aleatórios

Para que o sistema simulado seja o mais próximo do real, foi vista a necessidade de inserir um código que fosse capaz de gerar números aleatórios para as posições e velocidades iniciais de cada partícula, apresentado na Fig. 3. Tal gerador utiliza o tempo de máquina para que a cada vez que o programa for executado, sejam gerados numeros aleatórios diferentes dos que foram gerados nas execuções anteriores do programa. Podemos identificar também, abaixo do cálculo das velocidades e posições iniciais, um loop que tem por objetivo calcular as distâncias entre as partículas, de modo que, caso tal distância seja menor que 4\AA (distância mínima exigida para respeitar o Princípio da Exclusão de Pauli), o programa calcula uma nova posição de modo que satisfaça a condição exigida.

Podemos observar que, no caso do cálculo das velocidades iniciais, temos os dois números aleatórios r e s associados aos ângulos θ e ϕ , que serão usados para calcular as velocidades através de coordenadas esféricas. Assim, para obtermos a posições iniciais, multiplicamos esses dois números aleatórios gerados pelo tamanho da caixa a ser definido pelo programador.

6.1.2 Cálculo da posição e velocidade

Serão utilizadas também funções do próprio algoritmo para realizar o cálculo – classicamente – do deslocamento das partículas $r(t = \Delta t)$:

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

e também sua velocidade $v(t)$:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}, \quad (5)$$

onde ambas as equações (4) e (5) serão utilizadas diretamente nos cálculos feitos na linguagem de programação Fortran(90), que foi a utilizada para realizar a simulação em questão, representado na Fig. 4.

```

DO a=1, Na

    call random_seed(size=k)
    allocate(seed(1:k))
200 call date_and_time(values=values)

    seed(:) = (a*5)*values(8)
    call random_seed(put=seed)
    call random_number(r)

    seed(:) = (a*500)*values(8)
    call random_seed(put=seed)
    call random_number(s)

    theta=r*PI
    phi=s*2*PI

    w0(a,1) = modw0*SIN(theta)*COS(phi)
    w0(a,2) = modw0*SIN(theta)*SIN(phi)
    w0(a,3) = modw0*COS(theta)

    pt(a,1) = r*B
    pt(a,2) = s*B
    pt(a,3) = r*s*B

    DO j=1,a-1
        xij=pt(a,1)-pt(j,1)
        yij=pt(a,2)-pt(j,2)
        zij=pt(a,3)-pt(j,3)
        d=sqrt(xij**2+yij**2+zij**2)
        IF(d.lt.4.0) GO TO 200

    END DO

    write(*,*) 'PARTICULA',a, 'ESTA OK!!'
    write(*,*) w0(a,1), w0(a,2), w0(a,3), pt(a,1), pt(a,2), pt(a,3)
    DEALLOCATE(seed)
ENDDO
RETURN
END SUBROUTINE

```

Figure 3: Código para gerar números aleatórios para velocidade e posição iniciais de modo que elas sejam posicionadas a uma distância mínima uma da outra.

```

rt(I,J,1)=2*rt(I,J-1,1)-rt(I,J-2,1)+at(I,1)*(dt**2)
rt(I,J,2)=2*rt(I,J-1,2)-rt(I,J-2,2)+at(I,2)*(dt**2)
rt(I,J,3)=2*rt(I,J-1,3)-rt(I,J-2,3)+at(I,3)*(dt**2)

vt(I,1)=(rt(I,J,1)-rt(I,J-2,1))/(2*dt)
vt(I,2)=(rt(I,J,2)-rt(I,J-2,2))/(2*dt)
vt(I,3)=(rt(I,J,3)-rt(I,J-2,3))/(2*dt)

```

Figure 4: Cálculo da posição(rt) e da velocidade(vt), através das equações (4) e (5), utilizando Fortran 90.

6.1.3 Energia cinética e temperatura

Como podemos calcular posição e velocidade de cada partícula, como visto anteriormente, somos capazes de, a partir daí, introduzirmos um cálculo que

nos possibilita obtermos a energia cinética do sistema, como pode ser visto na eq. (6).

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i |v_i(t) \cdot v_i(t)|, \quad (6)$$

A qual podemos associar à temperatura(T) a ser descoberta através da teoria cinética dos gases, chegando a

$$E_c = \frac{3}{2} N K_b T, K_b = 1,38064852 \times 10^{-23} \frac{m^2 kg}{s^2 K}, \quad (7)$$

onde K_b é a constante de Boltzmann, T a temperatura do sistema e N o número de avogadro, mas que na linguagem Fortran 90 irá representar o numero de partículas. Podemos daí, isolar a temperatura, obtendo

$$T = \frac{1}{3 N K_b} \sum_{i=1}^N m_i |v_i(t) \cdot v_i(t)|, \quad (8)$$

de onde fazemos as converções de $m \rightarrow \text{\AA}$, $s \rightarrow fs$ e $kg \rightarrow amu$, onde chegamos à seguinte equação

$$T = \frac{E_c \times 2000000}{3 \times N \times 0.831445935} \quad (9)$$

que em linguagem Fortran 90 é demonstrada na Fig 5.

```
Ec=0
Te=0
      DO i=1, Nat
        Ec=Ec+0.5*m*(vt(i,1)*vt(i,1)+vt(i,2)*vt(i,2)+vt(i,3)*vt(i,3))
      ENDDO

E=Ec*103.6426958

Te=(Ec*2000000)/(Nat*3*0.831445935)
```

Figure 5: Código usado para obter a energia cinética e temperatura do sistema no decorrer do tempo estipulado para a simulação.

6.1.4 Cálculo da força através do potencial de Lennard-Jones e da aceleração

Tal força pode ser obtida através do gradiente do potencial de interação como mostrado na equação

$$F(r) = -\nabla V(r) = \frac{24\epsilon}{r} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \hat{r}, \quad (10)$$

onde podemos perceber que foi necessário o cálculo da distância entre cada partícula.

As componentes da acelerações a_n são obtidas através da Segunda Lei de Newton, utilizando massa atômica do argônio e as componentes da força

$$a_n^x = \frac{F(r)^x}{m} \quad (11)$$

$$a_n^y = \frac{F(r)^y}{m} \quad (12)$$

$$a_n^z = \frac{F(r)^z}{m} \quad (13)$$

Após o cálculo do módulo da distância ter sido feito, como visto na sub-rotina mostrada na Fig. 6, podemos chegar à força, esta que pela segunda Lei de Newton nos possibilitará chegar à aceleração de cada partícula, para que o cálculo das velocidades utilizando o algoritmo de verlet possa ser efetuado com completude.

6.1.5 Reflexões nas paredes versus Condições Periódicas de Contorno

Ao realizar uma simulação de um sistema físico com uma ordem de $10^2 - 10^6$ partículas, pode-se observar um efeito indesejado causado pelas superfícies da caixa de simulação[2]. Esse fato demonstra que considerar a reflexão das partículas nas "paredes" do sistema se torna inapropriado, e como forma de extinguir esses efeitos causados pelas bordas, admitiu-se as condições periódicas de contorno[3]. Um resultado disto é que sempre que uma partícula deixa a célula de simulação, é substituída por outra com exatamente a mesma velocidade e que entra pela face da célula oposta, um efeito rotativo[4]. Assim, o número de partículas na célula é conservado, de maneira que o sistema total forma um contínuo. Além disso, nenhuma partícula sente qualquer efeito de superfície, pois esses são removidos completamente. A Fig.7 demonstra o funcionamento das condições periódicas de contorno.

```

SUBROUTINE vetores(st,Na,ac,mar)
  INTEGER :: a, b, Na
  REAL(KIND=8), DIMENSION(:,:), INTENT(INOUT) :: st(Na,3), ac(Na,3)
  REAL(KIND=16) :: stmod, stabx, staby, stabz, sig, eps, Frx, Fry, Frz, acx, acy, acz, acmod
  REAL(KIND=16) :: mar

  sig=3.41
  eps=0.01
  DO a=1, Na
    ac(a,1)=0.
    ac(a,2)=0.
    ac(a,3)=0.
  ENDDO

  DO a=1, Na-1
    DO b=a+1, Na

      stabx=st(a,1)-st(b,1)
      staby=st(a,2)-st(b,2)
      stabz=st(a,3)-st(b,3)
      stmod=sqrt((stabx)**2+(staby)**2+(stabz)**2)

      Frx=((24.*eps)/stmod)*(2.*(sig/stmod)**12 - (sig/stmod)**6)*(stabx/stmod)
      Fry=((24.*eps)/stmod)*(2.*(sig/stmod)**12 - (sig/stmod)**6)*(staby/stmod)
      Frz=((24.*eps)/stmod)*(2.*(sig/stmod)**12 - (sig/stmod)**6)*(stabz/stmod)

      ac(a,1)=ac(a,1)+(1./mar)*Frx
      ac(a,2)=ac(a,2)+(1./mar)*Fry
      ac(a,3)=ac(a,3)+(1./mar)*Frz

      ac(b,1)=ac(b,1)-(1./mar)*Frx
      ac(b,2)=ac(b,2)-(1./mar)*Fry
      ac(b,3)=ac(b,3)-(1./mar)*Frz

    ENDDO
  ENDDO
  RETURN
END SUBROUTINE

```

Figure 6: Na subrotina, acima podemos verificar que os loops utilizados para calcular as distâncias entre as partículas, as componentes(Frx , Fry , Frz) da força $F(r)$ entre cada uma delas e as componetes($ac(a, 1)$, $ac(a, 2)$, $ac(a, 3)$ e $ac(b, 1)$, $ac(b, 2)$, $ac(b, 3)$) da aceleração.

Na Fig. 8, temos dentro de um loop, o comando IF, que é o responsável por tornar possível as condições periódicas de contorno, o qual limita o movimento das partículas à caixa de tamanho que será definido pelo programador. Quando uma partícula passa por alguma das seis faces da caixa cúbica, essa parte do código a ordena para que volte para a face oposta da caixa, cotinuando assim seu movimento de forma que não ultrapasse os limites definidos.

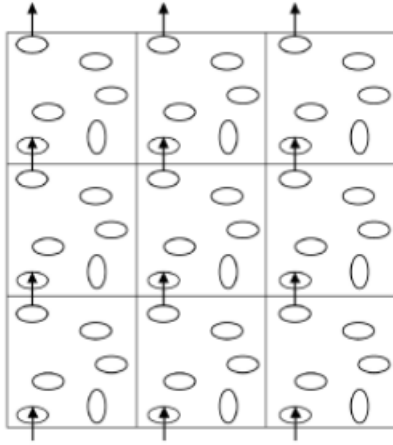


Figure 7: A célula de simulação principal é replicada, assim como as partículas que a compõem. No momento que uma partícula deixa uma célula, esta deverá aparecer na célula adjacente, conservando sua velocidade e o número de partículas em cada célula[4].

```

DO k=1, 3
  IF (rt(I,J,k) > L) THEN
    rt(I,J,k)=rt(I,J,k)-L
    rt(I,J-1,k)=rt(I,J-1,k)-L
  ENDIF
  IF (rt(I,J,k) < 0) THEN
    rt(I,J,k)=rt(I,J,k)+L
    rt(I,J-1,k)=rt(I,J-1,k)+L
  ENDIF
ENDDO

```

Figure 8: Temos acima o código que foi implementado para que fosse adicionado ao sistema, as condições periódicas de contorno.

7 Compressão na Fase Circular do Nanotubo

A primeira coisa que fazemos é diminuir gradualmente o volume da caixa onde se encontra o nanotubo zigzag imerso em gás argônio. Podemos observar apenas três fases, a circular, a ovalizada e a *peanut*, já que a fase poligonalizada não pode ocorrer visto que o nanotubo se encontra isolado na caixa. Ao realizarmos a primeira compressão, paramos o programa no mo-

mento em que há uma aparente mudança de fase(para a *peanut*), após isso, fazemos uma descompressão do nanotubo colapsado assim podendo observar com que rapidez ele volta para a fase circular e se volta(dependendo do seu diâmetro). Feita a descompressão, tomamos o último ponto em que o mesmo está colapsado(antes de tornar-se circular novamente) e voltamos a comprimí-lo uma segunda vez, mesmo já estando colapsado. Podemos observar as fases circular e colapsada nas figuras

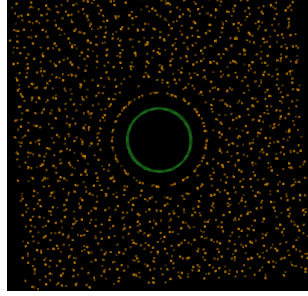


Figure 9: Imagem da simulação feita de um SWNT(zigzag) 10-0 na fase circular isolado numa caixa

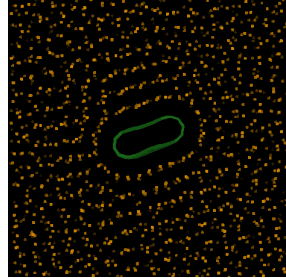


Figure 10: Imagem da simulação feita de um SWNT(zigzag) 10-0 na fase colapsada isolado numa caixa

Ao fazer os dois processos de compressão, nos será fornecido um arquivo do qual podemos obter um gráfico da pressão pelo volume, porém, este não será o volume do nanotubo, mas de todo o conjunto que esta na caixa(nanotubo e gás argônio). Como queremos apenas o volume do nanotubo calculado pelo programa, que analiticamente pode ser obtido por

$$V = \pi \frac{d_t^2}{2} L_c \quad (14)$$

sendo L_c o comprimento do nanotubo e

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}, \quad (15)$$

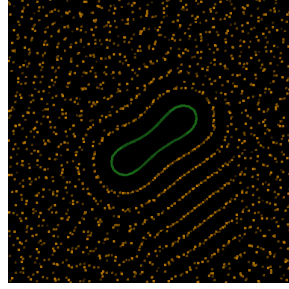


Figure 11: Imagem da simulação feita de um SWNT(zigzag) 17-0 na fase colapsada isolado numa caixa

o seu diâmetro, onde

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2. \quad (16)$$

e observamos então que o vetor quiral \vec{C}_h depende dos vetores primitivos da rede hexagonal do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 [6], precisamos utilizar então uma subrotina que utiliza um cálculo integral seccionando o nanotubo parte por parte para que o cálculo seja preciso.

Ao utilizar a subrotina, neste caso, nos nanotubos (10,0) até o (20,0), a mesma irá nos fornecer os valores do volume pela pressão do nanotubo (como é mostrado nas fig. 15, 16 e 17) e da sua entalpia pela pressão, podemos então utilizar a eq. 15 para calcular o diâmetro de cada um. Plotando os gráficos entalpia *vs* pressão tanto da fase circular quanto da fase colapsada, fazemos a regressão linear de ambas para obter o valor da reta $H(p)$, das duas fases. Igualando as duas equações encontradas obtemos enfim a pressão de colapso do nanotubo. Para calcular o módulo de Bulk temos

$$B_0 = -V \frac{\partial p}{\partial V} \quad (17)$$

assim, podemos plotar os graficos das fig. 13 e 14.

8 Resultados

Ao produzir um código que tem por objetivo simular uma caixa com N átomos, fomos capazes de reproduzir diversas características da dinâmica desse gás como força atrativa e repulsiva entre as partículas, deslocamento, velocidade e aceleração de cada uma, energia cinética e, por fim, a temperatura do sistema.

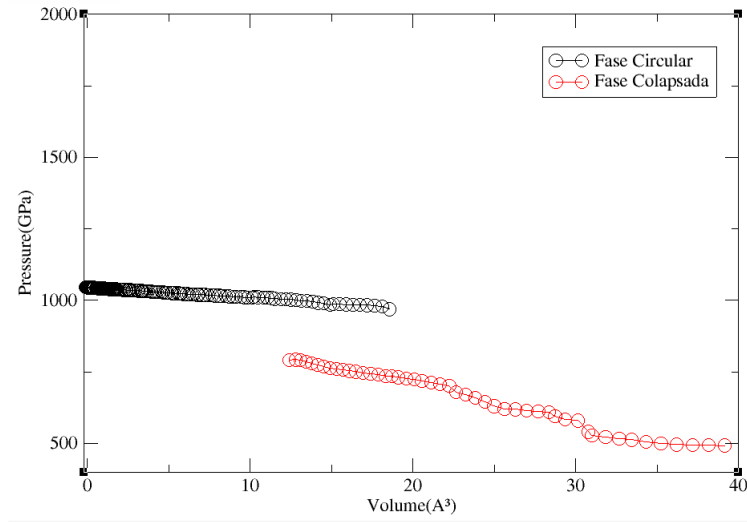


Figure 12: Gráficos de Pressao *vs* volume de um SWNT(zigzag) 10-0 na fase circular(em preto e na fase colapsada(em vermelho)

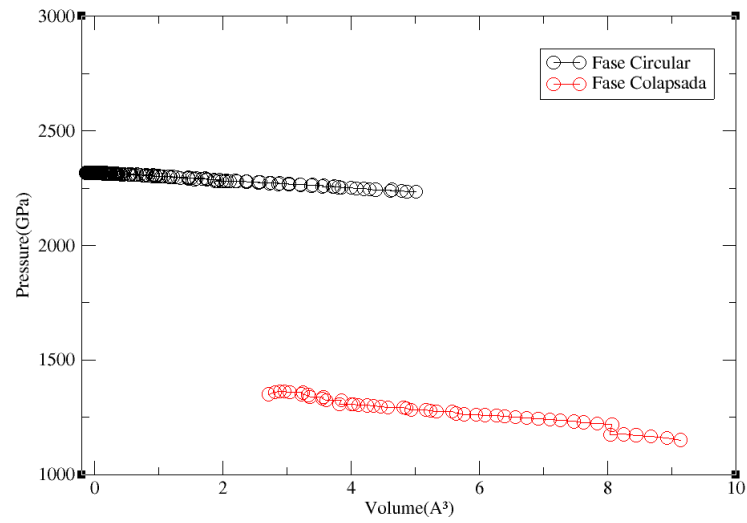


Figure 13: Gráficos de Pressao *vs* volume de um SWNT(zigzag) 15-0 na fase circular(em preto e na fase colapsada(em vermelho)

Como pode ser visto com mais detalhes em 5.1.3, podemos obter a temperatura do sistema com o passar do tempo utilizando a energia cinética calculada através da teoria cinética dos gases. Neste caso, onde utilizamos átomos de argônio que possuem uma velocidade específica(Va) de $0.00319\text{\AA}/fs$ em temperatura ambiente, onde através do algoritmo pudemos colher gráficos

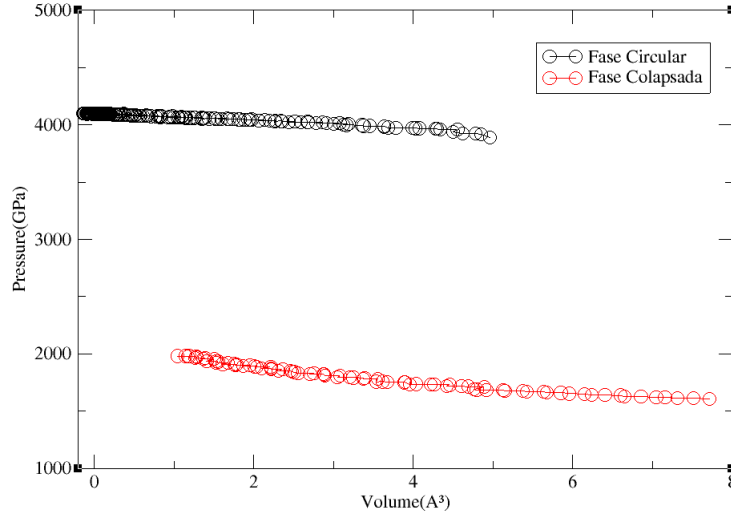


Figure 14: Gráficos de Pressão *vs* volume de um SWNT(zigzag) 20-0 na fase circular(em preto e na fase colapsada(em vermelho

onde o gás apresenta cinco(5) velocidades diferentes em função de V_a , a fim de observar o comportamento do gás. Utilizamos neste sistema 50 partículas, tempo total de $50000fs$, passo de tempo de $0.1fs$, em uma caixa com lado de 50\AA para obtermos a temperatura em Kelvin K , como visto no gráfico mostrado na Fig 9.

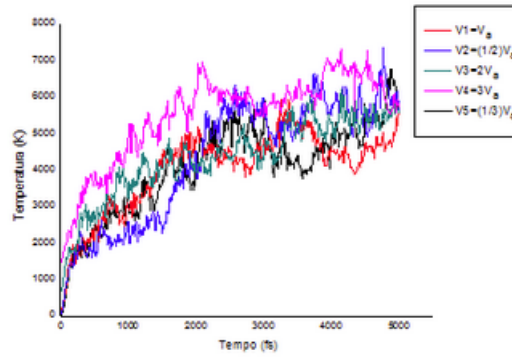


Figure 15: Gráfico representando a evolução da temperatura pelo tempo em diferentes módulos para velocidade, no caso $V_1 = V_a$, $V_2 = \frac{1}{2}V_a$, $V_3 = 2V_a$, $V_4 = 3V_a$, $V_5 = \frac{1}{3}V_a$.

Depois de ver que o sistema criado obedece às condições esperadas, ou seja, obedece às leis da física, pudemos então buscar introduzir no mesmo

código um cálculo que nos daria a pressão no sistema dentro das determinadas condições, desde que pudéssemos variar essas condições para que fosse possível observar o comportamento do gás dentro de cada situação proposta. Mas, dessa vez não tínhamos mais o objetivo de dar às partículas posições iniciais aleatórias, pois assim o tamanho da caixa seria pre-determinado, como um cubo, onde em cada aresta possui o número de partículas igual ao número de espaços”. Definimos d_{min} como a distância inicial entre cada átomo, L a aresta da caixa e Nar o número de partículas na aresta, para que fosse feito o seguinte cálculo da densidade ρ

Como

$$Nat = Nar^3$$

$$L = d_{min} * Nar,$$

temos que

$$\rho = \frac{Nat}{L^3} = \frac{Nar^3}{(d_{min} * Nar)^3} \quad (18)$$

assim temos que

$$\rho = \frac{1}{(d_{min})^3}. \quad (19)$$

onde podemos ver que a densidade do nosso sistema não dependerá do número de partículas mas apenas da distância d_{min} entre elas. Foi determinado que ao ser executado, o programa deve pedir para que o usuário informe o tempo total " $Ttotal$ ", o número de partículas que haverá em cada aresta do cubo " Nar ", o passo de tempo " dt ", a distância entre as partículas das arestas " d_{min} " e por fim, a velocidade inicial de cada partícula.

Diante das variáveis apresentadas, é necessário esclarecer que todas elas têm valores fixos, com exceção da distância entre as partículas para que pudesse ser criado um parâmetro a fim de observar o comportamento da pressão e da temperatura do sistema, conforme fosse se alterando a densidade, como pode ser visto nas Fig. 10 e 11.

Assim, pela equação dos gases ideais dada na eq. 16, foi feita a divisão da pressão e volume pela constante de Boltzman e temperatura de modo que o resultado é uma constante que chamamos de Alpha(α , na eq.17), a qual é adimensional. Essa constante, em um gás ideal deverá ser igual a 1, mas como o gás aqui simulado não se trata de um gás ideal, a Fig. 12, nos mostra um gráfico contendo o valor das constantes de cada simulação, assim podemos

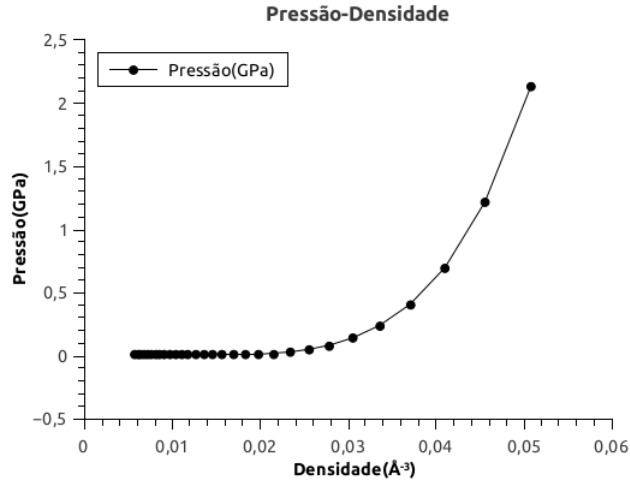


Figure 16: O gráfico acima apresenta a variação da pressão resultante do sistema após o programa ser rodado 30 vezes, cada uma com uma densidade diferente, que vai de $0,005694\text{\AA}^{-3}$ a $0,050805\text{\AA}^{-3}$

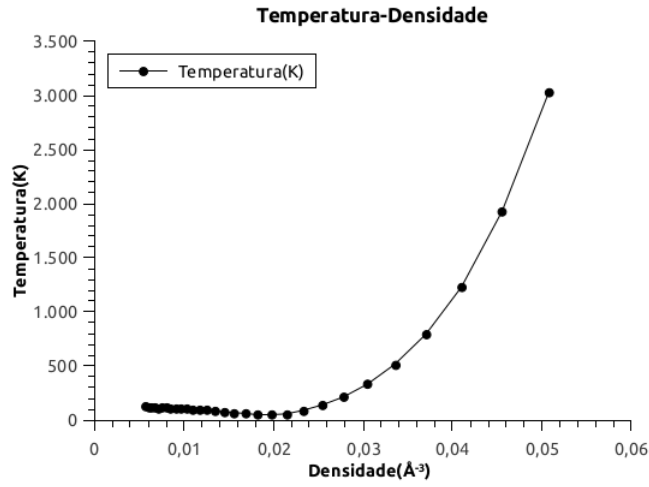


Figure 17: O gráfico acima apresenta a variação da temperatura resultante do sistema após o programa ser rodado 30 vezes, cada uma com uma densidade diferente, que vai de $0,005694\text{\AA}^{-3}$ a $0,050805\text{\AA}^{-3}$

observar as flutuações em torno desse número, das quais podemos entender que o sistema não é perfeito, mas está condizente com o real

$$PV = NK_B T \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{PV}{K_B T} \quad (21)$$

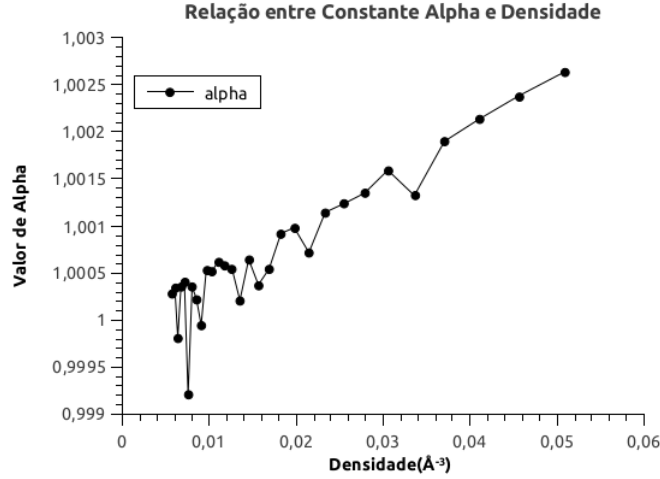


Figure 18: Neste gráfico temos o valor de cada constante α que foi obtida em cada uma das simulações, mostrando assim que o gás se aproxima do real visto que nenhum dos valores coincidiu com 1, o valor da constante para gases ideais, embora estando bem próximo.

Pudemos perceber através das Fig. 20 e 21 que a pressão de colapso do nanotubo aumenta de acordo com que vai diminuindo seu diâmetro, ou seja, quanto menor seu tamanho maior sua resistência à pressão.

9 Conclusões e Perspectivas

Diante do que foi proposto neste relatório de dinâmica molecular, pode-se concluir que o estudo do potencial de interação entre partículas e a função radial de pares é essencial para quem deseja realizar uma simulação de um sistema real. O algoritmo de verlet é eficiente quando se trata de simular o movimento das partículas de um gás, possibilitando assim um estudo que envolve, força, energia cinética, temperatura, como foi visto neste relatório, e pressão em uma estrutura imersa nesse mesmo gás. Pudemos assim observar a variação da pressão de colapso segundo diferentes classificações de nanotubos, ao observarmos o comportamento da entalpia desse sistema conforme ocorre sua compressão.

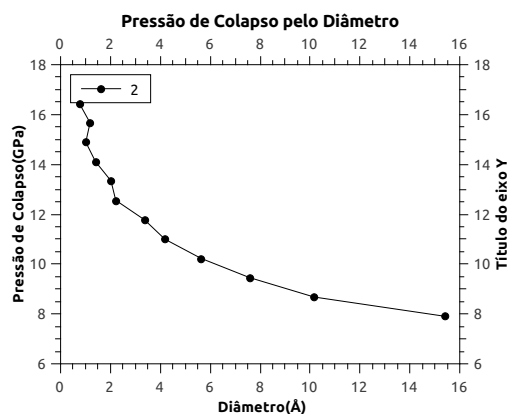


Figure 19: Gráfico da relação pressão de colapso do nanotubo *vs* o seu diâmetro

References

- [1] MADEIRA, Lucas. A função radial de distribuição de pares para sistemas Lennard-Jones bidimensionais, 2012;
- [2] NAMBA, A. M; DA SILVA, V. B. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos, 2008;
- [3] M. P. Allen and D. J. Tildesley. Computer Simulation of Liquids (Clarendon Press, Oxford, 1989);
- [4] OLIVERIA, R. C. M. T. Transformação estrutural induzida por pressão: um estudo por dinâmica molecular, 2002;
- [5] GOMES, A. de Souza Filho; FAGAN, Solange Binotto. Funcionalização de Nanotubos de Carbono, 2007;

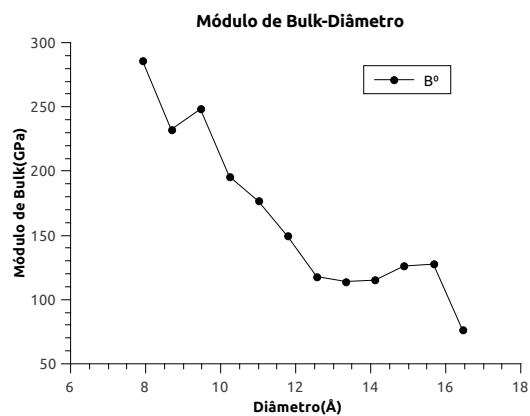


Figure 20: Gráfico da relação módulo de Bulk *vs* o seu diâmetro

- [6] DOS ANJOS, Marcelo Rodrigues. Estudo do Acoplamento em Nanotubos De Carbono e Duas e Três Camadas: Propriedades Mecânicas e Vibracionais.
- [7] HERBST, Marcelo Hawrylak; MACÊDO, Maria Iaponeide Fernandes; ROCCO, Ana Maria. Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma Área Multidisciplinar.