

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

SIMULAÇÃO POR DINÂMICA MOLECULAR  
DA IRRADIAÇÃO DE ÍONS DE CARBONO  
EM NANOTUBOS DE CARBONO

Rodrigo Link Federizzi

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Física

SIMULAÇÃO POR DINÂMICA MOLECULAR  
DA IRRADIAÇÃO DE ÍONS DE CARBONO  
EM NANOTUBOS DE CARBONO

Rodrigo Link Federizzi

Dissertação elaborada sob a orientação do Prof. Dr. Livio Amaral e co-orientação de Prof. Dr. Cássio S. Moura, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre, Agosto de 2006.

*“Given for one instance an intelligence which could comprehend all the forces by which nature is animated and the respective situation of the beings who compose it - an intelligence sufficiently vast to submit these data to analysis - it would embrace in the same formula the movements of the greatest bodies of the universe and those of the lightest atom; for it, nothing would be uncertain and the future, as the past, would be present to its eyes.”*

*- Laplace*

## Agradecimentos

- Aos meus orientadores, Professor Cássio S. Moura e Professor Lívio Amaral, pela oportunidade de me juntar a esse grupo de pesquisa e trabalhar em um dos assuntos mais atuais da Ciência.
- Ao meu pai, que sempre me incentivou a seguir carreira na Ciência e que ficou preocupado se eu ia terminar logo essa dissertação.
- À minha mãe, que sempre estava de braços abertos quando eu precisava de um abraço e aguentou meu pai reclamando que eu não terminava nunca minha dissertação.
- Às minhas gatas Espoleta (*in memoriam*), Faísca e Bônus, que passaram grande parte do tempo deitadas ao meu lado enquanto trabalhava no computador.
- Ao Dr. Ivan Pacheco, responsável pelo acompanhamento médico nestes dois anos e pelos 4 pinos que possui na perna direita.
- Aos meus melhores amigos, que sempre acharam legal ter um amigo físico sem nunca entender nada do que eu dizia ou fazia.

### **Resumo**

Nós investigamos a formação de ligações entre nanotubos de carbono vizinhos dentro de uma corda. Dinâmica molecular clássica foi usada para acompanhar a evolução do sistema quando ele é bombardeado por átomos de carbono de baixa energia. Nós mostramos que é possível polimerizar nanotubos de carbono através de irradiação e discutimos os tipos de defeitos mais comuns produzidos. Ligações são criadas principalmente na direção perpendicular à superfície e, para energias mais altas, defeitos são criados nas regiões mais internas da corda. As geometrias finais dos defeitos podem nos dar uma entrada realística para cálculos de primeiros princípios.

### **Resumo**

We have investigated the formation of crosslinks between neighboring carbon nanotubes within a bundle. Classical molecular dynamics was used in order to follow the evolution of the system when it is bombarded by low-energy carbon atoms. We show that it is possible to polymerize carbon nanotubes through irradiation and discuss the most common types of defects produced. Crosslinks are created mainly in the direction perpendicular to the surface and for higher energies defects are created deeper in the rope. The final defects geometries may provide a realistic input to first principle calculations.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Nanotubos de Carbono</b>	<b>5</b>
2.1	Histórico . . . . .	5
2.2	Estrutura de um Nanotubo Simples . . . . .	6
2.3	Evidências Experimentais da Estrutura de Nanotubos . . . . .	10
2.4	Síntese de Nanotubos . . . . .	13
2.4.1	Método de Síntese por Vaporização a Laser . . . . .	13
2.4.2	Método de Síntese por Arco Voltaico . . . . .	14
2.4.3	Método de Síntese por Crescimento por Vapor . . . . .	15
2.4.4	Purificação . . . . .	17
2.5	Propriedades Eletrônicas . . . . .	18
2.6	Propriedades Mecânicas . . . . .	19
2.7	Aplicações de Nanotubos . . . . .	21
2.7.1	Aplicações comerciais atuais . . . . .	21
2.7.2	Aplicações futuras . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Modificação de Materiais por Feixe de Íons</b>	<b>25</b>
3.1	Poder de Freamento Nuclear . . . . .	26
3.2	Poder de Freamento Eletrônico . . . . .	30
3.3	Modificações por Irradiação Iônica . . . . .	33
3.4	Irradiação em Nanotubos de Carbono . . . . .	35
3.4.1	Trabalhos Experimentais . . . . .	35
3.4.2	Trabalhos com Algoritmos Computacionais . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Método de Simulação</b>	<b>39</b>
4.1	Dinâmica Molecular . . . . .	40
4.2	Inicialização . . . . .	41

4.3	Integração das Equações de Movimento . . . . .	42
4.4	Cálculo das Forças . . . . .	43
4.4.1	Potencial de Interação . . . . .	44
4.4.2	Cálculo das Distâncias . . . . .	45
4.4.3	Condições de Contorno Periódicas . . . . .	45
4.4.4	Força de Interação . . . . .	46
4.5	Cálculo das Novas Posições e Velocidades . . . . .	47
4.6	Cálculo das Variáveis Dinâmicas Relevantes . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Configuração da Simulação</b>	<b>49</b>
5.1	Configuração Inicial . . . . .	49
5.2	Integração das Equações de Movimento . . . . .	51
5.3	Potencial de Interação . . . . .	51
5.4	Cálculo das Distâncias . . . . .	53
5.5	Cálculo das Variáveis Dinâmicas Relevantes . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Resultados e Análise das Simulações</b>	<b>56</b>
6.1	Formação de Defeitos . . . . .	56
6.2	Formação de Ligações . . . . .	60
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>65</b>

# 1 Introdução

Um nanotubo de carbono é uma rede hexagonal de átomos de carbono, como no grafite, mas, ao invés de estar disposta em planos, se encontra fechada como um cilindro. O diâmetro do nanotubo é de ordem nanométrica, enquanto seu comprimento é, em princípio, limitado apenas pelas técnicas experimentais de produção dos mesmos. Dependendo da geometria, podemos classificar sua estrutura eletrônica como metálica ou semicondutora, não necessitando de dopagem com outros elementos.

Além das propriedades eletrônicas, temos diversas outras de muito interesse, como a relação comprimento/diâmetro elevada, a maleabilidade dos nanotubos e a alta resistência à compressão e tensão. Tendo um módulo de Young aproximadamente dez vezes maior que o do aço, os nanotubos de carbono podem ser explorados em uma infinidade de situações, desde reforço estrutural em construções até coletes à prova de balas.

No Capítulo 2, fazemos uma revisão daquilo que é conhecido sobre nanotubos de carbono, partindo de sua estrutura básica. A síntese de amostras é descrita, além de métodos para a purificação das mesmas. A utilização de nanotubos de carbono em escala comercial começa a se desenvolver e apresentamos alguns dos produtos que já estão ou estarão em breve disponíveis para o consumidor comum.

Tem chamado atenção o grande número de trabalhos que envolvem fenômenos ligados à irradiação de íons em nanotubos, tais como amorfização, mudança na condutância ou criação de ligações entre nanotubos vizinhos. Muito já foi estudado utilizando íons de gases nobres, pouco interagentes com os átomos de carbono, e que permanecem como impurezas no sistema. Nesta dissertação, escolhemos a irradiação com íons de carbono, pois não é necessário levar em consideração outras ligações químicas, diminuindo o número de variáveis em nossa simulação.

No Capítulo 3, apresentamos uma breve introdução à irradiação, descrevendo os possíveis efeitos do íon irradiado na amostra. Um apanhado dos trabalhos experimentais e teóricos existentes na literatura é apresentado.

No Capítulo 4, tratamos sobre o método de simulação utilizado para nosso estudo. A Dinâmica Molecular é apresentada de maneira que se torne clara e compreensível para aqueles



não familiares com esta técnica. Graças ao crescimento do poder de cálculo nos computadores atuais, esta técnica tem sido cada vez mais utilizada.

No Capítulo 5, descrevemos os parâmetros e as condições utilizadas neste trabalho, desde o tipo de nanotubo utilizado até o potencial utilizado para descrever a interação entre os átomos de carbono.

No Capítulo 6, descrevemos os resultados obtidos através de simulação da irradiação de íons de carbono com quatro energias diferentes. Apresentamos a caracterização de cada tipo de defeito criado, além das posições atomísticas de cada um. Os diferentes tipos de ligações possíveis entre nanotubos vizinhos também foram identificados e catalogados. A probabilidade de cada evento em função da energia do íon irradiado foi calculada.

No Capítulo 7, revisamos os resultados gerais e apresentamos algumas novas questões para trabalhos futuros.

## 2 Nanotubos de Carbono

### 2.1 Histórico

Materiais de carbono já são conhecidos e encontrados na natureza há muito tempo, como grafite e diamante, mas novas formas foram desenvolvidas há pouco mais de um século [Figura 2.1]. Em 1892, Thomas Edison patenteou uma resistência feita de bambu que serviria de filamento para uma de suas primeiras lâmpadas elétricas. Ao queimar pequenas tiras de bambu, ele produziu a primeira fibra de carbono, que seria novamente estudada mais de cinquenta anos depois.

Ao término da II Guerra Mundial, começou a busca por materiais mais leves e com propriedades mecânicas superiores àqueles utilizados pelas indústrias aeroespaciais. As décadas de 1950 e 1960 foram de muito estudo sobre fibras de carbono e de muito trabalho para desenvolver um método de produção eficiente para reduzir ao máximo os defeitos e melhorar ainda mais suas propriedades. Com o intuito de produzir fibras mais cristalinas e sob condições controladas, foi desenvolvido o processo de síntese por deposição química de vapor (CVD) [1]. A partir desse processo controlado, foi possível a comercialização de fibras de carbono para várias aplicações, desde bicicletas até aviões.

Ao se estudar fibras cada vez menores, de escala micrométrica, era possível observar ocasionalmente o surgimento de fibras com diâmetro da ordem de dezenas de nanômetros [2]. Com a descoberta dos fulerenos em 1985 [3], surge a questão da existência de fibras de carbono com dimensões comparáveis a esta nova estrutura. Finalmente, em 1991, foi proposta uma possível geometria para um nanotubo de carbono [4], fechado por dois hemisférios de fulerenos. Naquele mesmo ano, utilizando um microscópio de transmissão eletrônica, foi possível confirmar experimentalmente esta proposição teórica [5].

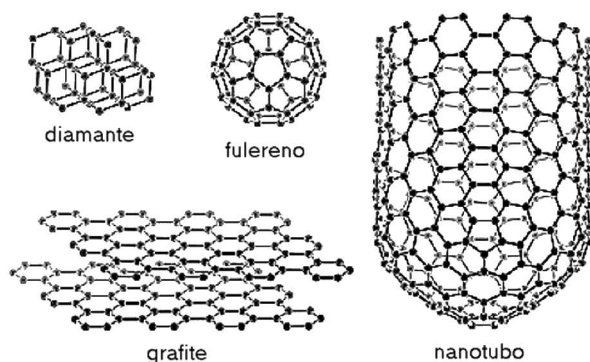


Figura 2.1: Polimorfismo do carbono

## 2.2 Estrutura de um Nanotubo Simples

A estrutura de um nanotubo de carbono é facilmente descrita partindo-se da estrutura do grafite. O grafite é composto por diversos planos de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal. Um nanotubo simples de carbono pode ser visto como um plano de grafite fechado em uma forma cilíndrica, com um diâmetro da ordem de alguns nanômetros [Figura 2.2]. Este cilindro pode ser aberto em suas extremidades ou não, e, neste último caso, dois hemisférios de fullerene fecham a estrutura. O comprimento é, atualmente, limitado apenas pelos métodos de síntese utilizados, podendo ser considerado como um sistema nanométrico unidimensional.

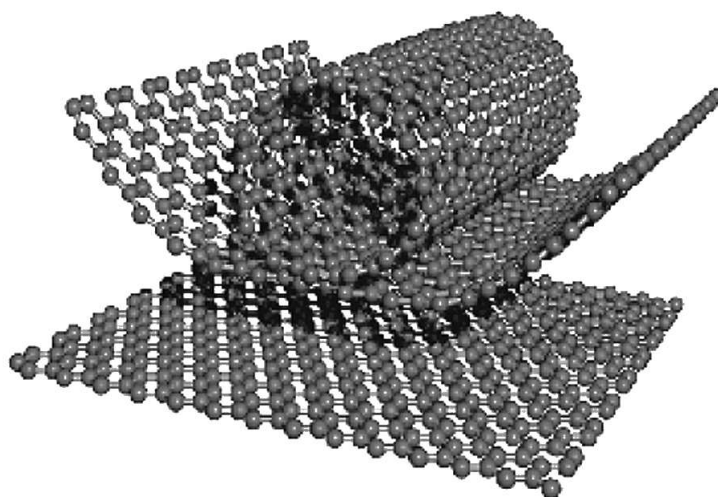


Figura 2.2: Transição entre plano de grafite e nanotubo

Uma característica essencial para determinar as propriedades de um dado nanotubo é a orientação dos hexágonos em relação ao eixo do cilindro. Isto permite uma vasta gama de possibilidades de arranjos de hexágonos para a formação de nanotubos [Figura 2.3]. Podemos classificá-los, com relação à essa simetria, como sendo aquirais ou quirais. Um nanotubo é dito aquiral quando a sua imagem espelhada tem estrutura idêntica ao original. Ou seja, se cortarmos um nanotubo aquiral ao meio, podemos reconstituir o nanotubo original através da reflexão da metade que nos resta.

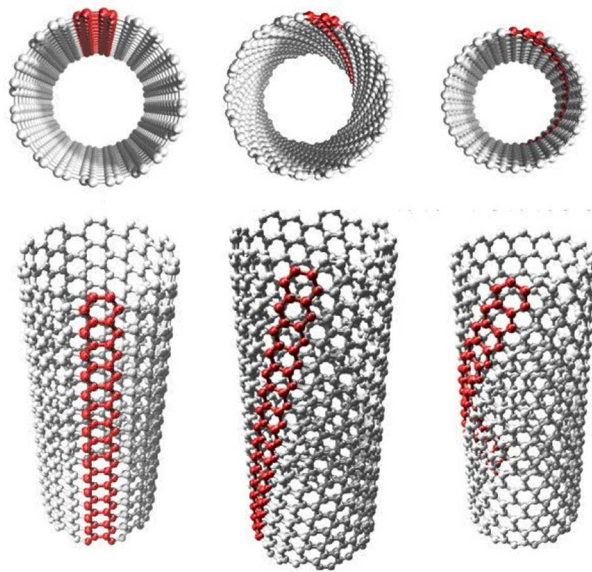


Figura 2.3: Nanotubos de diferentes quiralidades:  $(10,10)$ ,  $(14,7)$  e  $(17,0)$ , respectivamente

Existem somente dois tipos de nanotubos aquirais, que são designados conforme o formato de sua seção reta: *zigzag* (ziguezague) e *armchair* (poltrona) [Figura 2.4]. Esses são os nanotubos mais estudados e muitos trabalhos têm como objetivo especificar a metodologia de síntese desses arranjos. Trabalhos recentes mostram que nanotubos aquirais não são os mais abundantes pelos métodos de síntese atuais.

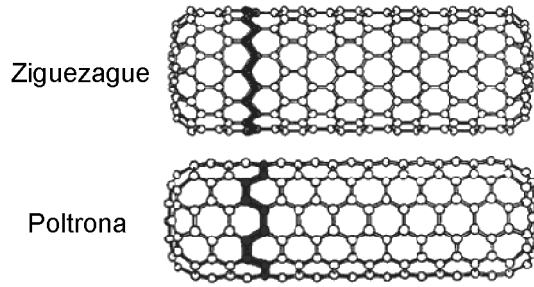


Figura 2.4: Seção reta de nanotubos aquirais

Para podermos determinar com exatidão essa simetria, temos que definir uma medida de quiralidade. É útil acompanhar o “enrolar” de um nanotubo a partir de um plano de grafite [Figura 2.5]. Primeiro, devemos escolher o que será a célula unitária. Para um cilindro, deve ser um retângulo, tendo átomos de carbono como vértices. É necessário que os únicos átomos presentes nas arestas sejam os vértices, para garantir que seja a menor célula primitiva possível. O próximo passo é definir um dos lados do retângulo como paralelo ao eixo do nanotubo. Tendo como base os vetores unitários de uma rede hexagonal, podemos escrever o vetor translacional,  $\mathbf{T}$ , que nos indica a direção axial. O lado perpendicular ao eixo é chamado de equador do nanotubo, e nos descreve a sua circunferência. O vetor quiral,  $\mathbf{C}_h$ , está associado com essa direção.

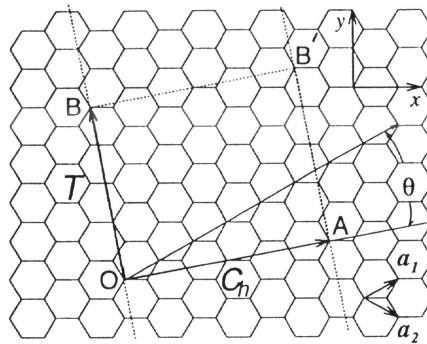


Figura 2.5: Rede hexagonal que serve de base para o nanotubo. O cilindro é formado sobrepondo os pontos A e O e os pontos B e B’.

No plano  $xy$ , descrevemos os vetores unitários da rede hexagonal como:

- $\mathbf{a}_1 = (a\sqrt{3}/2, a/2)$ ,

- $\mathbf{a}_2 = (a\sqrt{3}/2, -a/2)$ ,

onde  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 2,46 \text{ \AA}$  é o parâmetro de rede do grafite bidimensional. Com isso, expressamos os vetores quiral,  $\mathbf{C}_h$ , e translacional,  $\mathbf{T}$ , da seguinte forma:

- $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$

- $\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2$

Esses dois vetores foram definidos como sendo perpendiculares, permitindo obter  $t_1$  e  $t_2$  a partir de  $n$  e  $m$ . Portanto, podemos descrever a estrutura do nanotubo e classificá-lo quanto à sua quiralidade através dos índices  $(n,m)$ . Graças à simetria da rede hexagonal, precisamos somente considerar os casos em que  $0 < |m| < n$ . Para o caso  $0 < |n| < m$ , temos nanotubos similares, mas com a estrutura espelhada. Outra maneira de descrever a quiralidade é a partir do ângulo quiral, definido entre o vetores quiral  $\mathbf{C}_h$  e o vetor unitário  $\mathbf{a}_1$ . Devido à geometria da rede hexagonal, esse ângulo está sempre entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$ . Os dois tipos de nanotubos aquirais mencionados anteriormente são exatamente os casos limites. Resumidamente, as três classificações possíveis para nanotubos com respeito à quiralidade são:

Tipo	Ângulo quiral	Vetor quiral
Ziguezague	$0^\circ$	$(n, 0)$
Poltrona	$30^\circ$	$(n, n)$
Quiral	$0^\circ < \Theta < 30^\circ$	$(n, m)$

Quando temos dois ou mais nanotubos de diâmetros diferentes e coaxiais, isto é, um nanotubo dentro de outro, chamamos esse arranjo de um nanotubo multicamadas [Figura 2.6]. Cada um dos nanotubos constituintes é caracterizado por seu próprio vetor quiral, que determina seu diâmetro e, assim, a distância entre as diferentes camadas.

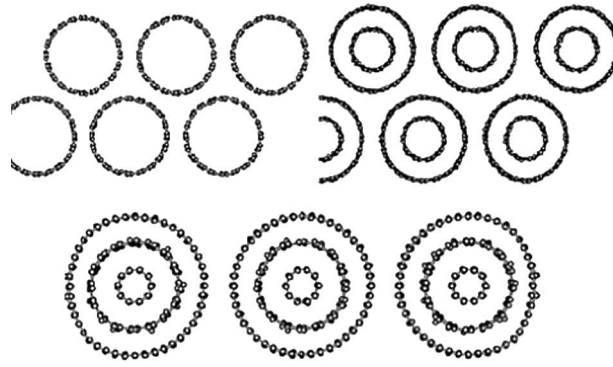


Figura 2.6: Exemplos de arranjos de nanotubos com uma, duas e três camadas

### 2.3 Evidências Experimentais da Estrutura de Nanotubos

Devido ao tamanho nanométrico dos nanotubos e ao baixo número atômico do carbono, a seção de choque para elétrons e raios X é muito baixa, dificultando a análise da estrutura, isto é, a determinação do diâmetro e do ângulo quiral, através dos métodos mais tradicionais. A primeira observação experimental da estrutura dos nanotubos foi feita por Ijima [5], em 1991, utilizando o microscópio de transmissão eletrônica (TEM) [Figura 2.7]. Foi possível a visualização de nanotubos multicamadas, sendo medido o diâmetro total e o número de camadas.

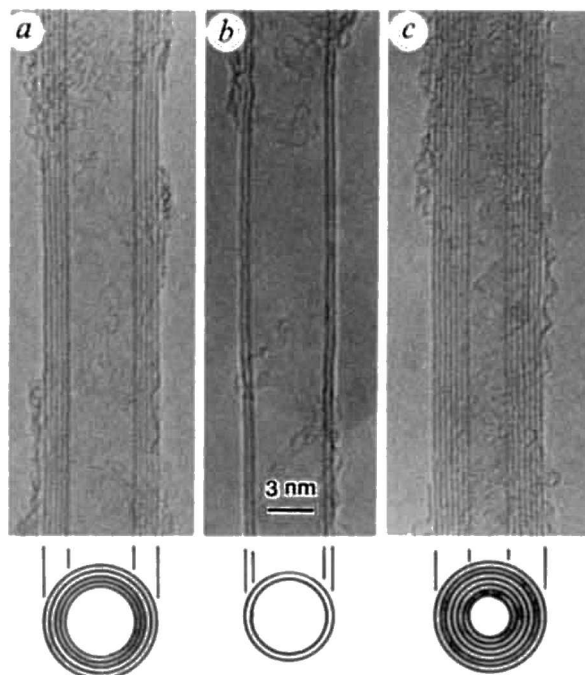


Figura 2.7: Imagem de nanotubos multicamadas obtida através de TEM: (a) 5 camadas, (b) 2 camadas e (c) 7 camadas. [5]

Mais recentemente, utilizando TEM de alta resolução, foi observada a tendência de nanotubos simples crescerem em aglomerados [6], como se fossem cordas [Figura 2.8]. São encontrados de dez a cinquenta nanotubos alinhados, mantidos coesos apenas pelas fracas interações de van der Waals entre os átomos de tubos vizinhos. O diâmetro dessas cordas está tipicamente entre 5 e 20 nanômetros e elas exibem uma estrutura triangular, com uma distância de alguns nanômetros entre os centros dos nanotubos, dependendo do método de síntese.

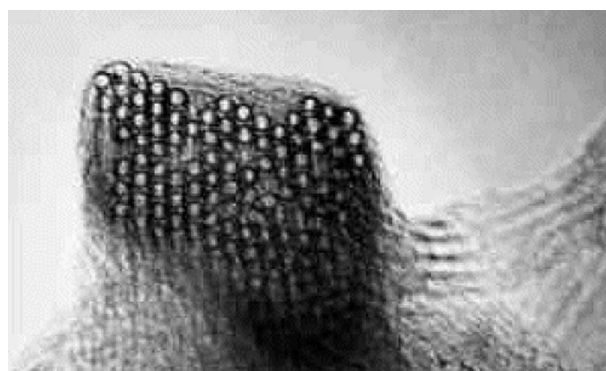


Figura 2.8: Imagem de uma corda de nanotubos obtida através de TEM. [7]

Utilizando feixes de elétrons de baixa corrente, podemos obter padrões de difração de elé-



trons com o TEM [8]. Utiliza-se uma simulação computacional para a obtenção do padrão de difração esperado para um dado nanotubo  $(n,m)$  [Figura 2.9] para confirmar a sua existência na amostra.

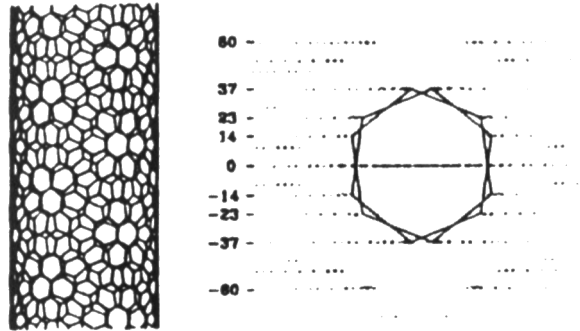


Figura 2.9: Estrutura atômica de um nanotubo  $(17,3)$  e o padrão de difração de elétrons correspondente [9]

Informações detalhadas também podem ser obtidas através do microscópio de tunelamento (STM) de resolução atômica [Figura 2.10] [10, 11]. Para isso, utiliza-se um substrato sobre o qual é colocado o nanotubo a ser estudado. É possível medir o diâmetro do nanotubo ao comparar a altura máxima com respeito ao substrato, e o ângulo quiral pode ser obtido ao analisar as posições atômicas em relação ao eixo do nanotubo. Obviamente, essas medidas se tornam mais precisas em temperaturas baixas, onde a agitação térmica é bastante reduzida. A distância entre os átomos também foi medida, encontrando  $1,42 \text{ \AA}$ , a mesma distância medida no grafite.

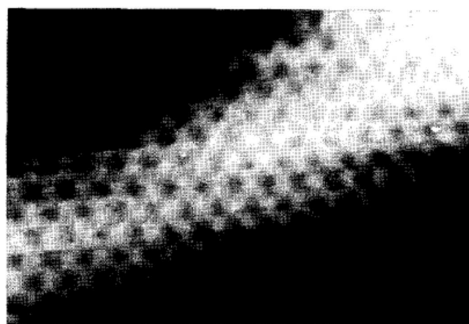


Figura 2.10: Imagem de um nanotubo  $(199,27)$  obtida através de STM [11]

Como existe um grande interesse na utilização das excelentes propriedades dos nanotubos, e como as técnicas de síntese e manipulação ainda estão sendo estudadas e melhoradas, é de

se esperar que em breve poderemos expandir nossos conhecimentos sobre a sua caracterização estrutural.

## 2.4 Síntese de Nanotubos

As primeiras amostras de nanotubos multicamadas foram observadas como restos na fabricação de fibras de carbono. Nanotubos simples eram encontrados em baixo número no meio de uma grande quantidade de outros materiais carbonáceos e carbono amorfo. Somente a partir de 1996 foram desenvolvidos métodos eficientes para a síntese, favorecendo o estudo quantitativo das propriedades dos nanotubos. O mecanismo de crescimento ainda não é bem conhecido, mas sabe-se que para a obtenção de nanotubos simples é necessária a utilização de um catalisador, diferentemente do caso de nanotubos multicamadas.

O menor diâmetro observado para um nanotubo simples é de 0,68 nanômetros, o que nos fornece um vetor quiral igual a  $(5,5)$ . Este diâmetro é o mesmo do fulereno  $C_{60}$ . Para um nanotubo multicamadas, é possível a formação de um nanotubo menor, com vetor quiral  $(4,4)$ , estável devido à presença das demais camadas.

### 2.4.1 Método de Síntese por Vaporização a Laser

Com uma eficiência de 70 a 90% na conversão de grafite para nanotubos, a vaporização a laser de um alvo de grafite possibilita a síntese de cordas com uma distribuição fina de diâmetros. Um alvo de grafite com uma liga de Co-Ni (1,2% de átomos da liga para 98,8% de átomos de carbono) é colocado em um forno a  $1.200^{\circ}\text{C}$  e irradiado por um laser Nd-YAG [Figura 2.11], gera uma distribuição de nanotubos com diâmetro de  $1,38 \pm 0,02$  nanômetros. Dependendo dos parâmetros utilizados, temos a criação de diferentes tipos de nanotubos. Os vapores que saem do alvo são levados por um fluxo de gás argônio até um coletor de cobre, resfriado por água, onde são formados os nanotubos.

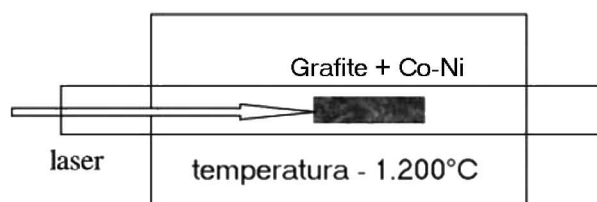


Figura 2.11: Método de síntese por vaporização a laser

Com este procedimento, é formado um emaranhado de cordas que pode ser visualizado através de microscópio eletrônico (SEM) [Figura 2.12] [7]. Cada corda tem entre 10 e 20 nanômetros de diâmetro e até 100 micrômetros de comprimento. \*\*\*Ao estudar essas cordas com TEM, observa-se que os nanotubos são principalmente  $(10,10)$  (44%) e  $(9,9)$  (20%) [7]. Através da distribuição medida dos diâmetros, é possível afirmar que o restante da corda é formada por nanotubos de 17 quiralidades diferentes, entre  $(8,8)$  e  $(11,11)$ .\*\*\*

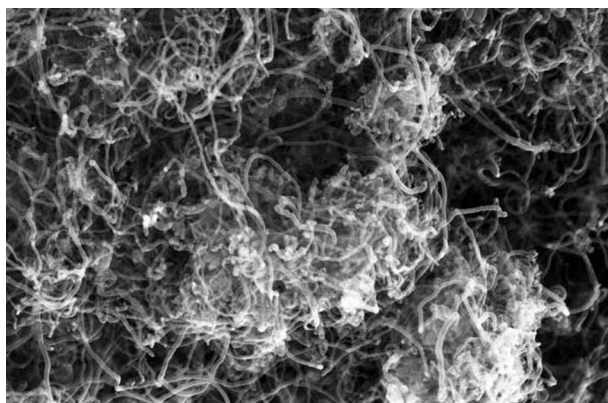


Figura 2.12: Emaranhado de cordas produzido por vaporização a laser [12]

#### 2.4.2 Método de Síntese por Arco Voltaico

O arco voltaico é um método tradicional de se obter a formação de um plasma através da vaporização de carbono. Para a síntese de nanotubos são utilizadas duas barras de grafite de alguns milímetros de diâmetro como eletrodos, separadas por, aproximadamente, um milímetro, com uma tensão de 20 volts e uma corrente contínua de algumas dezenas de ampères entre eles [Figura 2.13]. É utilizado um ambiente de 0,6 atmosferas de hélio, com um fluxo de 5 a 15 mililitros por segundo, para resfriar o sistema. Ao vaporizar o ânodo ( $T > 3.000^{\circ}\text{C}$ ), o carbono

se deposita no cátodo, criando cordas de nanotubos cobertas por fulerenos, nanopartículas e outros materiais amorfos.

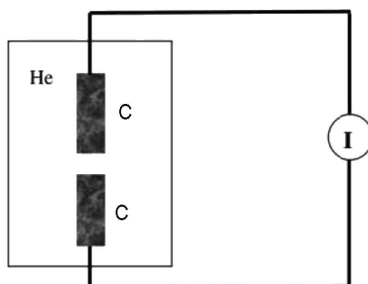


Figura 2.13: Método de síntese por arco voltaico

Para a síntese de cordas de nanotubos, catalisadores como cobalto, níquel ou ferro são introduzidos nos eletrodos. Novamente, temos uma distribuição fina de diâmetros como resultado [Figura 2.14] [13]. Neste procedimento, a conversão média de grafite para nanotubos é de aproximadamente 20%.

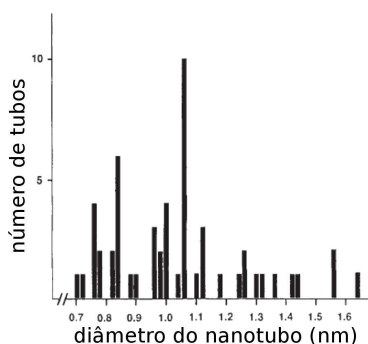


Figura 2.14: Distribuição de diâmetros para nanotubos obtidos por arco voltaico utilizando carbono dopado com ferro. [13]

### 2.4.3 Método de Síntese por Crescimento por Vapor

O mesmo equipamento usado para a fabricação de fibras de carbono crescidas por vapor pode ser utilizado para a síntese de nanotubos. Utilizando um substrato mantido a uma dada temperatura, entre 600°C e 1.100°C, com um ambiente de baixa pressão de gás de hidrocarbonetos e uma variedade de catalisadores [Figura 2.15], é possível obter a síntese contínua de nanotubos em um ambiente controlado.

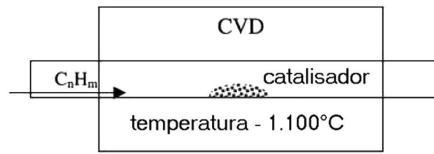


Figura 2.15: Método de síntese por crescimento por vapor

O crescimento do nanotubo se dá nas regiões do substrato onde há o catalisador [Figura 2.16]. Para a produção e a comercialização em alta escala, esse parece o método mais indicado a ser aplicado, desde que sejam encontradas as condições ótimas de preparação. Geralmente, os nanotubos assim produzidos contêm muitos defeitos, mas podem ser melhorados após um tratamento térmico a  $3.000^{\circ}\text{C}$  em argônio [14].

O modo como se dá o crescimento dos nanotubos ainda não é bem conhecido, mas estudos computacionais [15] indicam que os átomos que formam o nanotubo aderem ao substrato, erguendo a estrutura já existente.

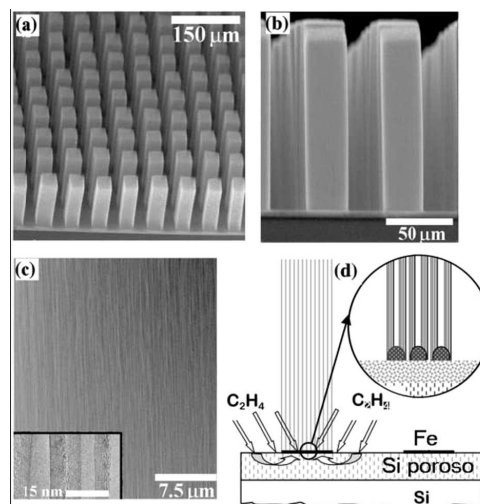


Figura 2.16: Conjuntos de nanotubos multicamadas crescidos por vapor sobre um substrato de silício poroso. (a) Imagem de torres compostas por nanotubos alinhados, obtida por SEM. (b) Vista lateral das torres. (c) Magnificação da imagem de uma torre, mostrando os nanotubos que a compõem. Na imagem menor, a ligação entre dois nanotubos vizinhos. (d) Diagrama do processo de crescimento. [16]

#### 2.4.4 Purificação

Nos métodos mencionados anteriormente, nanotubos são criados junto com outros tipos de materiais carbonáceos, como fulerenos ou carbono amorfo. Se faz necessário separá-los desses outros compostos para a sua utilização e, para isso, existem algumas técnicas [Figura 2.17] [17]. Tratamentos químicos e físicos clássicos, como centrifugação, não são eficazes nesta tarefa. Tratamentos térmicos nas amostras diminuem a quantidade de material indesejado ao custo do aumento do diâmetro dos nanotubos, devido à acresção de material nas camadas mais externas.

O método de fase gasosa consiste em remover as nanopartículas e o carbono amorfo através da queima com oxigênio. A destruição de camadas em nanotubos ocorre mais lentamente pois a rede hexagonal é mais estável do que o material amorfo frente à oxidação, devido à ausência de ligações pendentes. O resultado dessa purificação geralmente são nanotubos multicamadas, com diâmetro entre 2 e 20 nanômetros, com até 1 micrômetro de comprimento, pois os nanotubos simples acabam sendo eliminados. Este método foi utilizado inicialmente para a produção de nanotubos simples, ao eliminar lentamente as camadas exteriores. O método de fase líquida é feito com permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), e, como resultado, nos fornece uma quantidade maior de nanotubos, embora com comprimento menor.

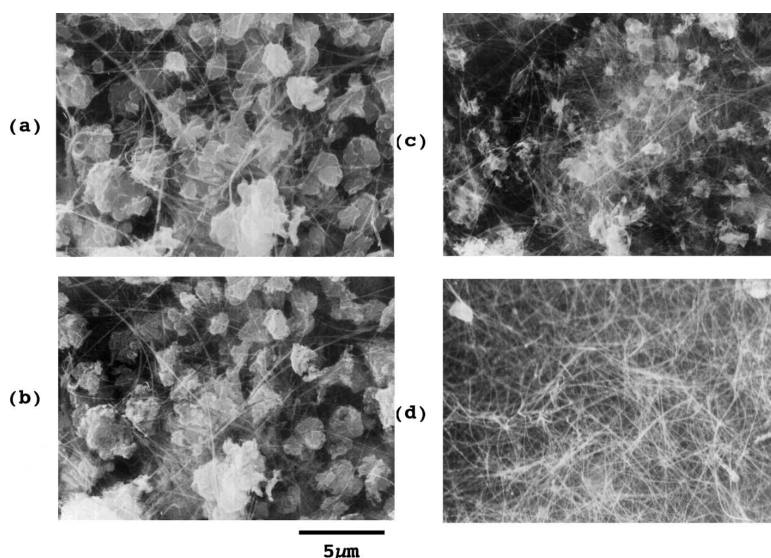


Figura 2.17: Imagens de nanotubos, obtidas através de SEM, antes e depois da purificação: (a) material cru, e após a oxigenação por (b) 1 minuto, (c) 3 minutos e (d) 5 minutos. [12]

A intercalação de material carbonáceo com  $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$  resulta na ligação entre os diferentes resíduos, incluindo nanotubos. Somente os nanotubos que são fechados em ambas as extremidades não aderem. Com a remoção química do composto, ficamos com uma amostra de nanotubos fechados.

## 2.5 Propriedades Eletrônicas

As propriedades eletrônicas são determinadas pela geometria do nanotubo, isto é, os índices do vetor quiral revelam o comportamento dos elétrons. Os nanotubos do tipo *armchair*,  $(n,n)$ , são metálicos, ou seja, a banda de valência e a banda de condução se sobrepõem. Para o caso de  $n-m=3j$ , onde  $j$  é um número inteiro diferente de zero, temos um semiconductor com um *gap* de energia bem pequeno que, à temperatura ambiente, é facilmente superado graças à agitação térmica dos elétrons. Nos demais casos, onde  $n-m \neq 3j$ , os nanotubos são semicondutores, com o *gap* de energia, em primeira aproximação, inversamente proporcional ao diâmetro [Figura 2.18]. Trabalhos mais recentes mostram um comportamento mais complexo do *gap* de energia. Como as demais propriedades, devemos chegar às propriedades do grafite no caso limite onde o diâmetro do nanotubo tende ao infinito.

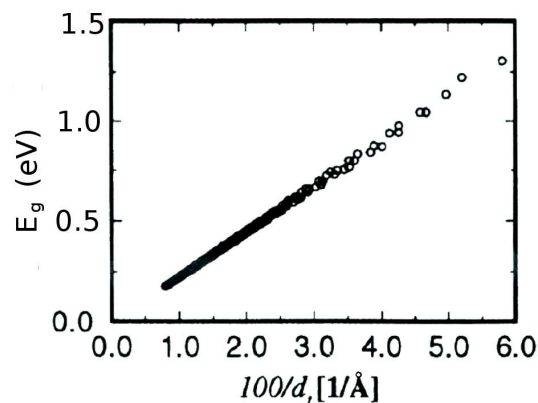


Figura 2.18: *Gap* de energia (em unidades arbitrárias) x Inverso do diâmetro (em  $\text{\AA}^{-1}$ ) [18]

A seguir, apresentamos uma ilustração que resume as propriedades eletrônicas possíveis para nanotubos em função de seu vetor quiral  $(n,m)$  [Figura 2.19]:

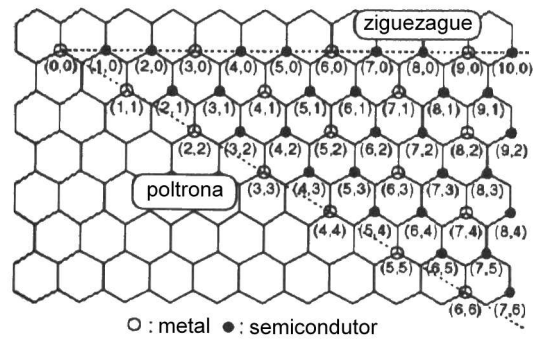


Figura 2.19: Quiralidade x Propriedades condutoras [9]

Nos nanotubos multicamadas, a única interação entre as camadas é van der Waals, muito fraca se comparada com as ligações covalentes. Desta forma, as propriedades eletrônicas destes nanotubos são dadas basicamente pelo comportamento de seus tubos individuais [19].

## 2.6 Propriedades Mecânicas

As ligações covalentes entre os átomos de carbono nos nanotubos garantem uma excelente resistência à tensão na direção axial, podendo acontecer um aumento de comprimento de até 10% sem ocorrência de fraturas [20]. Do mesmo modo, é possível apertá-los, torcê-los e até dobrá-los sem maiores consequências [Figura 2.20] [21]. Simulações computacionais [20, 22] mostram que, ao eliminar a fonte da tensão ou compressão, o nanotubo volta ao seu estado original na maioria dos casos.

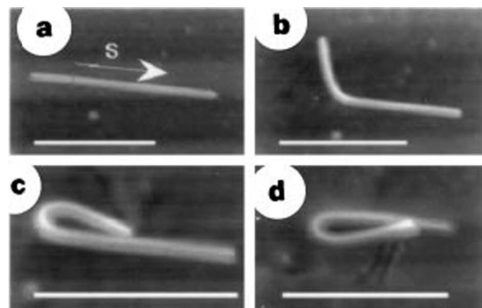


Figura 2.20: (a) A forma original do nanotubo, 10,5 nm de diâmetro e 850 nm de comprimento. O nanotubo é dobrado em passos, primeiro para cima (b), até dobrar totalmente e se tocar (c). O nanotubo é então dobrado para o lado contrário (d), com uma curvatura final igual a (c). [21]



Existem vários métodos para se calcular o módulo de Young para um nanotubo, que geram resultados entre 500 e 1500 GPa [23]. Para comparação, o aço estrutural utilizado em construções tem o módulo de Young de 200 GPa e pesa até seis vezes mais. No caso de cordas de nanotubos, tem-se uma redução drástica no módulo devido à fraca interação entre os nanotubos vizinhos, o que os levam a escorregar uns sobre os outros. Uma tentativa de alterar essa condição é a introdução de defeitos como ligações, entre dois ou mais nanotubos, o que reforça a resistência mecânica de toda a corda [24].

Aplicando uma força na direção perpendicular ao eixo, o nanotubo é capaz de manter a sua seção reta praticamente circular até um determinado ponto. Ocorre, então, o achatamento do nanotubo, que se mantém até que a força seja novamente reduzida [Figura 2.21]. Para o caso de multicamadas, a força máxima para o achatamento é aproximadamente igual à soma das forças máximas para cada uma de suas camadas [22].

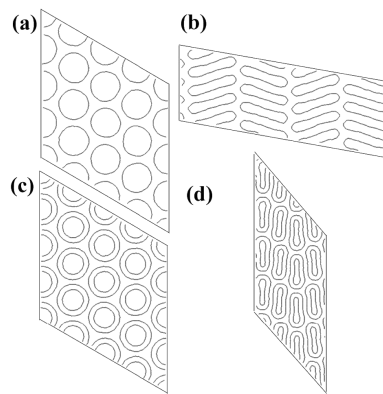


Figura 2.21: As figuras (a) e (b) mostram uma corda com 25 nanotubos simples (10,10) sob diferentes pressões: (a)  $p = 0,1$  MPa (antes do colapso) e (b)  $p = 6,0$  GPa (depois do colapso). As figuras (c) e (d) mostram uma corda com 25 nanotubos de duas camadas, (10,10) dentro de (15,15), sob diferentes pressões: (a)  $p = 0,1$  MPa (antes do colapso) e (b)  $p = 10,2$  GPa (depois do colapso). [22]

A energia de formação de um nanotubo é igual à do grafite somada com a energia de tensão devido ao enrolamento para o formato cilíndrico. Quanto maior a curvatura (menor o diâmetro), maior a energia associada ao nanotubo. A energia de formação por átomo de carbono é inversamente proporcional ao quadrado do raio do nanotubo [Figura 2.22], como foi demonstrado a partir de simulações de primeiros princípios [25].

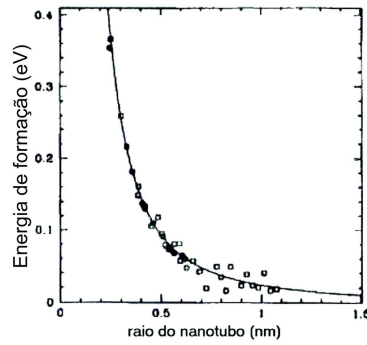


Figura 2.22: Energia de formação (em eV) x Raio do nanotubo (em nm). Os pontos representam medidas por simulação de primeiros princípios e a linha cheia representa uma proporcionalidade com o inverso do quadrado do raio. [25]

## 2.7 Aplicações de Nanotubos

Muitas utilizações já foram propostas, envolvendo desde nanoeletrônica até tecidos superresistentes. Devido à dificuldade na manipulação e na síntese de um específico tipo de nanotubo, se faz necessária uma grande melhoria nas técnicas existentes para que sejam possíveis esses projetos. Apesar disso, já existem diversos produtos em fase final de produção para a entrada no mercado, como veremos a seguir.

### 2.7.1 Aplicações comerciais atuais

A empresa *Nantero* [26] desenvolve memórias *RAM* (*Random Access Memory*) utilizando nanotubos. Chamados de *NRAM*, esses dispositivos utilizam nanotubos suspensos sobre eletrodos [Figura 2.23] como *bits* de memória, com a posição “em cima” como *0* e “embaixo” como *1*. O estado de cada *bit* é alterado através da aplicação de um campo elétrico. Ambos estados são mínimos locais de energia total, que é dada pela soma da tensão nos nanotubos com a atração entre o eletrodo e os nanotubos [Figura 2.24].

A leitura se dá através da medição de corrente entre os nanotubos e o eletrodo situado logo abaixo. Se a corrente consegue atravessar de uma interconexão à outra, ela passou pelos nanotubos e o estado do *bit* é “desligado.” Se a corrente não chega até a segunda interconexão, ela foi transmitida através do eletrodo, e o estado do bit é “ligado.”

Esse novo tipo de memória será mais rápido, mais leve, mais barato e consumirá menos energia elétrica que os modelos atuais. Será resistente à mudança de temperatura e, como é não-volátil, armazenará dados mesmo sem energia elétrica. Além disso, para a sua fabricação são usados somente processos semicondutores já utilizados, necessitando poucas mudanças para as indústrias.

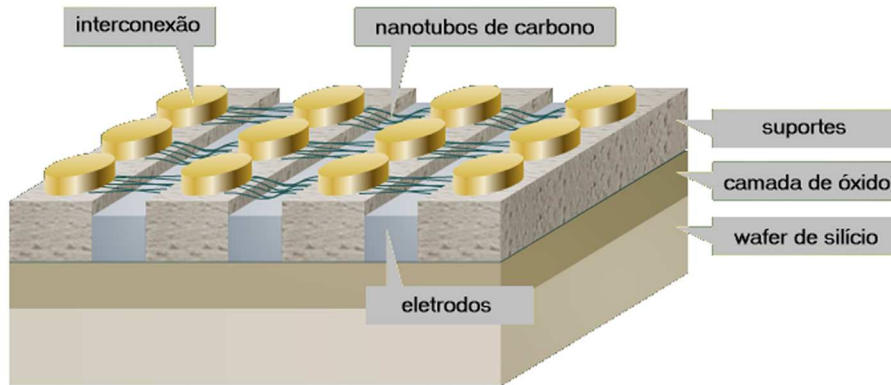


Figura 2.23: Estrutura da memória RAM baseada em nanotubos desenvolvida pela Nantero. [26]

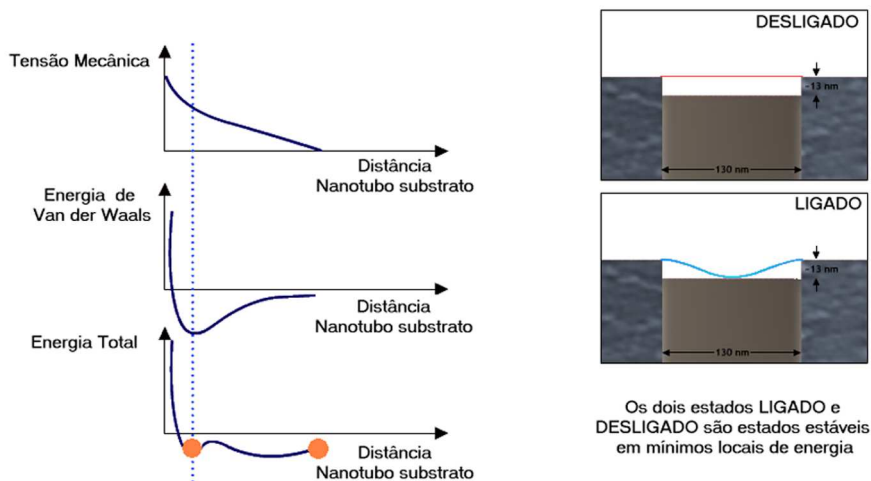


Figura 2.24: As forças envolvidas estão associadas com a tensão mecânica e com a interação de van der Waals. A energia total do sistema possui dois mínimos, que estão associados com os estados *LIGADO* (1) e *DESLIGADO* (0). [26]

O Instituto Politécnico de Rensselaer [27] desenvolveu uma técnica que permite crescer um conjunto de nanotubos de maneira organizada e depois aplicar um polímero que possibilita a criação de uma “pele” com os nanotubos aderidos. Essa pele é flexível, podendo ser dobrada sem

perder suas propriedades mecânicas e eletrônicas. Isto pode ser útil desde a criação de materias adesivos, parecidos com o Velcro, até a construção de pequenos sensores para medições de pressão. Com a crescente fusão entre eletrodomésticos e computador, é de grande interesse a possibilidade de aplicação de pequenos *displays* de nanotubos sobre praticamente qualquer superfície [Figura 2.25].

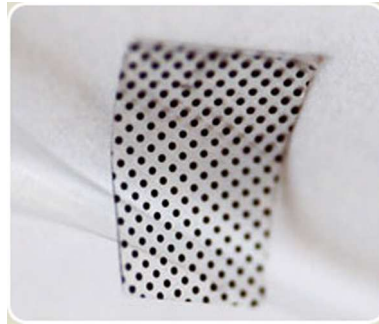


Figura 2.25: Nanopele composta de nanotubos aderidos a um polímero flexível. [27]

Para competir com as novas televisões de plasma e de *LCD* (*Liquid Crystal Display*), empresas como Canon, Samsung, Toshiba e Motorola prevêem, para 2007, o início da produção comercial de TVs que utilizam nanotubos. Um protótipo de 25 polegadas já foi apresentado, mostrando a sua viabilidade. As dimensões dos aparelhos com nanotubos será semelhante aos de plasma e de LCD, mas a qualidade da imagem será superior, sendo semelhante à imagem dos televisores convencionais, considerados como a melhor neste quesito. O princípio de funcionamento é o mesmo da televisão de tubo de raios catódicos, mas ao invés de termos apenas um feixe de elétrons que varre toda a tela, temos um nanofeixe para cada ponto da tela. A previsão é que o preço será muito inferior aos modelos de mesmo tamanho que utilizam outras técnicas para a geração de imagens.

### 2.7.2 Aplicações futuras

Nanotubos podem ser usados na construção de células de combustível ou baterias. A estrutura de cilindro oco é de grande interesse para o armazenamento de hidrogênio [28] para motores chamados ecológicos, que têm como produto da combustão apenas água. Baterias recarregáveis à base de lítio podem vir a ser substituídas por modelos com nanotubos com

lítio introduzido entre as diferentes camadas em um nanotubo multicamada ou no espaço entre diferentes nanotubos [29]. Energia também pode ser armazenada em supercapacitores [30], que consistiriam de dois eletrodos separados por um material isolante baseado em nanotubos.

A flexibilidade dos nanotubos permitiriam a sua utilização como canal para transporte de partículas [31, 32]. Graças à flexibilidade do nanotubo e à sua estrutura tubular, poderia se projetar aceleradores de partículas em escala nanométrica. Utilizando nanotubos com diâmetro e comprimento suficientes, seria possível injetar medicamentos no organismo humano exatamente onde eles são necessários, minimizando, assim, os efeitos colaterais.

Uma proposta é acrescentar nanotubos para reforçar estruturas devido à sua grande resistência à tensão. Ou seja, o reforço se dá pela absorção de energia pelo nanotubo, diminuindo a tensão sobre a estrutura original. O principal problema é criar uma interface entre os nanotubos e o material a ser reforçado. Isto pode ser feito através da funcionalização dos nanotubos por irradiação com diferentes íons. Como mencionado anteriormente, a utilização de cordas de nanotubos pode comprometer algumas dessas futuras aplicações devido ao deslizamento de um nanotubo sobre o outro.

### 3 Modificação de Materiais por Feixe de Íons

A irradiação e a implantação iônicas são duas técnicas muito utilizadas para modificar propriedades de determinados materiais. Através da implantação, átomos diferentes podem ser inseridos em um meio além do limite termodinâmico de equilíbrio, produzindo eventualmente estados metaestáveis não possíveis de serem obtidos por outro método físico. Com isso, são alteradas as propriedades do material. Na irradiação, o interesse é apenas a transferência de energia para o material, utilizando-se, se desejado, condições tais que a irradiação permaneça, ao final da trajetória, na região de interesse. Nos estudos ou simulações de propriedades estruturais, eletrônicas ou de transporte, procura-se, em geral, irradiar com íons de um dos elementos do material alvo. Isto evita o aumento do número de variáveis nas simulações. Dependendo da massa e da velocidade do íon, temos diferentes processos envolvidos nesta troca energética e, com isso, alterações distintas nas propriedades do material irradiado/implantado.

Ao entrar no meio, o íon vai sendo freado ao interagir com os átomos mais próximos, perdendo energia através de colisões elásticas, com os núcleos (freamento nuclear), ou colisões inelásticas, com as nuvens eletrônicas (freamento eletrônico). Essa perda de energia depende da densidade e composição do meio, sendo definido o poder de freamento como:

$$S = \frac{dE}{dx}(E) \quad (3.1)$$

Embora os dois processos de freamento não sejam independentes, é possível tratá-los como tal, de modo a separar o poder de freamento em duas partes, uma nuclear e outra eletrônica. A importância de cada parte em determinada irradiação/implantação está relacionada com a velocidade do íon incidente. Se for menor que a velocidade de Bohr,  $v_B \approx 22 \text{ \AA}/fs$ , temos uma maior ocorrência de colisões elásticas entre os núcleos. No caso de  $v \gg v_B$ , a interação do íon com as nuvens eletrônicas se torna majoritária. Como a velocidade do íon está relacionada com a energia, podemos dividir o comportamento do poder de freamento em três regiões [Figura 3.1]: baixas energias, onde a interação nuclear é predominante; energias intermediárias e altas,

onde a interação eletrônica é predominante.

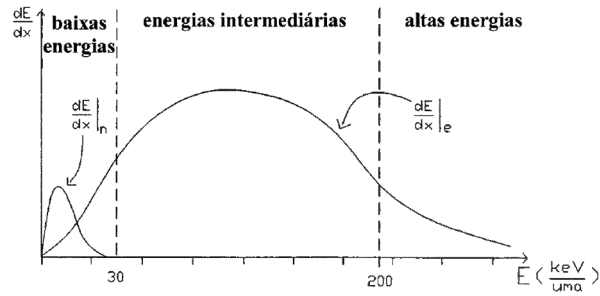


Figura 3.1: Poder de freamento como função da energia do projétil

A seguir, vamos nos aprofundar nos processos de freamento nuclear e eletrônico, dando ênfase para o primeiro, pois nosso trabalho se concentra na região de baixas energias.

### 3.1 Poder de Freamento Nuclear

O poder de freamento nuclear está relacionado com a transferência de energia que ocorre na colisão do íon com o núcleo de um átomo que constitui o material. Através das leis de conservação de energia e momentum, podemos calcular essa transferência,  $T$ , em termos da energia inicial do íon,  $E_0$ , do ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa,  $\Theta_{CM}$ , e das massas do íon,  $M_1$ , e do átomo do material alvo,  $M_2$ , como mostrado na Figura 3.2:

$$T = \frac{4E_0M_1M_2}{(M_1 + M_2)} \sin^2 \left( \frac{\Theta_{CM}}{2} \right) \quad (3.2)$$

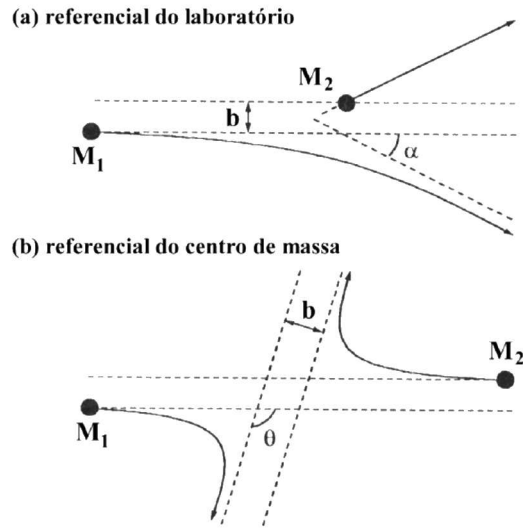


Figura 3.2: Referenciais para uma colisão binária

Usando a noção de seção de choque diferencial, podemos definir o poder de freamento nuclear como:

$$\left[ \frac{dE}{dx} \right]_n = N \int_0^\infty T d\sigma \quad (3.3)$$

onde  $N$  é a densidade do material irradiado. Devido à geometria da situação, a seção de choque diferencial é definida em termos do parâmetro de impacto  $b$  e do ângulo sólido  $\varphi$ , da seguinte da forma:

$$d\sigma = b d\varphi db \quad (3.4)$$

Com isto, podemos obter uma expressão para a seção de choque de freamento nuclear,  $\varepsilon_n$  tendo como variáveis o parâmetro de impacto,  $b$ , e o ângulo de espalhamento no centro de massa,  $\Theta_{CM}$ :



$$\varepsilon_n = 2\pi \int bT db \quad (3.5)$$

Observando as equações (3.2) e (3.5), temos como definir a seção de choque nuclear  $\varepsilon_n$  sabendo o ângulo de espalhamento,  $\Theta_{CM}$ , e o parâmetro de impacto,  $b$ . O ângulo de espalhamento,  $\Theta_{CM}$ , nos permite descrever toda a dinâmica de colisão entre o íon e o átomo, podendo ser escrito como uma função de um determinado potencial espalhador,  $V(r)$ , e do parâmetro de impacto,  $b$ :

$$\Theta_{CM} = \pi - 2 \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{bdr}{r^2 \sqrt{\left[1 - \frac{V(r)}{E_{CM}} - \frac{b^2}{r^2}\right]}} \quad (3.6)$$

onde  $r$  é a distância entre íon e átomo da rede, e  $E_{CM}$  é a energia cinética inicial no referencial do centro de massa. Conhecendo o potencial espalhador,  $V(r)$ , nos é possível determinar com precisão o poder de freamento nuclear.

A primeira proposta seria utilizar o potencial eletrostático, usando como cargas pontuais os núcleos do íon e do átomo e a distância entre eles. Devido à presença da nuvem eletrônica ao redor dos núcleos, temos uma carga efetiva menor, levando a um potencial repulsivo mais fraco do que no caso de íons não blindados. Podemos definir um termo de blindagem,  $\phi(r)$ , que incorpora o efeito das nuvens eletrônicas e que possibilita escrever o potencial de espalhamento,  $V(r)$ , como:

$$V(r) = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi(r) \quad (3.7)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos do íon e do átomo alvo, respectivamente, e  $r$  é a distância entre os seus núcleos. Assim, o problema restringe-se a encontrar a função de blindagem

apropriada. A abordagem geralmente utilizada é procurar uma função universal em termos de um raio efetivo  $x$ , tal que fosse possível aplicar a mesma função de blindagem para qualquer par íon-átomo. A caracterização de cada diferente colisão estaria contida neste raio efetivo,  $x=r/a$ , onde  $a$  é uma função dos números atômicos do par estudado.

Diversas funções de blindagem universais foram propostas, como as de Bohr, Moliere, Lenz-Jensen e Thomas-Fermi, mas a mais utilizada atualmente é conhecida como função universal ZBL, proposta por Ziegler, Biersack e Littmark [33]. Ao calcular o potencial usando uma distribuição de cargas Hartree-Fock para 522 pares íon-átomo diferentes, percebeu-se que era possível colapsar todas as curvas sobre um único potencial, desde que fosse usado o raio efetivo apropriado [Figura 3.3]. Esse potencial é escrito como a soma de quatro funções exponenciais do raio efetivo  $x$ :

$$\phi_u(x) = 0,1818e^{-3,2x} + 0,5099e^{-0,9423x} + 0,2802e^{-0,4028x} + 0,2917e^{-0,2016x} \quad (3.8)$$

onde  $a$ , o comprimento de blindagem universal, é dado em função dos números atômicos  $Z_1$  e  $Z_2$  e do raio de Bohr,  $a_0$ , como:

$$a = \frac{0,8853a_0}{(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \quad (3.9)$$

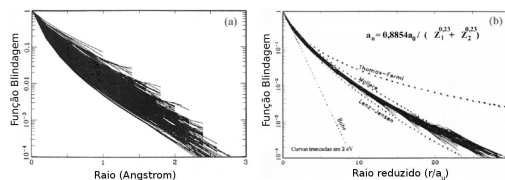


Figura 3.3: Curvas das funções de blindagem para 522 pares projétil-alvo (a) e o colapso em uma única função universal quando associadas com o raio efetivo  $x$  (b). [33]

Com a descrição da função de blindagem  $\phi(r)$ , encontramos o potencial de interação  $V(r)$  entre os núcleos. Com isso, é possível calcular o ângulo de espalhamento  $\Theta_{CM}$  e a seção de choque de freamento nuclear  $\varepsilon_n$  pode ser estimada. Foi obtida, por Ziegler, Biersack e Littmark, uma seção de choque universal, em termos de :

$$\varepsilon_n(E_0) = \frac{8,462 \times 10^{-15} Z_1 Z_2 S'_n}{(M_1 + M_2) (Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \left[ \frac{\text{eV}}{\text{átomos/cm}^2} \right] \quad (3.10)$$

onde  $S'_n$  é o poder de freamento reduzido expresso por:

$$S'_n = \frac{\ln(1 + 1,383\epsilon)}{2(\epsilon + 0,1321\epsilon^{0,21226} + 0,19593\epsilon^{0,5})}, \text{ se } \epsilon \leq 30 \quad (3.11)$$

$$S'_n = \frac{\ln(\epsilon)}{2\epsilon}, \text{ se } \epsilon > 30$$

onde  $\epsilon$  é uma energia reduzida, definida por:

$$\epsilon = \frac{32,53M_2E_0}{Z_1Z_2(M_1 + M_2)(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \quad (3.12)$$

## 3.2 Poder de Freamento Eletrônico

O poder de freamento eletrônico está relacionado com a transferência de energia entre o íon e a nuvem eletrônica do material através de colisões inelásticas. Os principais eventos associados a esse processo são:

- excitação e ionização envolvendo elétrons de camadas internas ou de bandas de valência e condução do material;

- excitação e ionização envolvendo elétrons do próprio íon;
- processos de troca de carga envolvendo captura de elétrons.

Uma abordagem teórica que possibilite estudar o poder de freamento eletrônico para qualquer energia do íon seria muito complexa. A separação em três regimes de energia, como mencionada anteriormente, torna possível calcular a seção de choque de freamento eletrônico em função da energia irradiada.

Para uma energia maior que 200 keV/u.m.a., assume-se que o íon esteja totalmente desprovido de elétrons. Qualquer colisão pode ser descrita como a interação entre uma partícula rápida de carga  $Z_1$ , o íon, e uma partícula de carga  $Z_2$ . O primeiro a estudar esse problema classicamente foi Bohr, considerando uma interação coulombiana com um elétron livre. Neste modelo, os elétrons estão ligados aos núcleos do material como se fossem osciladores harmônicos com frequência  $\omega$ . A expressão obtida por Bohr é:

$$\varepsilon_e^{Bohr} = \left( \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \right) \ln \left( \frac{m_e v_1^3}{Z_1 e^2 \omega} \right) \quad (3.13)$$

onde  $v_1$  é a velocidade inicial do íon,  $m_1$  é a sua massa e  $m_e$  é a massa do elétron.

Bethe apresentou uma expressão quântica baseada na proposta de Bohr [34]. Para altas energias, mas baixas o suficiente para que não haja efeitos relativísticos, foi proposta a seguinte solução:

$$\varepsilon_e^{Bethe} = \left( \frac{4\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4}{m_e v_1^2} \right) \ln \left( \frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle} \right) \quad (3.14)$$

onde  $\langle I \rangle$  é a energia média de ionização do material. Segundo Bloch,  $\langle I \rangle$  pode ser determinado através de:

$$\langle I \rangle = \zeta_{Ry} Z_2 \quad (3.15)$$

onde  $\zeta_{Ry}=13,5$  eV.

Uma maneira mais prática de estudar o poder de freamento eletrônico é através do escalonamento. Utilizando as equações acima, podemos escrever a razão entre a seção de choque de freamento eletrônico para dois íons diferentes,  $Z_{1,a}$  e  $Z_{1,b}$ , com a mesma velocidade inicial,  $v_1$ , e em um mesmo material,  $Z_2$ :

$$\frac{\varepsilon_e(Z_{1,a})}{\varepsilon_e(Z_{1,b})} = \left( \frac{Z_{1,a}}{Z_{1,b}} \right)^2 \quad (3.16)$$

Com isso, sabendo o poder de freamento eletrônico para um determinado íon, podemos determinar o poder de freamento eletrônico para outros íons com a mesma velocidade e no mesmo material. Como esse escalonamento é baseado na proposta de Bethe, essa comparação é útil nos casos onde não ocorrem efeitos relativísticos.

Na região de energia entre 30 keV/u.m.a. e 200 keV/u.m.a., a velocidade do íon é da mesma ordem de grandeza que a velocidade orbital dos elétrons dos átomos do material. Deste modo, ao passar pela nuvem eletrônica, o íon captura ou perde alguns elétrons durante o seu trajeto, diferentemente do caso de energias mais altas. Como esse processo é estatístico, podemos considerar o íon dotado de uma carga efetiva  $Z_{ef}$ , constante durante seu trajeto. Com uma carga constante, podemos tratar essa região de energia intermediária como tratamos a região de alta energia. O íon mais utilizado como base de comparação é o próton, que possui  $Z_{ef}=1$ . Dessa maneira, obtemos a expressão:

$$\varepsilon_e(Z_1) = Z_{1,ef}^2 \varepsilon_e(H) \quad (3.17)$$

onde  $\varepsilon(Z_I)$  e  $\varepsilon(H)$  são as seções de choque de freamento eletrônico para um íon de número atômico  $Z_I$  e para um próton, respectivamente, e  $Z_{I,ef}$  é a carga efetiva do íon. Podemos definir uma fração de carga efetiva,  $\gamma$ , de modo a reescrever a equação anterior como:

$$\varepsilon_e(Z_I) = \gamma^2 Z_I^2 \varepsilon_e(H) \quad (3.18)$$

O cálculo da fração de carga efetiva,  $\gamma$ , é baseado nas idéias de Kreussler, Varelas e Brandt [35] e Brandt e Kitagawa [36]. O cálculo leva em consideração o comprimento de blindagem ao núcleo do íon e alterações do seu estado de carga.

Para energias menores que 30 keV/u.m.a., as colisões entre o íon e elétrons não diminuem a sua velocidade. Firsov [37] propôs um modelo no qual a nuvem eletrônica do íon e do átomo do material estão superpostas, permitindo aos elétrons pertencentes a ambos transitarem ao redor de qualquer um dos núcleos. Ao passarem de um para outro, os elétrons modificam o momentum do íon, gerando uma força resistiva, calculada através deste fluxo eletrônico. Esta força resulta num poder de freamento eletrônico proporcional à velocidade inicial do íon.

### 3.3 Modificações por Irradiação Iônica

A partir da irradiação iônica é possível modificar propriedades de materiais através da introdução de um outro elemento ou até atingir novas fases que não são acessíveis por qualquer outro método. Isso é alcançado por meio da criação de defeitos e rupturas no material irradiado, podendo ser reversíveis ou não.

No regime de baixas energias prevalece a interação entre os núcleos do íon e dos átomos do material. Neste caso, se for transferida energia suficiente, o átomo atingido pode ser arrancado da sua posição de equilíbrio e se tornar um novo projétil dentro do material, gerando mais colisões. Essa sucessão de deslocamentos é chamada de cascata de colisões e é responsável pela criação de muitos defeitos. A região de danos dentro do material não se limita apenas à trajetória do íon dentro do material, mas se expande radialmente devido às diversas cascatas

que podem surgir [Figura 3.4] .

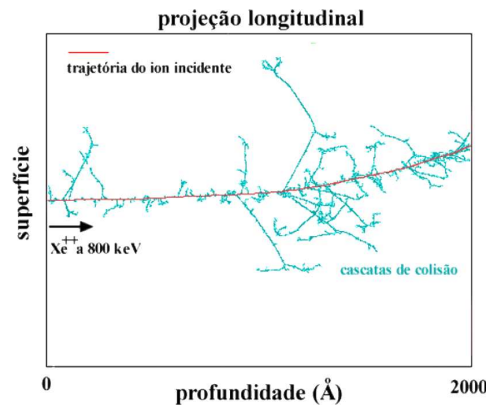


Figura 3.4: Interação de um íon de Xe a 800 keV com um alvo de carbono amorfo. A trajetória do íon incidente está representada em vermelho e as cascatas de colisões originadas pelos deslocamentos de átomos de carbono durante o processo de freamento nuclear em azul. Simulação realizada com o programa TRIM. [38]

O principal tipo de defeito criado por este processo em redes ordenadas é chamado de par de Frenkel, que nada mais é do que a criação de um par vacância-intersticial, podendo haver uma grande distância entre eles se o átomo atingido for arremessado em um canal do material, uma direção na estrutura na qual não há átomos. Um grande número destes pares podem ser eliminados, em metais, através de um tratamento térmico, no qual ocorre o relaxamento da rede cristalina. Em materiais isolantes e em alguns semicondutores, esses danos são irreversíveis, pois levam à criação de radicais livres e/ou recombinações químicas, criando fases metaestáveis.

Quando a interação predominante se dá entre o íon e a nuvem eletrônica, o que ocorre é a ionização ou a excitação dos elétrons no material. O principal dano causado neste regime é a quebra de ligações químicas e a possível formação de radicais. Do mesmo modo que no caso anterior, elétrons podem ser arrancados de seus átomos pela passagem do íon, criando uma trilha de novos íons dentro do material. Outro processo importante é o *spike* térmico eletrônico, que consiste numa cascata de elétrons que, ao interagir com os fônons da rede podem gerar o aquecimento de uma região no interior do material, que leva a deslocamentos e acomodação de átomos.

Em materiais de carbono, os principais danos causados por irradiação iônica envolvem

amorfização, quebra de ligações químicas, conversão de ligações entre  $sp^2$  e  $sp^3$ , grafitação e surgimento de novas ligações.

### 3.4 Irradiação em Nanotubos de Carbono

Desde a publicação da primeira evidência experimental de sua existência em 1991, os nanotubos se tornaram alvo de milhares de estudos, de natureza experimental, teórica e computacional. Uma breve revisão de trabalhos publicados sobre a irradiação de íons em nanotubos de carbono é apresentada a seguir.

#### 3.4.1 Trabalhos Experimentais

Em 1998, Y. Zhu et al. [39] estudaram o efeito da irradiação de íons de  $Ar^+$ , com energias entre 1 e 4 keV, em fulerenos e nanotubos de carbono. O feixe de íons quebra as ligações existentes, levando à destruição da estrutura de uma ou mais camadas e à amorfização dos nanotubos.

Em 2001, B. Ni et al. [40] irradiaram nanotubos de carbono com íons de  $CF_3^+$ , com diferentes energias e/ou doses, com o intuito de estudar a sua funcionalização química. O resultado desta irradiação foi comparado com um estudo de simulação por meio de dinâmica molecular. Foram observadas, nas simulações, as adsorções de  $CH$ ,  $CH_2$  e  $CH_3$  nas paredes externas dos nanotubos, comportamento este também constatado experimentalmente através de XPS (Espalhamento de fotoelétron por raio-X). A funcionalização química de nanotubos pode facilitar a sua aderência em outros materiais, permitindo acrescentar suas propriedades físicas a outras estruturas, como mencionado no capítulo anterior. Também nesse ano, B. W. Smith et al. [41] investigaram, experimental e teoricamente, a energia necessária para que um elétron seja capaz de arrancar um átomo do nanotubo irradiado. Foram propostos modelos para os danos causados pela irradiação em nanotubos na presença de outros nanotubos, mas que não formam cordas.

Em 2002, V. A. Basiuk et al. [42] estudaram a irradiação de prótons, com energia de 3 MeV, em diferentes doses. Através de imagens de TEM, percebe-se que, em baixa dose, ocorre somente



o surgimento de poucos defeitos nas paredes dos nanotubos. Aumentando a dose, a estrutura do nanotubo é afetada devido ao acúmulo de defeitos na região irradiada. A amorfização resulta de irradiação em dose muito alta, da ordem de  $8,9 \times 10^{15}$  prótons/cm<sup>2</sup>. Terrones et al. [43] estudaram a solda de nanotubos através da irradiação com elétrons. Diversas geometrias para as junções foram encontradas, em concordância com simulações computacionais realizadas para encontrar a organização atômica envolvida.

Em 2004, Z. Wang et al. [44] demonstraram a viabilidade da solda de nanotubos através da irradiação com íons de carbono. Com imagens obtidas com TEM em diversos ângulos, foi comprovada efetivamente a criação de vínculos entre diversos nanotubos. Desta forma, é possível criar junções entre vários nanotubos criando estruturas mais complexas. Também nesse ano, A. Kis et al. [45] estudaram o efeito da irradiação em cordas de nanotubos. O objetivo do trabalho era criar ligações entre os diferentes nanotubos, aumentando o módulo de Young do conjunto ao evitar que deslizassem uns sobre os outros. Foi utilizado um feixe de elétrons com energias de 80 e 200 keV, e doses de até  $2 \times 10^{22}$  elétrons/cm<sup>2</sup>. Há um aumento do módulo de Young para a incidência de uma determinada dose de íons, mas resultando em amorfização e, conseqüentemente, enfraquecimento, para doses maiores.

Em 2005, Z. Osváth et al. [46] investigaram o comportamento de nanotubos multicamadas irradiados por íons de Ar<sup>+</sup>, com 30 keV de energia e doses baixas (tipicamente  $5 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>) através de STM e STS, apresentando os defeitos criados. Depois de um tratamento térmico a 450°C, os nanotubos foram novamente analisados, revelando uma diminuição no número e na intensidade dos defeitos. Também nesse ano, T. D. Yuzvinsky et al. [47] descreveram um método para o corte de nanotubos utilizando o feixe de elétrons de um SEM. São criados inúmeros defeitos em uma pequena seção do nanotubo, fazendo com que a sua estrutura seja rompida. O tempo necessário para um corte completo depende da energia dos elétrons irradiados e da atmosfera presente, sendo utilizado, neste trabalho, vapor de água como gás majoritário.

C. Gómez-Navarro et al. [48] estudaram o efeito da irradiação de íons na condutividade elétrica em nanotubos simples. A cada dose de irradiação com íons de Ar<sup>+</sup>, com energia de 120 eV, foi medida a resistividade em função do comprimento do nanotubo. Utilizando-se

cálculos teóricos, é possível estudar a influência de cada tipo de defeito e a sua densidade nas propriedades resistivas. A presença de 0,03% de divacâncias é suficiente para aumentar em três ordens de grandeza a resistência medida em um nanotubo com 400 nm de comprimento.

### 3.4.2 Trabalhos com Algoritmos Computacionais

Em 2002, F. Z. Cui et al. [49] obtiveram uma relação entre a energia mínima que deve ser transferida para extrair um átomo da estrutura de um nanotubo e o ângulo de ejeção do mesmo, através de dinâmica molecular. Os possíveis comportamentos deste átomo ejetado também foram caracterizados. Neste mesmo ano, E. Salonen et al. [50] simularam a irradiação em cordas de nanotubos com íons de  $\text{Ar}^+$ , com energias entre 100 e 1.000 eV, em baixas temperaturas, através de dinâmica molecular. Como principal efeito, foram identificadas as criações de vacâncias e de ligações entre nanotubos vizinhos. O número de defeitos criados cresce linearmente com a energia do íon irradiado. A. V. Krasheninnikov et al. [51] estudaram a importância do substrato na irradiação com íons de  $\text{Ar}^+$ , com energias entre 100 e 2.000 eV, utilizando dinâmica molecular. Ao atravessar o nanotubo, o íon colide com o substrato, podendo causar a retirada de átomos e a criação de novos defeitos. Com isso, pode ser criada uma ligação mais forte entre o nanotubo e o substrato.

Em 2003, A. V. Krasheninnikov et al. [52] simularam a solda de dois nanotubos de carbono através da irradiação com íons de  $\text{Ar}^+$ , com energias de 0,4, 0,8 e 1,0 keV, utilizando dinâmica molecular. Nanotubos ligados a substratos podem ser usados como base para criar estruturas mais complexas. Foram obtidas a dose e a energia do íon irradiado que geram a melhor junção e produzem menos defeitos.

Em 2004, J. A. V. Pomoell et al. [53] estudaram o efeito da irradiação de diversos íons de gases nobres em nanotubos multicamadas, utilizando dinâmica molecular. A influência da energia, da dose e do íon irradiado foram determinados. Neste mesmo ano, I. Jang et al. [54] simularam a solda de dois nanotubos de carbono através da irradiação com elétrons, utilizando dinâmica molecular. Comparando com outros trabalhos, percebeu-se que a amorfização foi menor do que quando foi utilizado íons mais pesados, mas mantendo-se a qualidade da junção.

Em 2005, J. Kotakoski et al. [55] demonstraram a possibilidade de introduzir íons de K em diferentes tipos de nanotubos, através de dinâmica molecular. A energia necessária para isto depende da quantidade de camadas do nanotubo, mas não de seu diâmetro. A simulação também mostra que os átomos de K possuem alguma liberdade, tendendo a se agrupar. Neste mesmo ano, esse mesmo grupo [56] estudou a introdução de B e N em nanotubos através de dinâmica molecular. Foi demonstrado que até 40% do íons irradiados pode ocupar as posições dos átomos de carbono na estrutura.

Ainda em 2005, M. Sammalkorpi et al. [57] demonstraram, através da simulação por dinâmica molecular, a alteração no valor do módulo de Young de uma corda de nanotubos devido à irradiação com feixe de elétrons, com energias de 100, 150 e 250 keV. A criação de ligações entre nanotubos vizinhos acarreta o aumento da resistência à tensão, enquanto a amorfização dos nanotubos individuais diminui esta propriedade. O balanço entre estes dois efeitos determina a dose e a energia ótimas para gerar a corda mais resistente. A. V. Krasheninnikov et al. [58] estudaram a influência do diâmetro e da quiralidade na energia necessária para criar defeitos de nanotubos simples e multicamadas. Para diâmetros menores que 1 nm, é necessária uma energia inferior que a presumida anteriormente. Nesse trabalho, foi utilizado dinâmica molecular em conjunto com um modelo de força das ligações fortes (*tight binding*), que incorpora efeitos quânticos.

## 4 Método de Simulação

Um dos problemas mais antigos da Física é a estrutura do Sistema Solar. Depois da formulação das teorias heliocêntrica de Copérnico e gravitacional de Newton, tentou-se calcular a estabilidade das órbitas planetárias, o que seria uma evidência muito favorável ao Heliocentrismo. Este problema, conhecido como problema de  $N$  corpos, não possui uma solução geral, tendo que ser resolvido caso a caso. Não podemos esquecer que os cálculos eram, na grande maioria, analíticos, isto é, eram utilizados apenas papel e lápis, pois a possibilidade de cálculos numéricos era muito limitada.

Com a descrição atômica de Rutherford, foi possível estudar a estrutura de vários materiais. Um metal foi caracterizado como uma rede de caroços atômicos circundados por uma nuvem eletrônica. Se com dez objetos já é muito difícil calcular o comportamento de um sistema, com  $10^{23}$  átomos essa tarefa torna-se infinitamente pior.

A Física trata esse problema através da utilização da Mecânica Estatística, uma área bem desenvolvida e com resultados já bem estabelecidos. Para a aplicação em diversas situações, se faz necessário diversas aproximações, o que pode gerar bons resultados.

A partir da metade do século passado, com o advento dos computadores, foi possível realizar cálculos extensos, que eram ou impraticáveis analiticamente ou muito demorados numericamente. Voltando ao nosso problema de  $N$  corpos, diversos métodos foram criados para tentar obter bons resultados quantitativos. As três técnicas mais utilizadas até hoje são:

- Cálculos *ab-initio*: resolvem a equação de Schrödinger para um sistema com um pequeno número de partículas. É uma técnica demorada, mas que obtém resultados precisos, incorporando efeitos quânticos.
- Monte Carlo: estuda estados de equilíbrio de um sistema com um grande número de partículas. É uma técnica baseada na utilização de números aleatórios, usada para simular sistemas clássicos e quânticos.
- Dinâmica Molecular: estuda as interações em um sistema com um grande número de partículas. Dependendo do potencial utilizado para simular a interação entre as partículas,

essa técnica pode ser empregada em sistemas clássicos, quânticos ou relativísticos.

Para o nosso caso de interesse, a técnica a ser utilizada é a Dinâmica Molecular, que será apresentada a seguir.

## 4.1 Dinâmica Molecular

A simulação por Dinâmica Molecular é muito similar a um experimento real. Quando realizamos um experimento, o primeiro passo é preparar a amostra a ser estudada. A amostra é, então, colocada no equipamento de medida. Normalmente, o objetivo da medida é obter as propriedades de equilíbrio do material, ou seja, o que leva à realização de medidas mais longas, que tendem a diminuir o efeito de flutuações estatísticas no resultado final.

Para a simulação, os procedimentos são similares. É montado um sistema modelo de  $N$  partículas com a estrutura do material a ser estudado. As equações clássicas de movimento são resolvidas para todas as partículas, até o ponto em que as propriedades do sistema atinjam o equilíbrio. A “amostra”, então, está pronta a ser utilizada. O experimento é simulado e as medidas são feitas.

Erros comuns a experimentos reais também podem ocorrer na simulação: preparo incorreto da amostra, tempo muito curto de medida, alguma transformação irreversível durante o procedimento, ou até algum efeito inesperado na amostra ou no procedimento.

Um algoritmo de Dinâmica Molecular tem como estrutura básica:

- *inicialização*
- *tempo=0 até tempo=tempo<sub>max</sub>*
  - *cálculo das forças*
  - *cálculo das novas posições e velocidades*
  - *cálculo das variáveis dinâmicas relevantes*

Na *inicialização*, introduzem-se os parâmetros da simulação, como as dimensões da amostra e o tempo de medida, além das posições e velocidades iniciais dos átomos da amostra. O *cálculo das*

*forças* determina as distâncias entre os átomos e calcula as componentes da força resultante sobre cada um. O *cálculo das novas posições e velocidades* integra as equações de movimento, utilizando a força calculada no passo anterior. O *cálculo das variáveis dinâmicas relevantes* corresponde à medida num experimento real. Dependendo da propriedade medida, esse último passo não é necessário a cada intervalo de tempo.

## 4.2 Inicialização

Na primeira etapa do algoritmo, devemos introduzir todos os parâmetros que serão necessários para a simulação. Alguns outros dados não mencionados aqui serão utilizados em outras partes do algoritmo, mas é comum adicioná-los como condições iniciais para a simulação.

É muito comum se utilizar uma simulação separada para a preparação da amostra, pois a amostra já deve estar em equilíbrio para o começo do experimento. Isto é, dado um arranjo “perfeito” das partículas, utiliza-se um algoritmo de Dinâmica Molecular em separado para realizar o relaxamento da estrutura.

A preparação da amostra começa com o posicionamento das partículas em um arranjo similar à estrutura atômica do material a ser estudado. Para o estudo de um gás, por exemplo, as posições seriam geradas aleatoriamente, enquanto que, para um plano de grafite, seriam geradas de uma rede hexagonal bidimensional. As velocidades iniciais das partículas também devem ser fornecidas, mas, com o auxílio da Física Estatística, podemos obter uma distribuição de velocidades adequada ao experimento desejado, como veremos a seguir.

Dada uma distribuição qualquer de velocidades, a estrutura relaxa de tal forma que a distribuição final de velocidades toma a forma de uma Maxwelliana [Figura 4.1], que, para o caso bi-dimensional, é:

$$P(v) = C \frac{v^2}{k_B T} e^{\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right)} \quad (4.1)$$

onde  $C$  é uma constante dependente da massa,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Isto é, podemos associar uma temperatura com a velocidade das partículas da amostra.

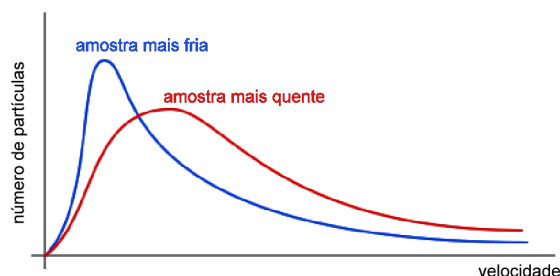


Figura 4.1: Distribuição de Maxwell-Boltzmann para amostras de temperaturas diferentes

Essa relação pode ser obtida através do teorema da equipartição, que nos diz que, para um sistema clássico, uma energia de  $\frac{k_B T}{2}$  está associada com um determinado grau de liberdade. Para o caso bi-dimensional, temos dois graus de liberdade, ou seja:

$$k_B T = \left\langle \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2) \right\rangle \quad (4.2)$$

Com essas duas equações, podemos gerar uma distribuição de velocidades para uma amostra em equilíbrio a uma dada temperatura  $T$ .

Com a simulação, queremos acompanhar a evolução das propriedades da amostra no tempo. Para isso, dois parâmetros essenciais são o tempo total da simulação e o intervalo de tempo entre cada atualização das posições e forças.

### 4.3 Integração das Equações de Movimento

O próximo passo é o núcleo de qualquer algoritmo de Dinâmica Molecular, que consiste na integração das equações de movimento. A qualidade do resultado depende do intervalo de tempo entre cada atualização das posições e forças e do integrador utilizado. Por exemplo, para o caso de uma partícula se movendo em uma dimensão, submetida a uma força  $F$ , as equações de movimento a serem resolvidas são:

$$\frac{dx}{dt} = v \quad (4.3)$$

$$\frac{dv}{dt} = a$$

Usando a forma discreta para a derivada segunda:

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_{t=t_j} = \frac{x_{j+1} + x_{j-1} - 2x_j}{(\Delta t)^2} \quad (4.4)$$

podemos escrever a solução numérica para o conjunto de equações (4.3) rearranjando os termos da equação (4.4), obtemos a posição futura,  $x_{j+1}$ , como função da aceleração e das posições presente,  $x_j$ , e passada,  $x_{j-1}$ :

$$x_{j+1} = a(\Delta t)^2 + 2x_j - x_{j-1} + O(\Delta t^4) \quad (4.5)$$

$$v_j = \frac{x_{j+1} - x_{j-1}}{2\Delta t} + O(\Delta t^2)$$

A velocidade não é necessária para calcular as novas posições, logo, podemos utilizar uma relação menos precisa para calculá-la. A aceleração é obtida através da força  $F$ ,  $a = F/m$ . O erro nesta integração é da ordem de  $\Delta t^4$ , ou seja, quanto menor o intervalo entre cada atualização, melhor a precisão do cálculo. Em compensação, um maior número de atualizações é necessário para atingir o tempo total de simulação. Logo, o intervalo entre atualizações deve ser escolhido de modo a obter uma boa precisão com um tempo de computação razoável.

O algoritmo apresentado, conhecido como algoritmo de Verlet, é um dos integradores mais simples. Existem integradores com maior precisão, mais complexos de serem implementados, que permitem um maior  $\Delta t$ , o que reduz o tempo total de computação.

## 4.4 Cálculo das Forças

Essa etapa do programa é a que mais consome tempo de computação. O potencial de interação entre as partículas depende da distância entre elas e também do tipo de átomos que estão envolvidos. A força sobre cada partícula é dada pela soma das forças de interação com



cada uma das outras.

#### 4.4.1 Potencial de Interação

A maior parte da Física do algoritmo de Dinâmica Molecular encontra-se no potencial de interação. Para uma amostra manter-se em estado sólido, é necessário que haja uma componente atrativa e, para que não haja superposição de partículas, deve haver um caroço repulsivo. O que diferencia entre as diversas ligações é a forma e os parâmetros deste potencial.

O potencial mais comum em Dinâmica Molecular é o potencial de Lennard-Jones [Figura 4.2] [59], que descreve a interação de duas partículas, dado por:

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.6)$$

onde  $\epsilon$  é o valor do mínimo de energia do potencial e  $\sigma$  é a distância de equilíbrio entre as partículas. Por exemplo, para o argônio, temos que  $\sigma = 3,4\text{\AA}$  e  $\epsilon/k_B = 120K$ .

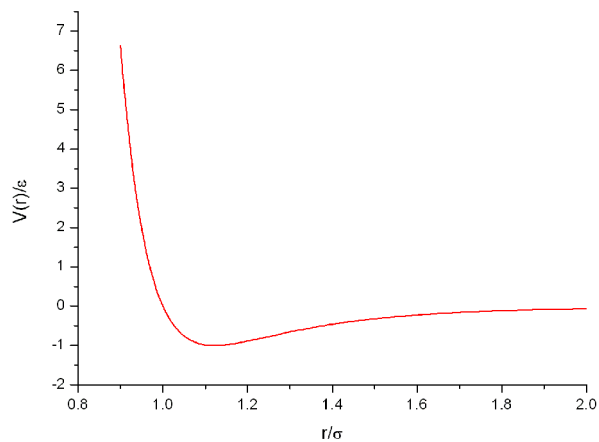


Figura 4.2: Potencial de Lennard-Jones

Para distâncias menores que  $1\sigma$ , a força é repulsiva, enquanto a partir de  $1\sigma$ , as partículas se atraem. Para esse potencial, é possível determinar um raio de corte tal que a interação entre partículas com uma distância maior que esse raio seja praticamente nula.

Outro potencial de interação de pares é o potencial ZBL (Equação 3.8), somente repulsivo, que pode ser usado para simular o freamento nuclear após uma dada irradiação.

#### 4.4.2 Cálculo das Distâncias

Como a posição das partículas é uma parte essencial do programa, é necessário implementar o cálculo das distâncias entre elas. Para um sistema com uma interação de pares entre todas as  $N$  partículas, temos que calcular a força entre  $\frac{N \cdot (N-1)}{2}$  pares. Existem alternativas para diminuir a quantidade de cálculos sem afetar a precisão do resultado final.

Com base no que acabamos de ver na seção anterior, não é necessário calcular a força para todos os pares possíveis, pois uma parte das interações pode ser desprezada. Um método é separar a amostra em pequenas células, com a aresta igual ao raio de corte [Figura 4.3]. Dessa forma, basta calcular as forças entre as partículas que pertencem à mesma célula e às células vizinhas.

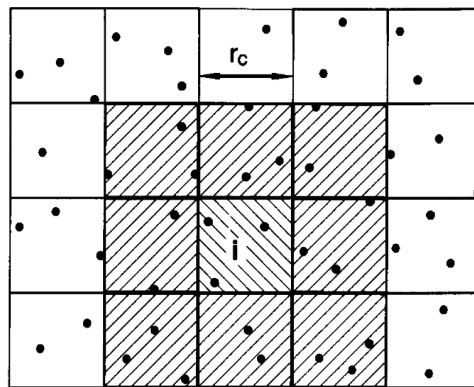


Figura 4.3: Divisão em células com aresta igual ao raio de corte. Para calcular a interação de um átomo na célula ( $i$ ), leva-se em conta somente as interações que ocorrem na mesma célula e nas células vizinhas. [60]

#### 4.4.3 Condições de Contorno Periódicas

Apesar do avanço de poder computacional, ainda não conseguimos simular  $10^{23}$  partículas interagentes. Como é comum quando queremos medir propriedades do *bulk* e não da superfície do material, precisamos de uma maneira de evitar que o tamanho limitado da amostra influa nos resultados. Para um cristal cúbico com mil átomos, próximo de 49% deles estão na superfície, mas no caso de um milhão de partículas, apenas 6% estão na superfície.

É possível simular a presença de infinitos átomos através da utilização de condições de contorno apropriadas. Considerando as  $N$  partículas como componentes de uma “supercélula

unitária”, podemos extrapolar o nosso sistema para um número infinito de sistemas idênticos lado a lado [Figura 4.4]. Com isso, para cada partícula que sai da nossa célula original por um dos lados, uma outra partícula entra pelo lado oposto.

Para o cálculo das forças entre as partículas, utiliza-se essas condições periódicas para encontrar a menor distância entre os átomos envolvidos. Ou seja, procura-se todas as partículas que estejam a uma distância menor que o raio de corte, mesmo que elas estejam em células diferentes. Deve-se tomar cuidado para que o tamanho da supercélula não permita a interação de uma partícula com a sua imagem, de modo a não introduzir ressonâncias e correlações não existentes na amostra real.

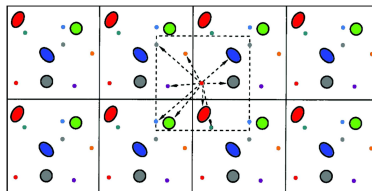


Figura 4.4: Condições de contorno periódicas. Cada cor diferente indica uma dada partícula e suas imagens. [60]

#### 4.4.4 Força de Interação

Se a distância entre as partículas é tal que a interação não possa ser desprezada, a força deve ser calculada. A força é obtida a partir do potencial de interação entre as partículas  $i$  e  $j$ :

$$F_{ij} = -\frac{dV(r)}{dr_{ij}} \quad (4.7)$$

A força total sobre uma dada partícula é a soma das forças de interação entre ela e as demais. As coordenadas cartesianas são normalmente utilizadas. Logo, os somatórios a serem realizados, para o caso bi-dimensional, são:

$$F_i^x = -\sum_j \left( \frac{x_{ij}}{r_{ij}} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial x_{ij}} \right) \quad (4.8)$$

$$F_i^y = -\sum_j \left( \frac{y_{ij}}{r_{ij}} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial y_{ij}} \right)$$

## 4.5 Cálculo das Novas Posições e Velocidades

Observando as expressões obtidas para a integração das equações newtonianas (Equações 4.5), percebemos que já é possível resolvê-las, pois já temos as posições anteriores para cada partícula, assim como a força que age sobre elas e o intervalo entre cada atualização. Podemos, então, obter as novas posições e velocidades para cada componente de nosso sistema.

Para a simulação de sistemas sob ação de um banho térmico a uma temperatura  $T_{banho}$ , podemos comparar a nova distribuição de velocidades com a distribuição associada a essa dada temperatura. A renormalização das velocidades pode ser necessária para que o banho térmico seja realmente efetivo:

$$v_x^{nova} = v_x \sqrt{\frac{T_{banho}}{T_{atual}}} \quad (4.9)$$

Outra maneira de simular o contato com um banho térmico é utilizando um termostato, como o de Andersen [60]. Nesse caso, definimos uma probabilidade de uma partícula qualquer do sistema interagir com o banho térmico em um dado intervalo de tempo. No caso de ocorrer a interação, a velocidade da partícula é substituída por uma nova, escolhida aleatoriamente em uma distribuição de velocidades associada com a temperatura  $T_{banho}$ .

## 4.6 Cálculo das Variáveis Dinâmicas Relevantes

A simulação gera, a cada intervalo de tempo, a posição e a velocidade para cada uma das partículas do sistema. Logo, as propriedades que podemos extrair são aquelas que dependem exclusivamente destas variáveis. Além da temperatura, já mencionada, outra propriedade de interesse que pode ser obtida é a distribuição radial,  $g(r)$ , que descreve a densidade média de partículas a uma distância  $r$  de qualquer partícula [Figura 4.5]. Existem métodos experimentais para medir  $g(r)$  em líquidos simples e métodos teóricos para estimar esta distribuição em materiais mais complexos, que podem servir de base para confirmar a veracidade da simulação.

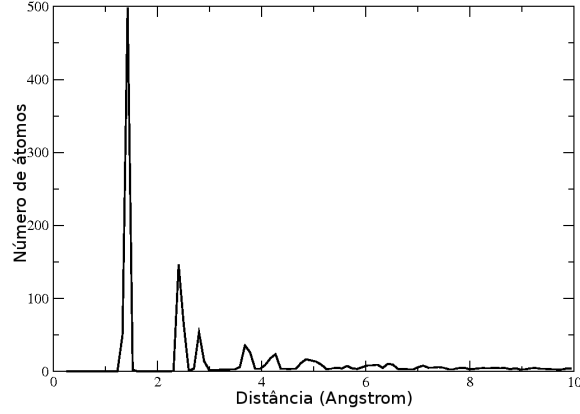


Figura 4.5: Distribuição radial  $g(r)$  para uma corda composta de nove nanotubos (10,10). O pico dominante mostra claramente a distância característica da ligação C-C.

Para um sistema com volume,  $V$ , energia e número de partículas constantes (ensemble microcanônico), com um potencial para pares de partículas, foi sugerida uma expressão para a pressão, baseada na equação de virial [61]:

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \quad (4.10)$$

onde  $\rho$  é a densidade do material,  $d$  é a dimensionalidade do sistema, e  $f(r_{ij})$  é a força entre as partículas  $i$  e  $j$  à distância  $r_{ij}$ .

Para algumas propriedades, é interessante acompanhar a sua evolução durante a simulação. Por exemplo, podemos acompanhar a liquefação de um material acompanhando a evolução de sua distribuição radial,  $g(r)$ . Para outras, uma única medida ao atingir o equilíbrio do sistema é suficiente. Nesses casos, para se evitar flutuações estatísticas, faz-se necessário continuar a simulação após o sistema atingir o equilíbrio, aumentando o tempo de medida.

## 5 Configuração da Simulação

O objetivo de nossa simulação é estudar e caracterizar os defeitos criados em nanotubos de carbono através da irradiação de um único íon de carbono com diferentes energias. Como foi dito no capítulo anterior, devemos preparar cuidadosamente a nossa “amostra” para que possamos extrair as informações que desejamos.

### 5.1 Configuração Inicial

Os nanotubos utilizados na simulação são do tipo *armchair* (10,10), com um raio de 6,78 Å. Estão dispostos em uma corda, composta por três camadas de nanotubos, com uma distância de 17 Å entre os seus centros [Figura 5.1]. Esse arranjo foi escolhido pois as distâncias envolvidas são bem estabelecidas na literatura. Uma simulação é utilizada para montar a estrutura do sistema e relaxá-la. A temperatura é de 300 K, dada pelo termostato de Andersen, explicado no capítulo anterior, que simula o contato com o banho térmico.

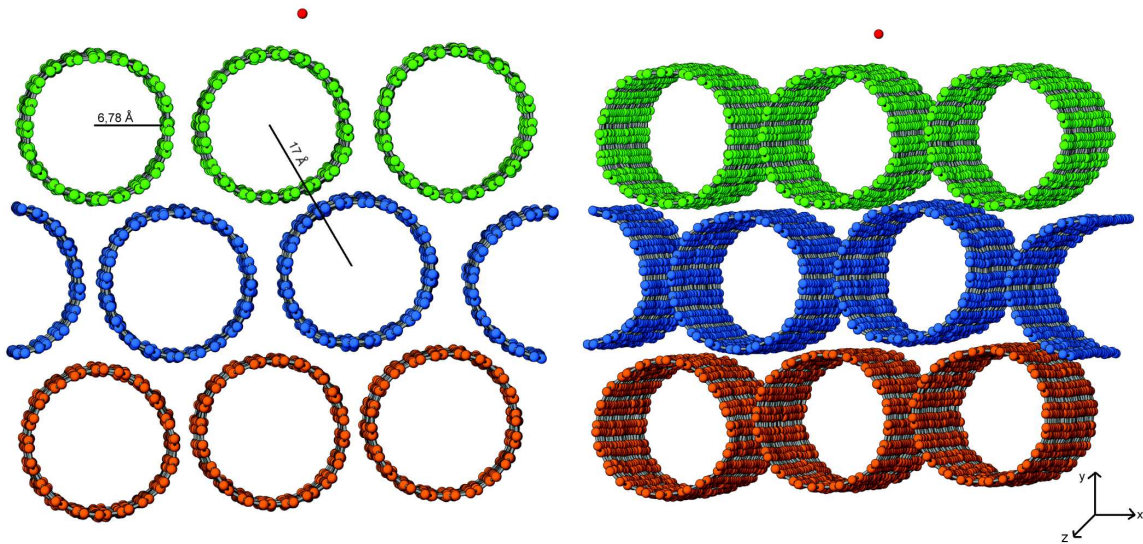


Figura 5.1: Configuração inicial do sistema: nove nanotubos distribuídos em três camadas e íon irradiado incidindo sobre a camada superior.

Para que seja possível realizar muitas simulações em um tempo razoável, devemos restringir o número de partículas de nossa amostra. Para evitar problemas devido ao tamanho limitado dos nanotubos, usamos condições periódicas nas direções  $z$  e  $x$ , direção axial do nanotubo e

perpendicular à irradiação, respectivamente. Deste modo, podemos compor cada nanotubo com apenas 1.000 átomos, tendo um sistema com um total de 9.000 átomos.

O vetor velocidade do íon define a direção  $y$ . Modificando a sua posição nas direções  $x$  e/ou  $z$ , o íon atinge um ponto diferente na corda de nanotubos. Ao invés de escolhermos posições aleatórias para o impacto, como tipicamente essa espécie de simulação é feita, varremos controladamente uma região representativa do espaço. A posição inicial do íon é alterada em cada simulação, com uma variação de  $0,2 \text{ \AA}$ , na direção  $x$  ou  $z$ . Não é necessário varrer toda a superfície da corda, pois podemos encontrar uma região menor que pode ser considerada como uma “célula unitária” para a irradiação [Figura 5.2]. Estudando esta região, podemos extrapolar para o restante da corda de nanotubos.

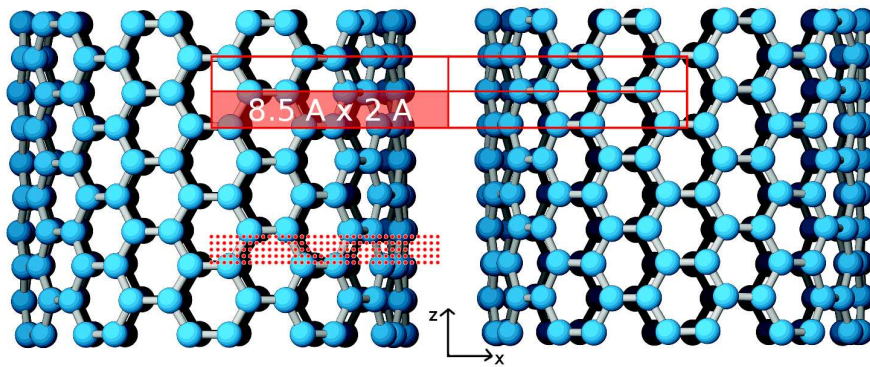


Figura 5.2: Esquema ilustrando o método de irradiação. Não é necessário irradiar toda a região entre os nanotubos (retângulo vermelho maior), pois podemos estudar apenas a subregião destacada. Por simetria, as outras subregiões podem ser obtidas. Varremos a área desejada modificando o ponto de impacto do íon (pontos vermelhos) para cada simulação, com um intervalo de  $0,2 \text{ \AA}$ .

Pelas distâncias características de uma corda composta de nanotubos  $(10,10)$ , temos um total de 460 pontos, espaçados em  $0,2 \text{ \AA}$ , que servirão de pontos de impacto para o íon irradiado. Temos 46 posições na direção  $x$  e 10 posições na direção  $z$ , totalizando 460 irradiações para cada energia estudada, um número bem maior do que é feito na grande maioria dos estudos da literatura, citados anteriormente, onde um certo número de pontos de impacto, da ordem de 50, são escolhidos aleatoriamente. Obtemos, deste modo, uma estatística mais confiável sobre os defeitos gerados. Considerando que temos quatro diferentes energias, de 50, 100, 150 e 200

eV, totaliza-se 1840 irradiações.

Adotamos a atualização das posições e velocidades a cada 1 fs ( $\Delta t$ , na integração das equações de movimento) até um tempo total de 700 fs. Para a grande maioria dos casos, esse tempo é suficiente para que todos os defeitos se estabilizem e o sistema entre em equilíbrio. Nos demais casos, o tempo total é aumentado para que o estado de equilíbrio seja atingido.

## 5.2 Integração das Equações de Movimento

Utilizamos um método equivalente ao algoritmo de Verlet para a simulação. A solução numérica implementada, conhecida como algoritmo de Velocity-Verlet [62], é dada por:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t) \Delta t + \frac{1}{2m} f(t) \Delta t^2 \quad (5.1)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2m} \{f(t + \Delta t) + f(t)\} \Delta t$$

Diferentemente do algoritmo de Verlet (Equação 4.5), temos agora uma solução para as velocidades com a mesma precisão da solução para as posições, embora a trajetória de cada partícula gerada nos dois algoritmos seja idêntica.

Cabe enfatizar que a nossa simulação é para 300 K e, como mencionamos anteriormente, usamos para o controle da temperatura o termostato de Andersen, descrito anteriormente. A única partícula não submetida ao termostato é o íon irradiado. Isto é feito para evitar que a energia do íon seja dissipada pelo banho térmico antes de ser transferida ao sistema.

## 5.3 Potencial de Interação

Utilizamos o potencial de Tersoff [63] para descrever a interação covalente dos átomos de carbono. Este potencial foi originalmente desenvolvido para o silício, mas, com uma simples reparametrização, foi adaptado para o carbono. Este é um potencial de três corpos, bastante utilizado na literatura. Os parâmetros necessários para a simulação da interação das ligações



C-C, Si-C, Ge-Ge, Si-Si, entre outras, já são conhecidos. O potencial de Tersoff é dado por:

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (5.2)$$

$$f_R(r_{ij}) = A \exp(-\lambda r_{ij}); \quad f_A(r_{ij}) = -B \exp(-\mu r_{ij});$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos [\pi(r_{ij} - R)/(S - R)], & R < r_{ij} < S \\ 0, & r_{ij} > S \end{cases}$$

$$b_{ij} = (1 + \beta_i^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}}; \quad \zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C g(\theta_{ijk}); \quad g(\theta_{ijk}) = 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos\theta_{ijk})^2]$$

Os índices  $i$ ,  $j$  e  $k$  representam átomos do sistema,  $r_{ij}$  é o comprimento da ligação entre  $i$  e  $j$ , e  $\theta_{ijk}$  é o ângulo entre as ligações  $ij$  e  $ik$ . Como a interação entre os átomos  $i$  e  $j$  depende do número de vizinhos e suas posições, a hibridização e sua direcionalidade estão incluídas no potencial.

Para a nossa simulação, os parâmetros que reproduzem a ligação C-C são:

A (eV)	1,3936x10 <sup>3</sup>
B (eV)	3,467x10 <sup>2</sup>
$\lambda$ (Å <sup>-1</sup> )	3,4879
$\mu$ (Å <sup>-1</sup> )	2,2119
$\beta$	1,5724x10 <sup>-7</sup>
n	7,2751x10 <sup>-1</sup>
c	3,8049x10 <sup>4</sup>
d	4,384
h	-5,7058x10 <sup>-1</sup>
R (Å)	1,8
S (Å)	2,1

Tabela 5.1: Parâmetros do potencial de Tersoff para a simulação de C.

O potencial de Tersoff e a maior parte dos potenciais citados na literatura não descrevem

adequadamente as interações para pequenas distâncias. Para distâncias entre os átomos menores que  $0,2 \text{ \AA}$ , utilizamos o potencial repulsivo ZBL descrito anteriormente (Equação 3.8). Para que não surjam efeitos não-físicos devido à transição entre esses dois potenciais, um terceiro potencial, uma soma de duas funções exponenciais, é usado para que não haja descontinuidades no potencial e na força de interação [Figura 5.3].

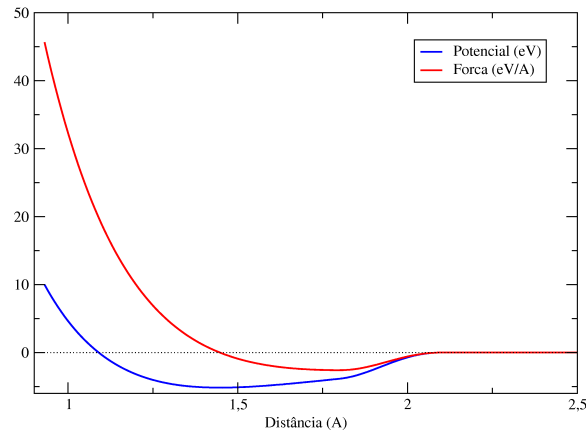


Figura 5.3: Forma do potencial de interação de Tersoff (*azul*) e da força correspondente sobre a partícula (*vermelho*).

## 5.4 Cálculo das Distâncias

Como o potencial de Tersoff tem como parâmetro essencial o raio de corte, podemos utilizar essa informação para diminuir a quantidade de cálculos necessários. Definimos uma nova distância,  $r_{pele}$ , um pouco maior que o raio de corte do potencial [Figura 5.4]. Para cada partícula do sistema, identificamos todos os vizinhos que estejam a uma distância menor que  $r_{pele}$ . Este passo não é realizado a cada atualização de posição e velocidade, mas a cada  $\Delta t_{pele}$ , definido de tal maneira que nenhuma partícula do sistema percorra uma distância maior que  $r_{pele} - r_{corte}$  a cada  $\Delta t_{pele}$ . Ou seja, nenhuma nova partícula se torna vizinha de um dado átomo em  $\Delta t_{pele}$ . A partir desta lista de vizinhos, são calculadas as forças que envolvem átomos mais próximos que o raio de corte.

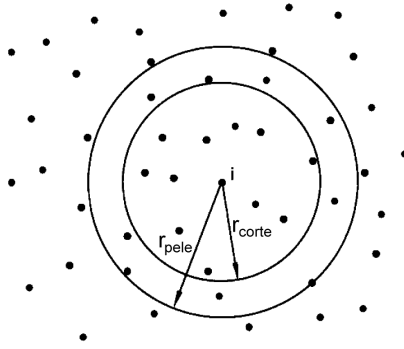


Figura 5.4: Raio de corte e raio de pele

## 5.5 Cálculo das Variáveis Dinâmicas Relevantes

Para o estudo da criação de defeitos por irradiação em nanotubos, somente é necessário acompanhar as posições dos átomos até o ponto em que o sistema atinge o equilíbrio. As temperaturas inicial e final também são calculadas. A monitoração da energia potencial e cinética do sistema é importante para certificar que não ocorreram transformações drásticas ou efeitos imprevistos em nossa amostra [Figura 5.5].

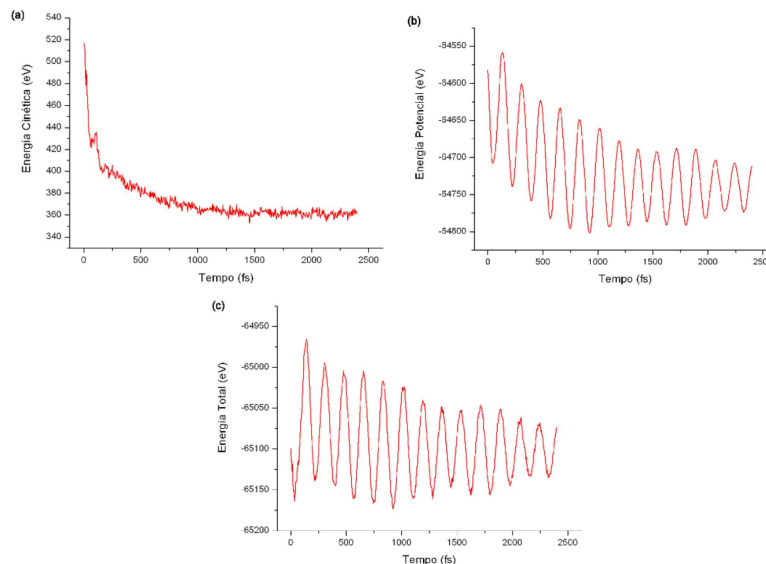


Figura 5.5: Monitoração das energias cinética (a), potencial (b) e total (c) do sistema composto pelos nanotubos e íon irradiado. A energia cinética do projétil é dissipada pelo contato com o banho térmico. As energias potencial e total oscilam, mas a variação é menor do que 0,01%. Esta oscilação está relacionada com os arredondamentos devido à nossa precisão não ser infinita.

São gerados pela simulação um arquivo que contém a posição de todas as partículas a cada

intervalo de tempo e outro que contém apenas as posições finais. Do primeiro, é possível utilizar o software *VMD* [64] para visualizar a evolução temporal do sistema, observando a cascata de colisões criada pelo íon irradiado. Podemos também observar a onda de choque causada pelo impacto do átomo de carbono sobre os nanotubos. Deste modo, foi possível determinar o tempo necessário para que a simulação atingisse o estado de equilíbrio. Em alguns trabalhos sobre irradiação de sucessivos íons sobre a mesma amostra [65], utiliza-se um intervalo de tempo entre cada impacto de modo a atingir o estado de equilíbrio antes da próxima incidência do íon subsequente. Do segundo arquivo, obtemos a caracterização de cada tipo de defeito utilizando o software *Atoms* [66], que permite a obtenção das ilustrações do próximo capítulo.

## 6 Resultados e Análise das Simulações

Nosso caso de interesse é identificar e catalogar a presença de átomos de carbono em posições fora da estrutura inicial do sistema, isto é, partículas no espaço entre os nanotubos ou no seu interior, que denominaremos defeitos e cujas descrições fazemos abaixo. A colisão do íon pode criar ligações entre os nanotubos ou não. Ressaltamos que os resultados obtidos são consequência da irradiação de um único íon de carbono.

### 6.1 Formação de Defeitos

Foram identificados 8 padrões de defeitos que ocorrem com maior frequência, cerca de 95% do total criado em qualquer das energias estudadas. Estes defeitos não são excludentes, podendo ocorrer diversos defeitos em uma única irradiação.

O caso mais comum é a adsorção interna simples, onde um átomo fica preso dentro do nanotubo e liga-se com um átomo da superfície interna [Figura 6.1]. Consideramos que uma ligação é formada quando a distância de equilíbrio entre dois átomos é menor do que  $1,7 \text{ \AA}$ . Esse defeito foi criado em 48% das irradiações com energia de 50 eV, 44% para 100 eV, 52% para 150 eV e 61% para 200 eV. A probabilidade foi calculada contando o número de irradiações em que o defeito foi criado dividido pelo número total de simulações, 460. Outro padrão comum é a adsorção externa simples [Figura 6.4], onde um átomo liga-se a um átomo da superfície externa de um nanotubo. Neste caso, não é criada uma ligação entre os nanotubos. Em diversos casos, mais de um padrão de defeito foi encontrado, sendo contados separadamente.

Quando dois átomos são adsorvidos em uma região próxima, diferentes padrões podem ser criados. Se ambos ligam-se ao nanotubo, eles formam a metade de um hexágono com os átomos da estrutura. Essa configuração é chamada de defeito “em n” [Figuras 6.3 e 6.6], devido à semelhança com a letra *n*. Se apenas um dos átomos liga-se ao nanotubo, enquanto o outro fica pendurado e ligado com o primeiro, então temos o chamado defeito “em L” [Figuras 6.2 e 6.5]. Também foi encontrada um padrão com três átomos, denominado adsorção triangular [Figuras 6.7 e 6.8], onde dois se encontram ligados à estrutura e o terceiro está ligado a eles.

Todas essas configurações podem ser encontradas interna e externamente ao nanotubo. Outros tipos de defeitos também foram encontrados, mas têm uma probabilidade de criação menor do que 5%.

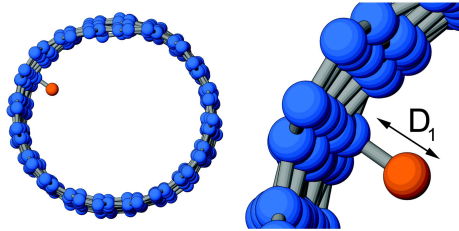


Figura 6.1: Adsorção Interna Simples

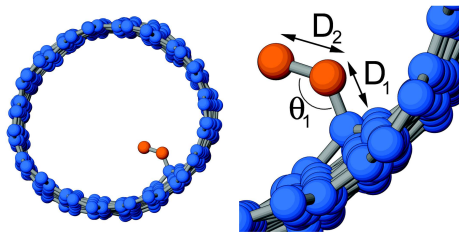


Figura 6.2: Adsorção Interna "em L"

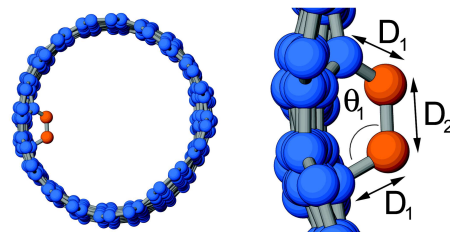


Figura 6.3: Adsorção Interna "em n"

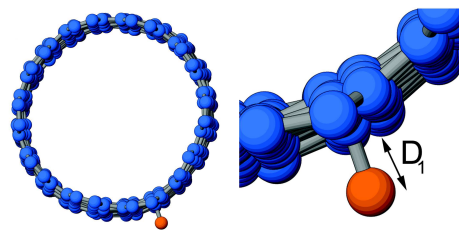


Figura 6.4: Adsorção Externa Simples

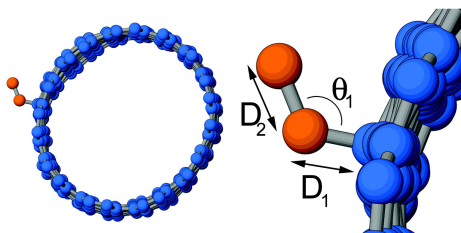


Figura 6.5: Adsorção Externa “em L”

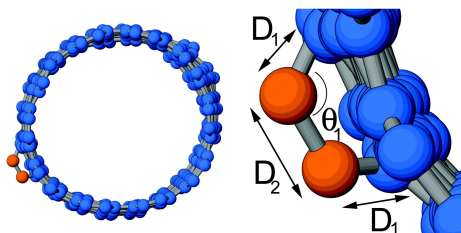


Figura 6.6: Adsorção Externa “em n”

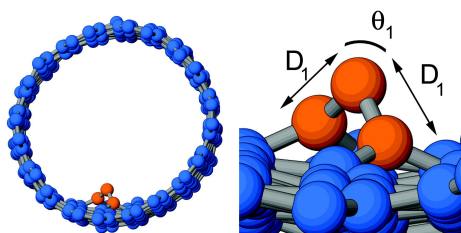


Figura 6.7: Adsorção Interna Triangular

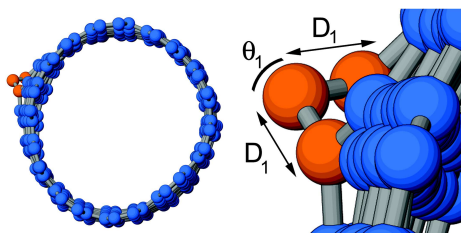


Figura 6.8: Adsorção Externa Triangular

A tabela a seguir resume a caracterização para cada configuração mostrada anteriormente, fornecendo a distância das ligações e os ângulos envolvidos.

	$D_1(\text{Å})$	$D_2(\text{Å})$	$\Theta(^{\circ})$
Adsorção Interna Simples	$1,46 \pm 0,06$	—	—
Adsorção Externa Simples	$1,43 \pm 0,04$	—	—
Adsorção Interna “em L”	$1,45 \pm 0,07$	$1,46 \pm 0,06$	$124,3 \pm 3,8$
Adsorção Externa “em L”	$1,42 \pm 0,01$	$1,43 \pm 0,03$	$123,4 \pm 3,6$
Adsorção Interna “em n”	$1,46 \pm 0,06$	$1,47 \pm 0,06$	$121,3 \pm 7,6$
Adsorção Externa “em n”	$1,43 \pm 0,05$	$1,41 \pm 0,04$	$122,4 \pm 2,9$
Adsorção Interna Triangular	$1,38 \pm 0,05$	—	$109,9 \pm 6,9$
Adsorção Externa Triangular	$1,37 \pm 0,04$	—	$114,9 \pm 6,2$

Tabela 6.1: Distâncias e ângulos de caracterização dos defeitos

A probabilidade de criação [Figura 6.9] para as adsorções simples, tanto interna como externa, tende a crescer com o aumento da energia do projétil irradiado. Este fato indica que, para uma dada energia maior do que a simulada, pode ocorrer a produção de um número tão grande de defeitos que leve à quebra da estrutura dos nanotubos, ou seja, que leve à amorfização. Como a probabilidade dos demais defeitos se mantém constante ou diminui, podemos supor que, para energias superiores às estudadas aqui, seja suficiente apenas considerar as adsorções simples como fundamentais na descrição de irradiação.

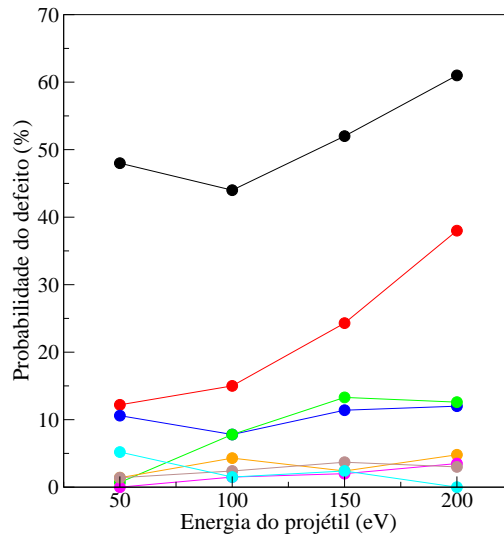


Figura 6.9: Probabilidade de ocorrência de cada defeito (número de simulações nas quais o defeito foi criado dividido pelo número total de simulações, 460): Adsorção simples interna (*preto*), adsorção simples externa (*vermelho*), adsorção interna triangular (*azul escuro*), adsorção triangular externa (*verde*), adsorção interna “em n” (*rosa*), adsorção externa “em n” (*laranja*), adsorção interna “em L” (*azul claro*), adsorção externa “em L” (*marrom*). As linhas são apenas para facilitar a visualização.



Também é interessante notar que a probabilidade de ocorrer adsorções internas simples é maior em 50 eV do que para 100 eV. Isso ocorre porque, para a energia menor, o íon tem energia suficiente para entrar no nanotubo, mas não para sair, ficando preso no seu interior. Para 100 eV, uma pequena parte dos íons consegue atravessar completamente o nanotubo. Outro ponto a ressaltar é o acentuado crescimento da probabilidade de ocorrer adsorções externas simples. Como se tratam de átomos presos entre nanotubos vizinhos, seria, a princípio, possível forçá-los a se ligar com mais de um nanotubo através de um tratamento térmico adequado.

## 6.2 Formação de Ligações

Para que ocorra uma conexão entre os nanotubos, os átomos que os compõem devem mudar sua hibridização de  $sp^2$  para  $sp$  ou  $sp^3$ , para que uma ligação forte seja possível. Como mencionado anteriormente, espera-se que o surgimento da ligação propicie um aumento na força mecânica da corda de nanotubos. Do mesmo modo que ocorre com os defeitos, diversas ligações podem ocorrer em uma única irradiação.

O caso mais comum é o posicionamento de um átomo entre dois nanotubos vizinhos, ligando-se a ambos [Figura 6.11]. Essa configuração alcança uma probabilidade de 57% de ocorrência para uma energia de irradiação de 200 eV.

As colisões geradas pela irradiação podem induzir a criação de ondas nos nanotubos, fazendo que regiões de nanotubos vizinhos se aproximem e alguns átomos consigam formar ligações diretas [Figura 6.10]. A amplitude destas ondas não é suficiente para que os nanotubos se encostem, mas, como ligações são criadas, pode resultar em distâncias entre as superfícies dos nanotubos menores que 1,7 Å.

O terceiro caso mais provável é o surgimento de uma ligação triangular [Figura 6.13]. Neste caso, um átomo, que se encontra entre dois nanotubos vizinhos, está ligado a um átomo do primeiro e a dois átomos do segundo. A diferença com o primeiro caso citado é o número de ligações existentes, sendo três nesta configuração.

Outros três padrões caracterizados foram as ligações com 2 átomos entre os nanotubos [Figura 6.12], ligações “em h” [Figura 6.14] e ligações “em H” [Figura 6.15]. Entretanto, mesmo

com a energia mais alta, esses casos ficaram abaixo de 6% de probabilidade.

A seguir, temos as posições atômicas dos padrões de ligações mais prováveis de serem criados pela irradiação em nanotubos.

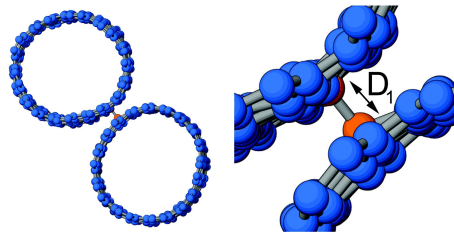


Figura 6.10: Ligação direta

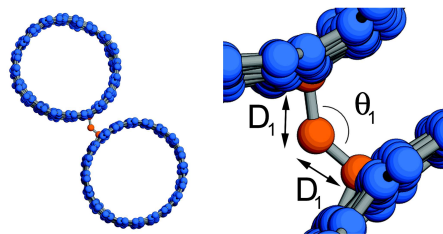


Figura 6.11: Ligação com 1 átomo

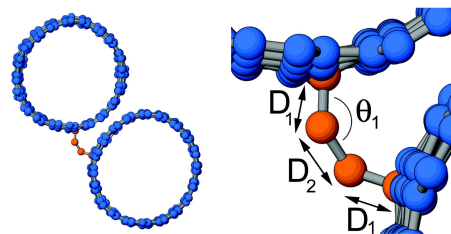


Figura 6.12: Ligação com 2 átomos

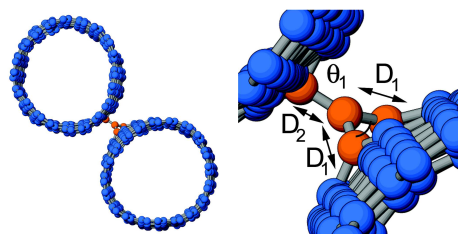


Figura 6.13: Ligação triangular

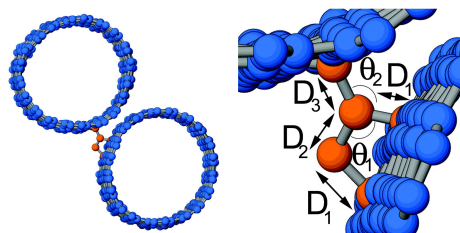


Figura 6.14: Ligação “em h”

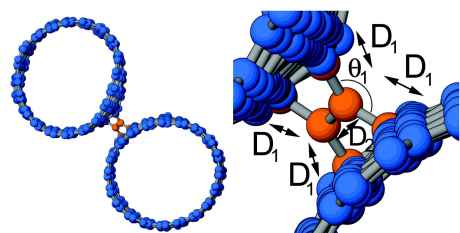


Figura 6.15: Ligação “em H”

A tabela a seguir resume a caracterização para cada configuração mostrada anteriormente, fornecendo a distância das ligações e os ângulos envolvidos.

	$D_1(\text{Å})$	$D_2(\text{Å})$	$D_3(\text{Å})$	$\Theta_1(^{\circ})$	$\Theta_2(^{\circ})$
Ligação direta	$1,44 \pm 0,04$	—	—	—	—
Ligação com 1 átomo	$1,46 \pm 0,05$	—	—	$127,9 \pm 5,0$	—
Ligação com 2 átomos	$1,45 \pm 0,05$	$1,48 \pm 0,03$	—	$124,7 \pm 3,2$	—
Ligação triangular	$1,39 \pm 0,06$	$1,44 \pm 0,04$	—	$110,7 \pm 5,3$	—
Ligação “em h”	$1,43 \pm 0,05$	$1,42 \pm 0,05$	$1,46 \pm 0,05$	$115,5 \pm 6,6$	$119,5 \pm 5,4$
Ligação “em H”	$1,45 \pm 0,05$	$1,42 \pm 0,04$	—	$120,7 \pm 4,7$	—

Tabela 6.2: Distâncias e ângulos de caracterização das ligações

A probabilidade de criação de cada ligação [Figura 6.16] tende a crescer com o aumento da energia do projétil irradiado, mas parece haver um indício de saturação. Talvez essa aparente saturação esteja ocorrendo devido ao tamanho limitado da simulação usada em nosso sistema, pois são encontrados átomos saindo através da amostra, como veremos mais adiante. Como foi mencionado anteriormente, talvez seja possível induzir as adsorções externas a se tornarem ligações.

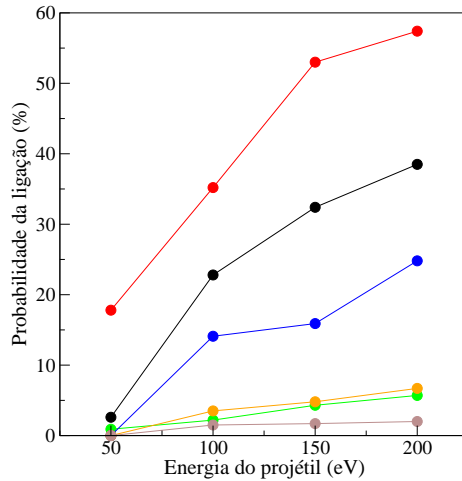


Figura 6.16: Probabilidade de ocorrência de cada ligação (número de simulações nas quais a ligação foi criada dividido pelo número total de simulações, 460): Ligação direta (*preto*), ligação com um átomo (*vermelho*), ligação com dois átomos (*verde*), ligação triangular (*azul*), ligação “em h” (*laranja*), ligação “em H” (*marrom*)

Também foi possível determinar a quantidade de ligações criadas entre as diferentes camadas da corda de nanotubos [Figura 6.17]. O aumento da energia do íon irradiado favorece a criação de mais ligações entre todas as camadas, permitindo que mais conexões sejam formadas na região mais interna da corda.

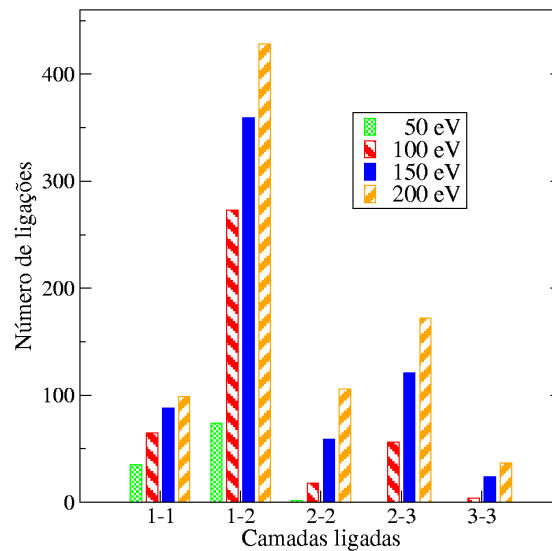


Figura 6.17: Número de ligações criadas entre as camadas, onde 1-1 se refere a ligações entre nanotubos da primeira camada, 1-2 a ligações entre nanotubos da primeira e da segunda camada, e assim por diante.

Percebe-se que a ligação entre nanotubos da mesma camada é menos freqüente do que entre

diferentes camadas. Quando o íon é irradiado sobre a corda de nanotubos, ele pode passar entre os nanotubos da camada mais externa, atingindo diretamente a segunda camada. Com a colisão, o íon pode ser desviado lateralmente, propiciando a ligação entre a primeira camada e a segunda. Do mesmo modo, o íon pode atravessar um nanotubo mais externo e passar entre nanotubos da segunda camada, atingindo diretamente a terceira. Com a colisão, o íon pode ser desviado lateralmente, propiciando a ligação entre a segunda camada e a terceira. Este comportamento é muito conveniente, pois para criar fibras de nanotubos mais fortes é vantajoso formar ligações entre as diferentes camadas.

O número de ligações decresce nas camadas mais internas da corda. Com as energias utilizadas em nossa simulação, quase não há ocorrência de ligações entre os nanotubos da terceira camada. Para verificar se não seriam produzidos mais defeitos ou ligações se tivéssemos mais camadas, computamos o número de partículas que atravessam nosso sistema.

Para o caso de 50 eV, nenhum evento desse tipo ocorreu. Para 100, 150 e 200 eV, somente 0,2, 0,9 e 5,7%, respectivamente, das simulações resultaram em partículas transmitidas. Para as duas energias mais altas, algumas dessas partículas tinham uma energia considerável, próxima de 50 eV. Esta energia seria suficiente para causar defeitos se existissem camadas mais profundas, como vimos nas simulações de irradiação com esta energia. Projetando um crescimento exponencial, que parece ser o caso, teríamos quase 40% de irradiações com transmissão de partículas para o caso de 250 eV. Se fôssemos simular este caso, teríamos que adicionar, no mínimo, mais duas camadas de nanotubos, ou seja, aumentar em 6.000 átomos a nossa amostra, o que necessitaria de um poder de cálculo fora de nosso atual alcance de computação. No entanto, também estaríamos aumentando o número de defeitos nas primeiras camadas e, eventualmente, amorfizando-as.

O retroespalhamento de partículas na direção da irradiação também foi observada, atingindo 3,3, 5,6, 6,7 e 11,3% para 50, 100, 150 e 200 eV.

## 7 Conclusões

Neste trabalho, realizamos simulações de dinâmica molecular de um átomo de carbono com baixa energia sendo atirado contra uma corda de nanotubos de carbono com três camadas. Observamos a formação de diversos tipos de defeitos, incluindo ligações entre os nanotubos, que devem aumentar a força mecânica da corda. Essa desejada melhoria já foi observada experimentalmente, embora as técnicas de análise não sejam capazes de dizer onde e quais defeitos são formados.

Nossas simulações nos permitem obter a geometria destes defeitos, o que pode ser usado como ponto de partida para simulações de primeiros princípios. Esses cálculos vêm sendo aprimorados nos últimos anos, produzindo resultados cada vez mais precisos sobre a estrutura eletrônica, as ligações químicas e outras propriedades dos nanotubos. No entanto, a maioria desses estudos supõem uma posição arbitrária para os átomos envolvidos em defeitos ou ligações entre nanotubos vizinhos. Deste modo, nosso trabalho possibilita a realização de cálculos de primeiros princípios mais reais, pois removemos a arbitrariedade das condições iniciais.

Nesse sentido, foi observado que o defeito mais comum é a adsorção simples, que pode ocorrer tanto interna como externamente ao tubo. Para energias maiores do que as estudadas neste trabalho, supomos que seja suficiente considerar apenas esses padrões de defeitos para uma descrição adequada da irradiação. Ligações também são bastante comuns, sendo que o padrão que mais ocorre é aquele onde um átomo está situado entre dois nanotubos vizinhos e liga-se a ambos. A mudança da interação de van Der Waals para a ligação covalente entre os tubos é a responsável pelo aumento da força mecânica da corda de nanotubos.

Projéteis mais energéticos tendem a aumentar o número de defeitos e ligações, além de produzi-los numa região mais profunda da corda. Entretanto, parece haver uma energia de saturação para a criação de novas ligações embora os defeitos continuem a ser gerados. Portanto, se o objetivo é aumentar a força mecânica de uma corda, a energia de irradiação deve ser escolhida de modo a maximizar a razão entre o número de ligações criadas e o número de defeitos.

Observamos, também, que as ligações têm uma maior probabilidade de ocorrerem na dire-

ção perpendicular à superfície da corda, isto é, entre nanotubos de camadas distintas, do que entre nanotubos na mesma profundidade. Esta é uma propriedade interessante, pois supondo uma corda de nanotubos, é de maior interesse a ocorrência de ligações radiais, ou seja, entre nanotubos de camadas de diferentes profundidades. Se forem criadas apenas ligações tangenciais, entre nanotubos da mesma camada, haveria a possibilidade de uma camada inteira escorregar sobre as demais, o que diminuiria a força mecânica da corda.

Nossa simulação, ao varrer uma dada região do espaço, considera casos onde o ângulo de incidência do íon em relação à superfície do nanotubo varia entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ . Entretanto, nosso estudo é limitado pois o ângulo de incidência do íon em relação ao eixo do nanotubo é sempre  $90^\circ$ .

Tratamentos térmicos posteriores talvez possibilitem um aumento no número de ligações entre os nanotubos, pois a energia térmica fornecida pode ser suficiente para transformar as adsorções externas em novas ligações.

A influência do tipo de ligação e do número de ocorrência de cada uma no comportamento de uma corda de nanotubos será alvo de estudos posteriores de nosso grupo.

## Referências

- [1] POWELL, C. F.; OXLEY, J. H.; BLOCHER Jr., J. M. *Vapor Deposition*, John Wiley and Sons (1966).
- [2] OBERLIN, A.; ENDO, M.; e KOYAMA, T. High resolution electron microscope observation of graphitized carbon fibers, *Carbon*, 14, 133 (1976).
- [3] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C-60 - Buckminsterfullerene, *Nature*, 318, 162 (1985).
- [4] DRESSELHAUS, M. S; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. Em *University of Pennsylvania Workshop* (1991).
- [5] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56 (1991).
- [6] EBBESEN, T.W.; HIURA, H.; FUJITA, J.; OCHIAI, Y.; MATSUI, S.; TANIGAKI, K. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 209, 83 (1993).
- [7] THESS, A.; LEE, R.; NIKOLAEV, P.; DAI, H.; PETIT, P.; ROBERT, J.; XU, C.; LEE, Y. H.; KIM, S. G.; RINZLER, A. G.; COLBERT, D. T.; SCUSERIA, G. E.; TOMÁNEK, D.; FISCHER, J. E.; SMALLEY, R. E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science*, 273, 483 (1996).
- [8] LAMBIN, P.; LUCAS, A. A. Quantitative theory of diffraction by carbon nanotubes. *Physical Review B*, 56, 3571 (1997).
- [9] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press (1998).
- [10] DEKKER, C.; TANS, S. J.; DEVORET, M. H.; GEERLINGS, L. J.; GROENEVELD, R. J. A.; VENEMA, L. C.; WILDÖER, J. W. G.; VERSCHUEREN, A. R. M.; BEZRYADIN, A.; THESS, A.; DAI, H.; SMALLEY; R. A. Em *Proc. of the Int. Winter School on Eletronic Properties of Novel Materials: Molecular Nanostructures*, Springer-Verlag (1997).



- [11] LIN, N.; DING, J.; YANG, S.; CUE, N. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of a carbon nanotube, *Carbon*, 34, 1296 (1996).
- [12] MORISHITA, K.; TAKARADA, T. Scanning electron microscope observation of the purification behaviour of carbon nanotubes, *Journal of Materials Science*, 34, 1169 (1999).
- [13] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363, 603 (1993).
- [14] ENDO, M.; TAKEUCHI, K.; IGARASHI, S.; KOBORI, K.; SHIRAISHI, M.; KROTO, H. W. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54, 1841 (1993).
- [15] RATY, J.-Y.; GYGI, F.; GALLI, G. Growth of Carbon Nanotubes on Metal Nanoparticles: A microscopic mechanism from ab initio molecular dynamics simulations, *Physical Review Letters*, 95, 096103 (2005).
- [16] DAI, H. Nanotube growth and characterization, *Topics in Applied Physics*, 80, 29 (2001).
- [17] EBBESEN, T. W. Em *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, CRC Press (1997).
- [18] DRESSELHAUS, M. S.; JISHI, R. A.; DRESSELHAUS, G.; INOMATA, D.; NAKAO, K.; SAITO, R. Group theoretical concepts for carbon nanotubes, *Molecular Materials*, 4, 27 (1994).
- [19] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Electronic structure of double-layer graphene tubules, *Journal of Applied Physics*, 73, 494 (1993).
- [20] YAKOBSON, I.; BRABEC, C. J.; BERNHOLC, J. Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response, *Physical Review Letters*, 76, 2511 (1996).
- [21] FALVO, M. R.; CLARY, G. J.; TAYLOR II, R. M.; CHI, V.; BROOKS Jr., F. P.; WASHBURN, S.; SUPERFINE, R. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, *Nature*, 389, 582 (1997).

- [22] GADAGKAR, V.; MAITI, P. K.; LANSAC, Y.; JAGOTA, A.; SOOD, A.K. Collapse of double-walled carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure, *Physical Review B*, 73, 085402 (2006).
- [23] RUOFF, R. S.; LORENTS, D. C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes, *Carbon*, 33, 925 (1995).
- [24] SALONEN, E.; KRASHENINNIKOV, A. V.; NORDLUND, K. Ion-irradiation-induced defects in bundles of carbon nanotubes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 193, 603 (2002).
- [25] ROBERTSON, D. H.; BRENNER, D. W.; MINTMIRE, J. W. Energetics of nanoscale graphitic tubules, *Physical Review B*, 45, 12592 (1992).
- [26] <http://www.nantero.com/>
- [27] <http://www.rpi.edu/>
- [28] LEE, S. M.; PARK, K. S.; CHOI, Y. C.; PARK, Y. S.; BOK, J. M.; BAE, D. J.; NAHM, K. S.; CHOI, Y. G.; YU, S. C.; KIM, N. G.; FRAUENHEIM, T.; LEE, Y. H. Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes, *Synthetic Metals*, 113, 209 (2000).
- [29] GAO, B.; BOWER, C.; LORENTZEN, J. D.; FLEMING, L.; KLEINHAMMES, A.; TANG, X. P.; MCNEIL, L. E.; WU, Y.; ZHOU, O. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 327, 69 (2000).
- [30] AN, K. H.; KIM, W. S.; PARK, Y. S.; CHOI, Y. C.; LEE, S. M.; CHUNG, D. C.; BAE, D. J.; LIM, S. C.; LEE, Y. H. Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes, *Advanced Materials*, 13, 497 (2001).
- [31] KRASHENINNIKOV, A.V.; NORDLUND, K. Channeling of heavy ions through multi-walled carbon nanotubes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 228, 21 (2005).

- [32] MOURA, C.S., AMARAL, L. Channeling on carbon nanotubes: A molecular dynamics approach, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 13515 (2005).
- [33] ZIEGLER, F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. Pergamon Press (1985).
- [34] BETHE, H. Molière's theory of multiple scattering. *Physical Review*, 89, 1256 (1953).
- [35] KREUSSLER, S.; VARELAS, C.; BRANDT, W. Target dependence of effective projectile charge in stopping powers, *Physical Review B*, 23, 82 (1981).
- [36] BRANDT, W.; KITAGAWA, M. Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter, *Physical Review B*, 25, 5631 (1982).
- [37] FIRSOV, O. B. A qualitative interpretation of the mean electron excitation energy in atomic collisions, *Soviet Physics JETP*, 9, 1076 (1959).
- [38] BAPTISTA, D. L. Novas fases amorfas de carbono produzidas por irradiação iônica de filmes de C<sub>60</sub>, a-C e a-C:H, *Tese de Doutorado*, UFRGS.(2003)
- [39] ZHU, Y.; YI, T.; ZHENG, B.; CAO, L. The interaction of C<sub>60</sub> fullerene and carbon nanotube with Ar ion beam, *Applied Surface Science*, 137, 83 (1999).
- [40] NI, B.; ANDREWS, R.; JACQUES, D.; QIAN, D.; WIJESUNDARA, M. B. J.; CHOI, Y.; HANLEY, L.; SINNOTT, S. B. A combined computational and experimental study of ion-beam modification of carbon nanotube bundles, *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 12719 (2001).
- [41] SMITH, B. W.; LUZZI, D. E. Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes, *Journal of Applied Physics*, 90, 3509 (2001).
- [42] BASIUK, V. A.; KOBAYASHI, K.; KANEKO, T.; NEGISHI, Y.; BASIUK, E. V., SANIGER-BLESA, J.-M. Irradiation of single-walled carbon nanotubes with high-energy protons, *Nano Letters*, 2, 789 (2002).

- [43] TERRONES, M.; BANHART, F.; GROBERT, N.; CHARLIER, J.-C.; TERRONES, H.; AJAYAN, P. M. Molecular junctions by joining single-walled carbon nanotubes, *Physical Review Letters*, 89, 075505 (2002).
- [44] WANG, Z.; YU, L.; ZHANG, W.; DING, Y.; LI, Y.; HAN, J.; ZHU, Z.; XU, H.; HE, G.; CHEN, Y.; HU, G. Amorphous molecular junctions produced by ion irradiation on carbon nanotubes, *Physics Letters A*, 324, 321 (2004).
- [45] KIS, A.; CSÁNYI, G.; SALVETAT, J.-P.; LEE, T.-N.; COUTEAU, E.; KULIK, A. J.; BENOIT, W.; BRUGGER, J.; FORRÓ, L. Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging, *Nature Materials*, 3, 153 (2004).
- [46] OSVÁTH, Z.; VÉRTESY, G.; TAPASZTÓ, L.; WÉBER, F.; HORVÁTH, Z. E.; GYULAI, J.; BIRÓ, L. P. Atomically resolved STM images of carbon nanotube defects produced by Ar<sup>+</sup> irradiation, *Physical Review B*, 72, 045429 (2005).
- [47] YUZVINSKY, T. D.; FENNIMORE, A. M.; MICKELSON, W.; ESQUIVIAS, C.; ZETTL, A. Precision cutting of nanotubes with a low-energy electron beam, *Applied Physics Letters*, 86, 053109 (2005).
- [48] GÓMEZ-NAVARRO, C.; DE PABLO, P. J.; GÓMEZ-HERRERO, J.; BIEL, B.; GARCIA-VIDAL, F. J.; RUBIO, A.; FLORES, F. Tuning the conductance of single-walled carbon nanotubes by ion irradiation in the Anderson localization regime, *Nature Materials*, 4, 534 (2005).
- [49] CUI, F. Z.; CHEN, Z. J.; MA, J.; XIA, G. R.; ZHAI, Y. Atomistic simulation of radiation damage to carbon nanotube, *Physics Letters A*, 295, 55 (2002) .
- [50] SALONEN, E.; KRASHENINNIKOV, A.V.; NORDLUND, K. Ion-irradiation-induced defects in bundles of carbon nanotubes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 193, 603 (2002).

- [51] KRASHENINNIKOV, A. V.; NORDLUND, K.; KEINONEN J. Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation, *Physical Review B*, 65, 165423 (2002).
- [52] KRASHENINNIKOV, A. V.; NORDLUND, K.; KEINONEN, J.; BANHART, F. Making junctions between carbon nanotubes using an ion beam, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 202, 224 (2003).
- [53] POMOELL, J. A. V.; KRASHENINNIKOV, A. V.; NORDLUND, K.; KEINONEN, J. Ion ranges and irradiation-induced defects in multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Applied Physics*, 96, 2864 (2004).
- [54] JANG, I.; SINNOTT, S. B. Molecular dynamics simulation study of carbon nanotube welding under electron beam Irradiation, *Nano Letters*, 4, 109 (2004).
- [55] KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V.; NORDLUND, K. A molecular dynamics study of the clustering of implanted potassium in multiwalled carbon nanotubes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 240, 810 (2005).
- [56] KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V.; MA, Y.; FOSTER, A. S.; NORDLUND, K.; NIEMINEN, R. M. B and N ion implantation into carbon nanotubes: Insight from atomistic simulations, *Physical Review B*, 71, 205408 (2005).
- [57] SAMMALKORPI, M.; KRASHENINNIKOV, A. V.; KURONEN, A.; NORDLUND, K.; KASKI, K. Irradiation-induced stiffening of carbon nanotube bundles, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 228, 142 (2005).
- [58] KRASHENINNIKOV, A. V.; BANHART, F.; LI, J. X.; FOSTER, A. S.; NIEMINEM, R. M. Stability of carbon nanotubes under electron irradiation: Role of tube diameter and chirality, *Physical Review B*, 72, 125428 (2005).
- [59] LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43, 461 (1931).
- [60] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding Molecular Dynamics: From Algorithms to Applications*. Academic Press (2002).

- [61] HANSEN, J.-P.; MCDONALD, I. R. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press (1986).
- [62] SCHERER, C. *Métodos Computacionais da Física*. UFRGS (2002).
- [63] TERSOFF, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems, *Physical Review B*, 39, 5566 (1989).
- [64] HUMPHERY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD - Visual Molecular Dynamics, *Journal of Molecular Graphics*, 14, 33 (1996).
- [65] PREGLER, S. K.; SINNOTT, S. B. Molecular dynamics simulations of electron and ion beam irradiation of multiwalled carbon nanotubes: The effects on failure by inner tube sliding, *Physical Review B*, 73, 224106 (2006).
- [66] <http://www.shapesoftware.com/>