

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS**  
**FÍSICA DE MATERIAIS**

JARBAS UBIRATAN VIEIRA DE SOUZA

**ESTUDO SOBRE FLUXO DE ÁGUA EM NANOTUBOS DE**  
**CARBONO E NITRETO DE BORO HEXAGONAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OURO PRETO / MG  
13 DE JUNHO DE 2018

JARBAS UBIRATAN VIEIRA DE SOUZA

**ESTUDO SOBRE FLUXO DE ÁGUA EM NANOTUBOS DE  
CARBONO E NITRETO DE BORO HEXAGONAL**

*Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências - Física de Materiais.*

Orientador:

*Prof. Dr. Ronaldo Júnio Campos Batista*

Co-orientadora:

*Profa. Dra. Regiane Nascimento*

OURO PRETO / MG

13 DE JUNHO DE 2018

S895e

Souza, Jarbas Ubiratan Vieira de.

Estudo sobre fluxo de água em nanotubos de carbono e nitreto de boro hexagonal [manuscrito] / Jarbas Ubiratan Vieira de Souza. - 2018. 93f.:

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Júnio Campos Batista.


Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regiane Nascimento .

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências.

Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Dinâmica molecular. 2. Nanotubos de carbono. 3. Nitreto de boro. 4. Carbono. 5. Viscosidade. I. Batista, Ronaldo Júnio Campos. II. Nascimento, Regiane. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

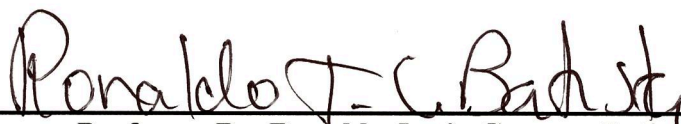
CDU: 620.3

 <b>UFOP</b> Universidade Federal de Ouro Preto	<p><b>Ministério da Educação</b> <b>Universidade Federal de Ouro Preto</b> <b>Programa de Pós-graduação em Ciências - Física de Materiais</b> <b>ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro</b> <b>Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000</b> <b>Fone: (031)3559-1669</b> <b>E-mail: secretaria@fimat.ufop.br</b></p>
---	--

***“Estudo sobre fluxo de água em nanotubos de Carbono e Nitreto de Boro Hexagonal”***

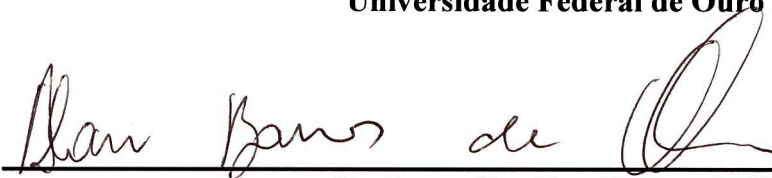
***Autor: Jarbas Ubiratan Vieira de Souza***

Dissertação defendida e aprovada, em 04 de maio de 2018, pela banca examinadora constituída pelos professores:



---

**Professor Dr. Ronaldo Junio Campos Batista**  
**Universidade Federal de Ouro Preto**



---

**Professor Dr. Alan Barros de Oliveira**  
**Universidade Federal de Ouro Preto**



---

**Prof. Dr. Hélio Chacham**  
**Universidade Federal de Minas Gerais**

*À todos que me apoiaram nessa jornada, tanto nas  
derrotas, como nas vitórias.*

# Agradecimentos

- Primeiramente aos meus pais Ermildes e José, por me ensinar as voltas que o mundo dá, e que é para enfrentá-lo, honra e força de vontade são essenciais;
- Aos meus irmãos que sempre estiveram ao meu apoio, não só como um laço sanguíneo, mas também um laço de amizade, com a força de apoiarmos uns nos outros em momentos de dificuldade;
- Ao meu orientador Dr. Ronaldo Junio Batista e co-orientadora Dra. Regiane Nascimento, pela paciência e comprometimento ao me contemplar com as gratificações de seus conhecimentos, de forma com que crescesse tanto de forma pessoal, como profissional;
- Aos professores Matheus Josué e Alan Barros, pelas várias conversas, dicas e ajudas ao longo desses dois anos, contribuindo muito com meu desenvolvimento pessoal e acadêmico;
- Aos meus amigos do grupo "Nanoscale", por interligar estudos teóricos e experimentais, criando espaço para discussões totalmente construtivas, de forma que enriquecesse os temas e trabalhos discutidos;
- A todos meus amigos, em especial a Laureana, Bruno, Débora, Genilson e Wellington pelo encorajamento e apoio.
- E por fim agradecer todos heróis e guerreiros que conheci ao longo da minha jornada, sendo que um pouco de cada um faz parte do meu todo, por que mesmo sozinho nunca me sentirei só, a vocês deixo o meu muito obrigado!

*Coisas engraçadas, coisas tristes... Nós não podemos dividir tudo. Mas o que podemos, nós devemos dividir... É isso que significa ser uma guilda. A alegria de um é a alegria de todos. A raiva de um é a raiva de todos. E as lágrimas de um são as lágrimas de todos. Nunca se sinta culpado, devemos entender perfeitamente como todos se sentem. Levante a cabeça, pois isso é ser da Fairy Tail.*

—MAKAROV DREYAR

# Resumo

A Nanociência tem contribuído com várias áreas do conhecimento como biologia, física, química, etc. Sendo, então, uma importante área de estudo com impacto relevante. Dada essa afirmação, este trabalho teve foco no estudo de nanoestruturas, investigando propriedades dinâmicas de nanotubos constituídos de Carbono e Nitreto de Boro hexagonal, interagindo com moléculas de água em seu interior. Para estes fins, realizamos cálculos de dinâmica molecular com os potenciais empíricos: Lennard-Jones e Reaxff. Primeiramente, investigamos as propriedades dinâmicas de nanotubos de Carbono, com diversos diâmetros, interagindo com moléculas de água em seu interior. Onde posteriormente foi aplicado velocidade constante ao tubo, com o objetivo de observar a interação tubo/água a medida que o sistema atingisse equilíbrio. Assim, com auxílio de um modelo analítico foi possível extrair uma variável com unidade de medida de viscosidade (viscosidade aparente). Em seguida, foi feito o mesmo para nanotubos de nitreto de boro hexagonal, uma vez que poderíamos analisar a viscosidade aparente em ambos tipos de nanotubos com objetivo de compará-las. Foi então observado que a viscosidade em nanotubos compostos de carbono/água é maior que as apresentadas nos de h-BN/água. A velocidade constante de movimento do tubo na faixa de valor estudada, não influencia a viscosidade aparente em nenhum dos materiais em ambos potenciais. Com os resultados também conseguimos observar o comportamento da viscosidade na região cujos raios dos tubos variam de 4 a 14 angstroms (quiralidades (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20)).

**Palavras-chave:** Dinâmica Molecular, Nanotubos, Nitreto de Boro Hexagonal, Carbono, Viscosidade.



# Abstract

The nanoscience has contributed to several others research fields such as biology, physics, chemistry, etc. Then, advances in the field of nanosciences have great impact in the scientific community. Based on this assumption we have focused in this work on the study of nanostructures, in particular, we have investigated the dynamic properties of nanotubes consisting of carbon and boron nitred, interacting with water molecules inside. For these purposes, we have performed molecular dynamics simulations using the empirical potentials: Lennard-Jones and Reaxff. Firstly, have we investigated the dynamic properties of carbon nanotubes, with different diameters, interacting with water molecules inside them. In this a constant velocity was imposed to the tube, with the objective to observe the tube/water interaction. So, with the aid of an analytical model, it was possible to extract a variable with units of viscosity (apparent viscosity). The same was done for boron nitride nanotubes in order to address the efeect of nanotube composition. It was observed that the viscosity in carbon nanotubes/water systems in higher than viscosity in h-BN nanotubes/water systems is higher than. Within the range of values of velocities imposed to the tube in this study, the apparent viscosity does not depend on the tube velocity. The tube radii investigated in the work range from 4 to 14 angstroms (chiralities (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) and (20,20)).

**Keywords:** Molecular Dynamics, Nanotubes, Hexagonal Boron Nitride, Carbon, Viscosity.

# Conteúdo

<b>Agradecimentos</b>	<b>5</b>
<b>Resumo</b>	<b>7</b>
<b>Abstract</b>	<b>8</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>11</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>15</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
Motivação Do Trabalho . . . . .	17
<b>1 METODOLOGIA</b>	<b>20</b>
1.1 Dinâmica Molecular: Estudo Clássico . . . . .	20
1.1.1 Potencial de interação: Lennard-Jones . . . . .	22
1.1.2 Potencial de interação: Reaxff . . . . .	24
1.1.2.1 Ordem de ligação e Energia de ligação ( $E_{bond}$ ) . . . . .	26
1.1.2.2 Sobre-Coordenação( $E_{over}$ ) e Sub-coordenação ( $E_{under}$ ) . . . . .	28
1.1.2.3 Termos do Ângulo de Valência ( $E_{val}$ ) . . . . .	29
1.1.2.4 Ângulos de torção ( $E_{tors}$ ) . . . . .	31
1.1.2.5 Sistemas conjugados ( $E_{conj}$ ) . . . . .	32
1.1.2.6 Interações não-ligadas de van der Waals ( $E_{vdWaals}$ ) . . . . .	32
1.1.2.7 Interações de Coulomb ( $E_{Coul}$ ) . . . . .	33
1.1.3 Método LAMMPS . . . . .	33
1.1.3.1 Como Funciona o LAMMPS? . . . . .	33
1.1.3.2 Recursos do LAMMPS - Características Gerais . . . . .	34
1.1.3.3 LAMMPS - Desvantagens . . . . .	35
<b>2 FUNDAMENTOS</b>	<b>36</b>
2.1 Nanoestruturas . . . . .	36
2.1.1 Nanotubos de Carbono(C) . . . . .	37
2.1.2 Nanotubos de Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN) . . . . .	40
2.2 Transporte de Momento Linear - Viscosidade . . . . .	43

<b>3</b>	<b>SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR COM LAMMPS</b>	<b>47</b>
3.1	Dinâmica Molecular com Nanotubos de Carbono e de h-BN . . . . .	47
3.1.1	Resultados do Potencial Empírico: Lennard-Jones . . . . .	49
	Velocidade 2000m/s . . . . .	50
	Velocidade 5000m/s . . . . .	60
3.1.2	Resultados Com Potencial Empírico: Reaxff . . . . .	69
	Velocidade 2000m/s . . . . .	69
	Velocidade 5000m/s . . . . .	78
	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>87</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>88</b>

## Lista de Figuras

1	<i>Escalas de comprimento demonstrando o contexto nanômetro [1]. . . . .</i>	17
2	<i>a) Imagem SEM, da inserção de um nanotubo de carbono em um nanocapilar (parte superior) e após a selagem (parte inferior). O nanotubo de Carbono tem dimensões de <math>(R_t, L_t) = (50\text{nm}, 1,000\text{nm})</math> b) Esboço da célula fluídica usada para projetar a montagem do fluxo de “Landau-Squire”, através de nanojatos emergentes a nanotubos individuais. As setas vermelhas representam o fluxo de “Landau-Squire” no reservatório; as esferas alaranjadas são representação das partículas de rastreamento; <math>z</math> é o eixo óptico. c) À esquerda, esboço de um nanotubo conectado ao nanocapilar. O fluxo das moléculas de água que emergem do nanotubo são avaliadas pelas partículas de rastreamento. Ao lado direito, trajetórias dos traços coloidais individuais em um campo de fluxo de “Landau-Squire” no reservatório exterior, adaptada a partir de [2]. . . . .</i>	19
1.1	<i>Exemplo gráfico, que representa uma análise através da equação de Lennard-Jones de um poço de potencial, demonstrando a interação de duas átomos/moléculas (adaptada de [3]). . . . .</i>	23
2.1	<i>esta ilustração descreve oito dos alotropos (diferentes configurações moleculares) que o carbono puro pode levar: a) Diamante b) Grafite c) Lonsdaleite d) C60 (Buckminsterfullerene) e) C540 (Fullerene) f) C70 (Fullerene) g) Carbono Amorfo h) Nanotubo de Carbono de Parede Unica [4]. . . . .</i>	37
2.2	<i>(a) Formação do Nanotubo a partir da folha de grafite; (b) exemplo de definição do vetor quiral, no caso com <math>n=4</math> e <math>m=2</math>. (c) Nanotubos com as seguintes quiralidades de <math>\theta = 0^\circ</math> (15,0) <math>\theta = 30^\circ</math> (9,9) e <math>\theta = 19^\circ</math> (12,6), como uma representação demonstrativa [5]. . . . .</i>	39
2.3	<i>Estrutura do Nitreto de Boro Hexagonal (hBN), com apenas um átomo de espessura [6]. . . . .</i>	40
2.4	<i>a) Vista frontal de um nanotubo de h-BN b) Lateral do mesmo. . . . .</i>	42
2.5	<i>comportamento de um elemento de fluido entre as placas infinitas, com uma dada força aplicada a placa superior [7]. . . . .</i>	44

2.6	Representação das componentes do tensor tensão sobre um elemento de volume de fluido [8]. . . . .	45
2.7	(a) Tensão com forma cisalhante (b) Tensão com forma normal [8]. . . . .	45
3.1	Exemplo da estrutura de nanotubos com moléculas de água usados na simulação.	47
3.2	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (6,6), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,033 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,002 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	52
3.3	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (9,9), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 1,037 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,365 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ .. . . .	53
3.4	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (12,12), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,203 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e hBN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,123 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ .. . . .	54
3.5	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (16,16), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,185 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,100 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	55
3.6	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (20,20), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,083 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,066 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	56
3.7	(a) Relação de todos nanotubos de carbono até o estado estacionário, onde a velocidade das moleculas de água atingem a mesma do nanotubo, (b) a mesma comparação, só que para os nano tubos de BN. . . . .	57
3.8	Representação da viscosidade em cada nanotubo, tanto de Carbono como h-BN, na ordem de pontos (6,6),(9,9),(12,12),(16,16) e (20,20) para a velocidade de 2000m/s. . . . .	59
3.9	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (6,6), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,035 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,003 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ .. . . .	61
3.10	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (9,9), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,979 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,347 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ .. . . .	62
3.11	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (12,12), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,237 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,133 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ .. . . .	63
3.12	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (16,16), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,164 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,085 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	64
3.13	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (20,20), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,083 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,068 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	65
3.14	(a) Relação de todos tubos de Carbono até o estado estacionário, onde a velocidade das moleculas de água atingem a mesma do tubo, (b) a mesma comparação, só que para os nano tubos de h-BN. . . . .	66
3.15	Representação da viscosidade em cada nano tubo, tanto de Carbono como hBN, na ordem de pontos (6,6),(9,9),(12,12),(16,16) e (20,20) para a velocidade de 5000m/s. . . . .	67

3.16	(a) Representação da viscosidade em cada nanotubo de carbono com velocidades diferentes, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20), (b), a mesma representação só que para os nanotubos de h-BN. . . . .	68
3.17	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (6,6), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0021 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0018 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	71
3.18	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (9,9), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0177 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0019 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	72
3.19	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (12,12), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0046 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0007 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	73
3.20	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (16,16), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0023 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0005 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	74
3.21	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (20,20), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0011 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0007 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	75
3.22	Representação da viscosidade em cada nanotubo, tanto de Carbono como h-BN, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20) para a velocidade de 2000m/s. . . . .	77
3.23	(a) Representação da viscosidade em cada nano tubo de carbono com velocidades diferentes, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20), (b), a mesma representação só que para os nanotubos de h-BN. . . . .	77
3.24	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (6,6), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0049 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0032 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	79
3.25	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (9,9), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0734 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0152 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	80
3.26	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (12,12), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0046 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0012 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	81
3.27	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (16,16), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0024 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0006 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	82
3.28	(a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (20,20), apresentando a razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0006 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ (b) e h-BN com razão $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0006 \frac{\text{Pa.s.m}}{\text{kg}}$ . . . . .	83
3.29	Representação da viscosidade em cada nano tubo, tanto de Carbono como h-BN, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20) para a velocidade de 5000m/s. . . . .	85
3.30	(a) Representação da viscosidade em cada nano tubo de carbono com velocidades diferentes, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20), (b), a mesma representação só que para os nano tubos de h-BN. . . . .	85

- 3.31 (a) *Representação da viscosidade em cada nanotubo de carbono com velocidades diferentes, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20), (b), a mesma representação só que para os nanotubos de h-BN. . . . .* 86

# Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros gerais ( $\lambda$ ) utilizados nas funções potenciais desta sessão, adaptada de [9]	25
1.2	Parâmetros de Ligação ( $D_e$ em kcal/mol) Usados nas equações 1.10, 1.11, 1.12, 1.13, 1.14, 1.15 e 1.16 adaptada de [9].	26
1.3	Parâmetros Atômicos Usados Nas Equações 1.10, 1.19, 1.20, 1.21, 1.37 e 1.38: Raio de Ligação, adaptada de [9].	27
1.4	Parâmetros Atômicos Usados Nas Equações 1.10, 1.19, 1.20, 1.21, 1.37 e 1.38: Sub/Sobre Coordenação, adaptada de [9].	27
1.5	Parâmetros Atômicos Usados Nas Equações 1.10, 1.19, 1.20, 1.21, 1.37 e 1.38: Parâmetros Coulombianos e Valores Energéticos, adaptada de [9].	27
1.6	Parâmetros do Ângulo de Valência Usados nas equações 1.22, 1.23, 1.24, 1.25, 1.26, 1.27 e 1.28 adaptada de [9].	30
1.7	Parâmetros de Conjugação e Torção ( $V_2$ e $V_3$ em kcal/mol) Usados Nas Equações 1.31, 1.32 e 1.33, adaptada de [9].	31
1.8	Parâmetros de van der Waals Usados na equação 1.36, adaptada de [9].	32
3.1	Parâmetros para descrição do potencial de Lennard-Jones	50
3.2	Resultados de viscosidade apresentados pelo cálculo do ajuste em cada tubo simulado com velocidade de $2000m/s$	58
3.3	Resultados de viscosidade apresentados pelo cálculo do ajuste em cada tubo simulado com velocidade de $5000m/s$	67
3.4	Resultados de viscosidade apresentados pelo cálculo do ajuste em cada tubo simulado com velocidade de $2000m/s$	76
3.5	Resultados de viscosidade apresentados pelo cálculo do ajuste em cada tubo simulado com velocidade de $5000m/s$	84



# INTRODUÇÃO

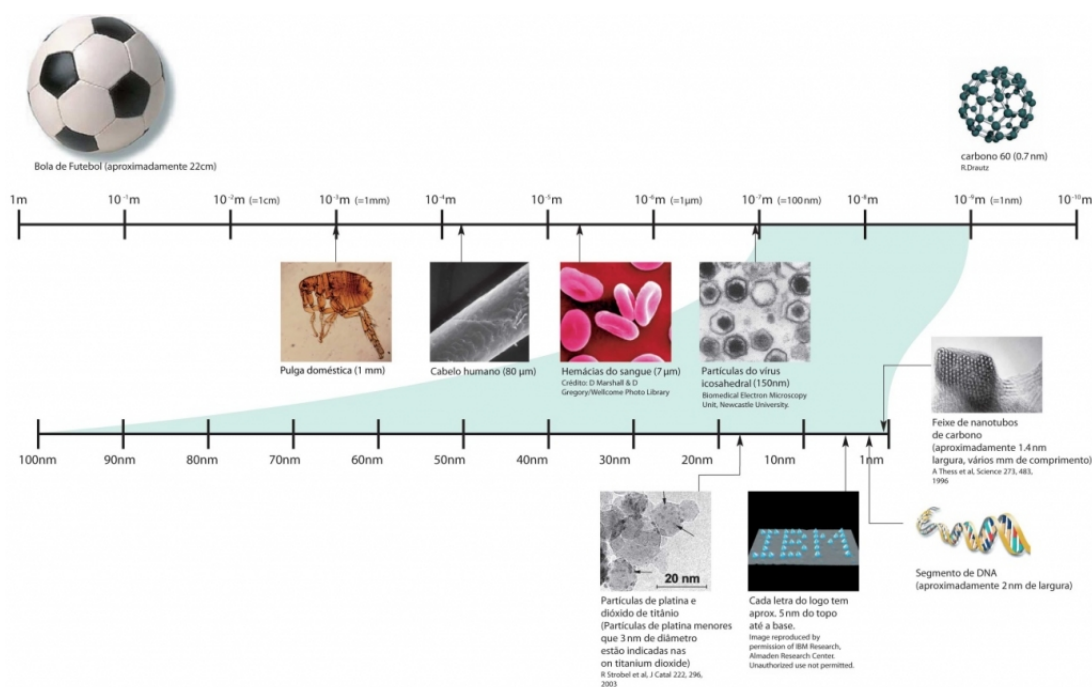
A primeira vez que se ouviu falar na manipulação atômica foi no período entre 1958-1959, em uma palestra dada por “Richard Feynman” no Instituto de Tecnologia da Califórnia, intitulada *There’s plenty of room at the bottom* (Há mais espaços lá em baixo), na qual provocou os presentes levantando as possibilidades da utilização de nanomateriais. Um exemplo, até então absurdo, foi o de condensar os volumes de uma Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete, bem como o desenvolvimento de computadores e aparatos científicos. Então surgiu a seguinte pergunta “Como isso seria possível?”[10]. A resposta era trivial, porém dependia de técnicas avançadas de microscopia eletrônica, com as quais fosse possível manipular átomos e moléculas de modo que fossem obtidos arranjos de forma nanométrica [10, 11].

Anos após este evento, o conceito “nano” foi se tornando mais usual na aplicação em tecnologia, sendo inserido por "Norio Taniguchi", em 1974[11], um momento que se tornou marcante pela obtenção de materiais de nível nanométrico. Outra divulgação significativa sobre o assunto ocorreu em 1986, quando Eric Drexler publicou o livro “*Engines of creation: The coming era of nanotechnology*”(Engrenagens da Criação: A Era da Nanotecnologia), que se refere à construção de máquinas em escala molecular de apenas alguns nanômetros de tamanho [11, 12].

Com a evolução da tecnologia na área de microscopia, em particular na de sonda, engenheiros da IBM, Don Eigler e Erhard Schweizer, em 1989, escreveram o logotipo da empresa com 35 átomos de xenônio, através da microscopia de varredura de sonda [13, 14]. Tornando possível a manipulação de sistemas na escala nanométrica. Aos poucos foram surgindo os nanomateriais (NM) tornando a base da nanociência e nanotecnologia, que aos poucos foi tomando espaço no cotidiano das pessoas [15].

Quando destacamos o termo prefixo “nano” refere-se à escala de medida cuja grandeza é o nanômetro (nm), que corresponde a um bilionésimo do metro,  $10^{-9}$ m. Mas qual o significado do termo nano e como surgiu? O prefixo nano vem do grego “nánnos” que significa “anão”, ou seja, algo relativamente pequeno. Para se ter uma ideia deste tamanho, temos exemplos demonstrados pela Figura 1, desde o diâmetro de um fio de cabelo é da ordem de 80.000nm, uma célula sanguínea de glóbulo vermelho tem aproximadamente 7.000nm de largura, entre outros [13]. Portanto, pode-se concluir que quando falamos em 1 nanômetro estamos falando na dimensão de átomos e moléculas.

Por fim, a nanociência diz respeito ao estudo dos fenômenos que envolvem a manipulação



**Figura 1** Escalas de comprimento demonstrando o contexto nanômetro [1].

de materiais na escala atômica, molecular e macromolecular que diferem significativamente dos materiais em larga escala. A nanotecnologia engloba a produção, caracterização e aplicação dos nanomateriais, cujas características ligadas à forma e tamanho estão na escala manométrica [1, 13, 16].

Uma vez que temos ideia de como se porta as margens do mundo macro, micro e nano, além de um pouco da história de como surgiu as primeiras especulações, podemos então entrar no contexto deste trabalho.

## Motivação Do Trabalho

As propriedades da água desempenham papel fundamental em diversos processos biológicos, químicos e físicos. Contudo, apesar de inúmeros trabalhos experimentais com sistemas aquosos, a possibilidade de se estudar estes sistemas em novas situações é de interesse científico e prático.

Trabalhos experimentais e teóricos, mostraram que a água se move através de nanotubos de carbono a taxas excepcionalmente elevadas, devido a interfaces quase sem fricção [2, 17, 18]. Essas observações estimularam interesse em membranas à base de nanotubos para aplicações que incluem processos de dessalinização, nanofiltração e colheita de energia [2, 19, 20]. entretanto os mecanismos exatos de transporte de água dentro dos nanotubos e na interface

água/carbono continuam sendo estudados [2, 21, 22], já que as teorias existentes ainda não fornecem uma explicação satisfatória para os resultados experimentais disponíveis até agora [2, 23].

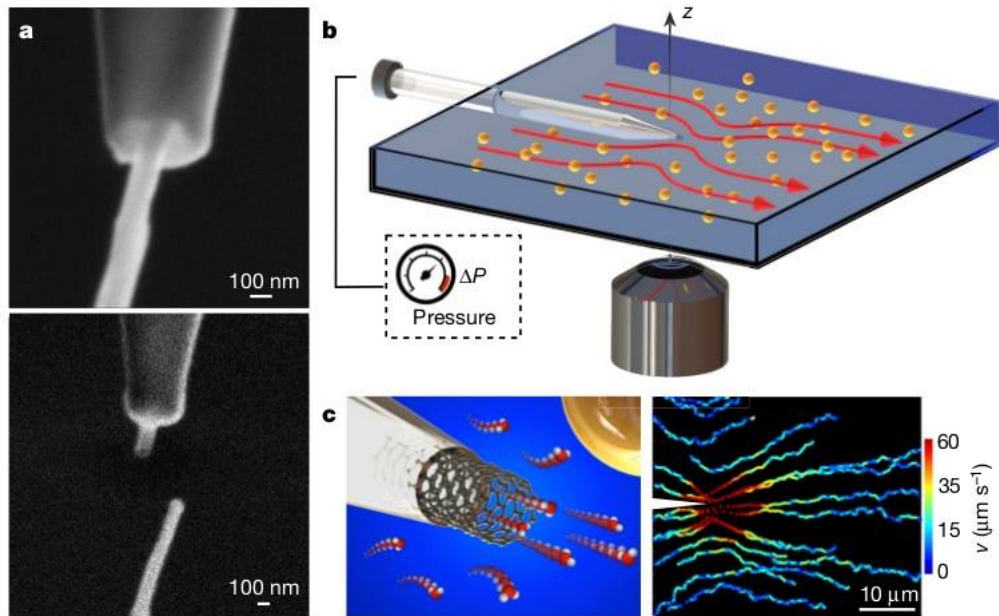
Dessa maneira a motivação do nosso estudo veio do trabalho apresentado por Secchi et. all [2], que demonstrou que a taxa de fluxo impulsionada pela pressão através os nanotubos individuais pode ser determinada sem precedentes. Os resultados encontrados revelam, inesperadamente, a grande dependência do raio de deslizamento superficial em nanotubos de carbono e menor dependência em nanotubos de Nitreto de Boro, que são cristalograficamente semelhantes aos compostos de carbono, mas possuem estruturas eletrônicas diferentes [2]. Esse contraste entre os dois sistemas deve originar diferenças sutis na escala atômica de suas interfaces sólido/líquido, demonstrando que a fronteira “nanoflúídica” é determinada pela relação entre a mecânica dos fluidos e a natureza atômica da matéria.

No trabalho de Secchi et. all [2] os dois desafios mais consideráveis se deram pela captura do fluxo de água impulsionado pela pressão através de um único nanotubo de carbono isolado, e o mesmo para um único nanotubo de nitreto de boro, com raios bem definidos ( $R_t$ ) e comprimentos ( $L_t$ ) [2]. Primeiramente, quando  $R_t$  diminui para a nanoescala, a taxa de fluxo através de um tubo cai muito rapidamente dificultando a avaliação da detecção das medidas. Taxas de fluxo tão baixas quanto alguns picolitros por segundo foram medidos através de nanocapilares individuais [24], mas ainda é de cerca de três ordens de grandeza superior à sensibilidade necessária para a análise do fluxo de massa através de um único nanotubo. Em sua abordagem Secchi et. all [2] evita esse problema, concentrando-se, em vez disso, no fluxo que um jato de fluido que entra e sai no nanotubo (Figura 2) focando em propriedades de hidrodinâmica escalar [25].

O fluxo externo é caracterizado por uma força dirigida  $F_p$ , que se origina na transferência de momento do fluido para o tubo, e vai escalando linearmente com  $R_t$  de forma que a velocidade do fluxo permanece grande mesmo quando  $R_t$  encolhe em dimensões de escala nanométrica [2]. Foram testados cinco nanotubos de carbono diferentes, com dimensões (em nanômetros) de  $(R_t, L_t) = (15, 700), (17, 450), (33, 900), (38, 800)$  e  $(50, 1000)$  e três nanotubos de nitreto de boro hexagonal diferentes com dimensões (em nanômetros) de  $(R_t, L_t) = (23, 600), (26, 700)$  e  $(7, 1.300)$  [2].

Do ponto de vista teórico, o comportamento do transporte da água em nanotubos de carbono tem sido objeto de numerosos estudos, principalmente usando simulações de dinâmica molecular [22]. Os resultados apresentados por Secchi et. all [2], descrevem um comportamento muito diferente entre nanotubos de carbono e nitreto de boro. Por apresentar mesma cristalografia, mas propriedades eletrônicas radicalmente diferentes, com nanotubos de carbono semimetálicos/metálicos e de nitreto de boro isolantes.

Tubos similares que exibem dinâmicas de fluxo superficial muito diferentes é inesperado: simulações de dinâmica molecular usando parâmetros de potenciais semi-empíricos prevêm



**Figura 2** a) Imagem SEM, da inserção de um nanotubo de carbono em um nanocapilar (parte superior) e após a selagem (parte inferior). O nanotubo de Carbono tem dimensões de  $(R_t, L_t) = (50\text{nm}, 1,000\text{nm})$  b) Esboço da célula fluidica usada para projetar a montagem do fluxo de “Landau-Squire”, através de nanojatos emergentes a nanotubos individuais. As setas vermelhas representam o fluxo de “Landau-Squire” no reservatório; as esferas alaranjadas são representação das partículas de rastreamento;  $z$  é o eixo óptico. c) À esquerda, esboço de um nanotubo conectado ao nanocapilar. O fluxo das moléculas de água que emergem do nanotubo são avaliadas pelas partículas de rastreamento. Ao lado direito, trajetórias dos traços coloidais individuais em um campo de fluxo de “Landau-Squire” no reservatório exterior, adaptada a partir de [2].

comportamento de fluxo semelhante através de nanotubos de carbono/h-BN [26, 27]. Mais recentes simulações *ab-initio*, preveem que o atrito da água nas superfícies de carbono é menor do que o nitreto de boro superfícies [26], mas mesmo essas previsões subestimam fortemente diferença observada no trabalho de Secchi et. all [2].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é utilizar dos potenciais Lennard-Jones [28] e Reaxff [9], em conjunto da dinâmica molecular clássica, aplicados em uma situação similar ao experimento de Secchi et.all [2], afim de calcular uma medida de unidade de viscosidade, comparando resultados para nanotubos de Carbono e Nitreto de Boro. Os raios utilizados se diferem dos experimentais, são relativamente muito menores, pois um dos motivos se dá, pela curiosidade apresentada por uma anomalia da água confinada em nanotubos de quiralidade (9,9), a difusão neste confinamento diminui bruscamente [29]. Como temos a difusão com uma proporção inversa a da viscosidade, espera-se um aumento brusco nesta dimensão de confinamento em ambos nanotubos.

# METODOLOGIA

## 1.1 Dinâmica Molecular: Estudo Clássico

Dinâmica molecular (DM) é uma poderosa ferramenta de simulação computacional usada na descrição de átomos e moléculas, no contexto deste trabalho, voltada para área de física de materiais. A DM é uma adaptação e aplicação da Mecânica Molecular, onde o comportamento dinâmico de um sistema de nível molecular ou atômico é simulado através da integração numérica das equações de movimento [30]. Primeiramente baseada nas equações Newtonianas de movimento que são resolvidas para um sistema de partículas com condições de contorno periódicas, sendo um método comumente usado para eliminar os efeitos de superfície e reduzir efeitos provenientes do número pequeno de partículas na célula de simulação [31]. Na Mecânica Molecular, as partículas matem a união através de forças harmônicas ou elásticas.

A Dinâmica Molecular (DM) é uma metodologia fundamentada nos princípios da Mecânica Clássica que busca esclarecer detalhes sobre o comportamento de um dado sistema, onde há uma dependência com relação ao tempo e aos átomos que o compõem, buscando obter propriedades de interesse [32]. Para aplicação desta metodologia a inserção da mecânica estatística é necessária, a qual tem a função de calcular propriedades observáveis de dimensão macroscópicas (pressão, energia interna, volume, temperatura, entropia, energia livre, entre outros), a partir de outras com dimensão microscópicas. Sendo a mecânica estatísticas um intermediador entre a termodinâmica de relação macroscópica e a microscópica [31, 33].

A representação do estado do sistema é chamado de ensemble, sendo então o conjunto de configurações e propriedades que serão mantidas constantes durante o processo de integração das equações de Newton. Ele em si é construído de com intuito de representar o sistema macroscópico sujeito à vínculos [33]. Para o presente trabalho foi adotado o *ensemble* NVE, com o objetivo de atualizar a posição e a velocidade dos átomos no grupo a cada passo de tempo, onde mantém constante o V (volume), E (energia) do sistema e N (número de partículas no sistema), com interação somente entre nanotubo e água.

Inicialmente, em dinâmica molecular, é preciso escolher um potencial de interação adequado a cada sistema, no caso do presente trabalho teremos tipos diferentes, que dependem tanto da interação com os átomos, como da geometria específica em si. Sua escolha depende de qual análise do sistema é atribuída uma coordenada  $(x,y,z)$  e velocidade inicial  $(v_x, v_y, v_z)$ ,

que no caso do presente trabalho partirá do repouso. Uma vez que conhecemos a posição das partículas, a energia potencial ( $V$ ) pode ser calculada [33].

Nesse trabalho, os átomos são considerados esferas com massa que interagem através de um dado potencial  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ . A evolução do tempo em passos de tempo infinitesimal  $\delta t$  é dada de forma discreta. O sistema evolui classicamente no tempo de acordo com a equação de movimento de Newton [34]:

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\nabla_i V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (1.1)$$

Onde o índice  $i$  refere-se a uma das  $N$  partículas do sistema,  $m_i$  a massa,  $\vec{r}_i$  a posição e  $\vec{F}_i$  é a força que a partícula  $i$  sofre devido a sua interação com as outras  $N-1$  partículas do sistema, que também pode ser escrita como

$$\vec{F}_A(t) = m \vec{a}_A(t), \text{ onde} \quad (1.2)$$

$$\vec{a}_A(t) = \frac{d\vec{v}_A(t)}{dt} \text{ e} \quad (1.3)$$

$$\vec{v}_A(t) = \frac{d\vec{r}_A(t)}{dt} \quad (1.4)$$

são os vetores aceleração e velocidade de uma partícula  $A$ , em um dado instante  $t$  [33]. Assim a força é obtida a partir do potencial de interação para as partículas do sistema. No caso deste trabalho, os potenciais empregados para o estudo do fluxo de água com base na análise de viscosidade em nanotubos de carbono e h-BN, foram o Lennard-Jones [28] e o Reactive Force Field (ReaxFF) [9]. Nas próximas seções estes potenciais serão descritos com mais detalhes.

As moléculas são tratadas como um conjunto de átomos descritos por forças newtonianas, e a forma completa dos potenciais de interação entre as partículas é chamado de campo de força. O mesmo, representado por  $V(r)$ , permite que a energia potencial total do sistema seja calculada a partir da sua estrutura tridimensional (3D) [35]. Neste caso,  $V(r)$  é descrito como a soma dos vários termos de energia, incluindo os termos para átomos ligados (comprimentos e ângulos de ligação, ângulos diedros) e os termos para átomos não-ligados (interações de van der Waals e de Coulomb). Um potencial típico é representado pela Equação:

$$V(r) = \sum V_l + \sum V_\theta + \sum V_{vdW} + \sum V_{elec}, \quad (1.5)$$

onde,  $V_l$  é a energia de estiramento da ligação em relação a seu valor de equilíbrio,  $V_\theta$  é a energia de deformação do ângulo de ligação em relação a seu valor de equilíbrio,  $V_{vdW}$  representa a energia das interações de van der Waals e  $V_{elec}$  representa as energias de atração

ou repulsão eletrostática entre duas cargas, ou seja "Potencial de Coulomb" [35]. Os diversos potenciais existentes foram desenvolvidos de maneira independente, envolvendo conjuntos de parâmetros específicos, ou seja cada análise é feita separadamente [35, 36]. São inclusos alguns termos com fins para descrever especificamente as ligações de hidrogênio ou para acoplar oscilações entre ângulos e comprimentos de ligação como exemplo, uma vez que o objetivo de se obter uma melhor concordância com espectros vibracionais, obtendo resultados mais consistentes [36]. A confiabilidade dos resultados é baseada no quão elaborado (quantidade de informações processadas) e bem definido (o quão bem são processadas) é um dado potencial utilizado. Tornando a escolha do potencial, um aspecto de grande importância, onde se busca as melhores condições para o sistema de forma a buscar maior entendimento das propriedades que serão investigadas.

### 1.1.1 Potencial de interação: Lennard-Jones

O potencial de Lennard-Jones (também referido como potencial L-J, potencial 6-12 ou, menos comumente, potencial 12-6) é um modelo matemático comumente utilizado por ser de forma simples. Foi proposto em 1931 por John Lennard-Jones [28, 37].

É descrito a partir de um par de átomos neutros ou moléculas, uma vez sujeito a duas forças distintas (atração e repulsão), com limite de maior e menor separação: de forma que a presença de força atrativa a grandes distâncias (forças de London - forças de van der Waals) e uma força repulsiva em menores distâncias (o resultado de sobreposição das orbitais de elétrons, relacionados à força de troca baseado no princípio de exclusão de Pauli) [3, 28, 37], a forma deste potencial é dada por:

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.6)$$

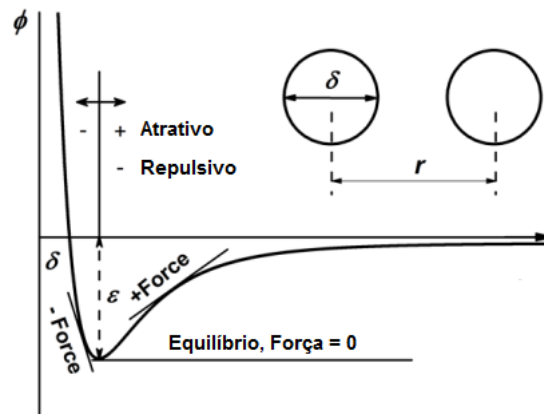
Onde  $\epsilon$  é analiticamente a relação de "profundidade" do poço de potencial representado pela Figura 1.1 e  $\sigma$  é a distância (finita), na qual o potencial de interação entre partículas admite o valor de zero. Um fato relevante é que estes parâmetros podem ser ajustados para reproduzir uma aproximação de dados experimentais, além de que também é usado para fins de deduções e análises de resultados para cálculos de física ou química [3, 28]. O termo  $\left( \frac{1}{r} \right)^{12}$  descreve a repulsão e o termo  $\left( \frac{1}{r} \right)^6$  descreve a atração dada pelo sistema dual partícula. A função que descreve a força à que estão sujeitas as partículas é o negativo do gradiente do potencial acima descrito, tendo a forma

$$\mathbf{F}(r) = -\nabla V(r) = -\frac{d}{dr}V(r)\hat{\mathbf{r}} = 4\epsilon \left( 12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right) \hat{\mathbf{r}} \quad (1.7)$$

Então basicamente modelo potencial de Lennard-Jones é uma análise de forma aproximada. A forma do termo que descreve a repulsão não tem nenhuma justificativa teórica, devendo depender exponencialmente da distância [37]. Mas este termo é mais conveniente devido à facilidade e eficiência de calcular  $r_{12}$  como o quadrado de  $r_6$ . O que se da sua origem física é sua forte relação ao princípio de exclusão de Pauli, onde duas nuvens eletrônicas que circulam os átomos começam a se sobrepôr, fazendo com que a energia do sistema aumente abruptamente [38]. Em geral, é uma forma de poupar o que chamamos de "custo computacional", ou seja tempo que o cálculo vai ser realizado, afim de aumentar este efeito, o potencial de Lennard-Jones é truncado na distância limite como exemplo  $r_c = 2.5\sigma$ , onde

$$V(r_c) = V(2.5\sigma) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{2.5\sigma} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{2.5\sigma} \right)^6 \right] = -0.0163\epsilon = -\frac{1}{61.3}\epsilon \quad (1.8)$$

Em  $r_c = 2.5\sigma$ , o potencial  $V(r_c)$  é aproximadamente 1/60 de seu valor mínimo  $\epsilon$  (profundidade do potencial). Depois de  $r_c$ , o valor do potencial computacional se torna equivalente a zero. Por outro lado, para evitar uma descontinuidade em  $r_c$ , o potencial é desprezado ligeiramente acima, de tal forma que seu valor computacional seja 0, exatamente na distância limite  $r_c$  [28].



**Figura 1.1** Exemplo gráfico, que representa uma análise através da equação de Lennard-Jones de um poço de potencial, demonstrando a interação de duas átomos/moléculas (adaptada de [3]).



### 1.1.2 Potencial de interação: Reaxff

O Reactive Force Field (ReaxFF) é um potencial originalmente escrito por Adri van Duin [9], com o objetivo de tornar prática a simulação de dinâmica molecular de sistemas químicos reativos de grande escala (cerca de 1000 átomos), através de um campo de força para sistemas reativos [39]. O ReaxFF, usa uma relação geral entre distância de ligação e ordem de ligação, por um lado, e entre a ordem de ligação e a energia de ligação, por outro lado. O que leva à dissociação adequada de ligações a átomos separados. Outros termos de valência presentes no campo de força (ângulo e torção) são definidos em termos das mesmas ordens de variáveis. Assim todos esses termos podem variar sem problemas com variáveis que permanecem constantes [39]. O que o torna um potencial dinâmico que considera a ocorrência de reações durante a simulação. Assim admitindo a característica de potencial empírico reativo. Da mesma forma que os potenciais não-reativos, o ReaxFF, divide o sistema em várias contribuições energéticas, conforme demonstrado na Equação 1.9. As ordens de ligação são obtidas através das distâncias interatômicas que são atualizados em cada iteração, permitindo mudanças de relações de conectividade. Além disso, descreve interações do tipo "não-ligadas" entre todos os átomos, independentemente da relação de conectividade, podendo ser interações de van der Waals ou de Coulomb [9].

A seguir serão apresentadas as contribuições para a energia deste potencial

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdw} + E_{coul} \quad (1.9)$$

onde cada termo da equação será discutido a seguir.

A precisão e a velocidade da química quântica moderna (QC), com seus métodos, permitem prever geometrias, energias e energias vibratórias com bastante precisão para pequenas moléculas [9]. Contudo, química quântica moderna ainda não apresenta relações práticas para o estudo de propriedades dinâmicas em moléculas maiores e sólidos, como no caso deste trabalho. Consequentemente, é útil ter campos de força (FF) precisos, para avaliar rapidamente as forças e outras propriedades dinâmicas, como os efeitos mecânico de ondas de choque ou difusão de pequenas moléculas em polímero e zeólitos mesoporosos [9]. No entanto, em geral, esses campos de força não descrevem reatividade química, com exceção de alguns citados por Adri van Duin [9]. Infelizmente, o formalismo de alguns destes potenciais não inclui as interações van der Waals e Coulomb que são muito importantes na previsão das estruturas e propriedades de muitos sistemas. Além disso, as curvas potenciais reais para a ruptura de ligação e as reações são muitas vezes bem descritas com estes potenciais. Posteriormente serão apresentadas as principais características do ReaxFF [9].

**Tabela 1.1** Parâmetros gerais ( $\lambda$ ) utilizados nas funções potenciais desta sessão, adaptada de [9]

Parâmetro	Valor	Descrição	Equação
$\lambda_1$	50.0	overcoordination bond order correction	1.13
$\lambda_2$	15.61	overcoordination bond order correction	1.14
$\lambda_3$	5.02	1-3 bond order correction	1.15,16
$\lambda_4$	18.32	1-3 bond order correction	1.15,16
$\lambda_5$	8.32	1-3 bond order correction	1.15,16
$\lambda_6$	-8.90	overcoordination energy	1.19
$\lambda_7$	1.94	undercoordination energy	1.20
$\lambda_8$	-3.47	undercoordination energy	1.20
$\lambda_9$	5.79	undercoordination energy	1.21
$\lambda_{10}$	12.38	undercoordination energy	1.21
$\lambda_{11}$	1.49	valence angle energy	1.23
$\lambda_{12}$	1.28	valence angle energy	1.23
$\lambda_{13}$	6.30	valence angle energy	1.24
$\lambda_{14}$	2.72	valence angle energy	1.24
$\lambda_{15}$	33.87	valence angle energy	1.24
$\lambda_{16}$	6.70	valence angle energy	1.25
$\lambda_{17}$	1.06	valence angle energy	1.25
$\lambda_{18}$	2.04	valence angle energy	1.25
$\lambda_{19}$	36.0	penalty energy	1.29
$\lambda_{20}$	7.98	penalty energy	1.29
$\lambda_{21}$	0.40	penalty energy	1.30
$\lambda_{22}$	4.00	penalty energy	1.30
$\lambda_{23}$	3.17	torsion energy	1.32
$\lambda_{24}$	10.00	torsion energy	1.33
$\lambda_{25}$	0.90	torsion energy	1.33
$\lambda_{26}$	-1.14	conjugation energy	1.34
$\lambda_{27}$	2.17	conjugation energy	1.35
$\lambda_{28}$	1.69	van der Waals energy	1.37

1.1.2.1 Ordem de ligação e Energia de ligação ( $E_{bond}$ )

O que da base ao ReaxFF é a ordem de ligação  $BO'_{ij}$  entre um par de átomos interagentes, que podem ser obtidos diretamente da distância interatômica  $r_{ij}$ , conforme e indicado na Equação 1.10 [9]. Este vínculo é constituído por três termos exponenciais: (1) a ligação sigma ( $p_{bo,1}$  e  $p_{bo,2}$ ), que possui comprimento de ligação entre  $1.5\text{\AA} \sim 2.5\text{\AA}$ , (2) a primeira ligação  $\pi$  ( $p_{bo,3}$  e  $p_{bo,4}$ ) que possui valores entre  $1.2\text{\AA} \sim 1.75\text{\AA}$ , e (3) a segunda ligação  $\pi$  ( $p_{bo,5}$  e  $p_{bo,6}$ ) possui comprimento entre  $1.0\text{\AA} \sim 1.4\text{\AA}$ , termos acima ou abaixo destes valores se tornam insignificantes [9].

**Tabela 1.2** Parâmetros de Ligação ( $D_e$  em kcal/mol) Usados nas equações 1.10, 1.11, 1.12, 1.13, 1.14, 1.15 e 1.16 adaptada de [9].

ligação	C-C	C-H	H-H
$D_e$	145,2	183,8	168,4
$p_{be,1}$	0,318	-0,454	-0,310
$p_{be,2}$	0,65	12,80	10,25
$p_{bo,1}$	-0,097	-0,013	-0,016
$p_{bo,2}$	6,38	7,65	5,98
$p_{bo,3}$	-0,26	-	-
$p_{bo,4}$	9,37	-	-
$p_{bo,5}$	-0,391	-	-
$p_{bo,6}$	16,87	-	-

Isto leva a uma ligação carbono/carbono com uma ordem máxima de vínculo a outros três. Para ligações carbono/hidrogênio e hidrogênio/hidrogênio, apenas a contribuição da ligação sigma é considerada, levando a no máximo uma ordem de vínculo um [9].

$$BO'_{ij} = \exp \left[ p_{bo,1} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_o} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[ p_{bo,3} \cdot \left( \frac{r_{ij}^\pi}{r_o} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[ p_{bo,5} \cdot \left( \frac{r_{ij}^{\pi\pi}}{r_o} \right)^{p_{bo,6}} \right] \quad (1.10)$$

As ordens de ligação  $BO'_{ij}$ , são corrigidas para casos de coordenação extra (*overcoordination*), para ordens de 1 a 3 de ligações residuais em ângulos de valência, usando o esquema descrito nas equações de 1.11 a 1.16. Enquanto a correção das ordens de ligação residuais (1-3), descrita nas Equações 1.15 e 1.16 é aplicada a todas as ligações na molécula, a correção para os casos de sobre-coordenação (*overcoordination*), descritas nas Equações 1.12 a 1.16 é aplicada a todas as ligações que contenham dois átomos de carbono. A ordem de ligação final na molécula,

**Tabela 1.3** Parâmetros Atômicos Usados Nas Equações 1.10, 1.19, 1.20, 1.21, 1.37 e 1.38: Raio de Ligação, adaptada de [9].

Unidades	$r_o \text{Å}$	$r_{o,\pi} \text{Å}$	$r_{o,\pi,\pi} \text{Å}$
C	1,399	1,266	1,236
H	0,656	-	-

**Tabela 1.4** Parâmetros Atômicos Usados Nas Equações 1.10, 1.19, 1.20, 1.21, 1.37 e 1.38: Sub/Sobre Coordenação, adaptada de [9].

$p_{over} \text{kcal/mol}$	$p_{under} \text{kcal/mol}$
52,2	29,4
117,5	-

**Tabela 1.5** Parâmetros Atômicos Usados Nas Equações 1.10, 1.19, 1.20, 1.21, 1.37 e 1.38: Parâmetros Coulombianos e Valores Energéticos, adaptada de [9].

$\eta \text{ EV}$	$\chi \text{ EV}$	$\gamma \text{ Å}$	$I \text{ kcal/mol}$
7,41	4,12	0,69	218,6
9,14	2,26	0,37	54,3

obtêm-se multiplicando as ordens de ligação da Equação 1.10 pelos fatores de correção das Equações 1.12 a 1.16. Isto cria uma sobre-coordenação (*overcoordination*) de ambos os átomos de carbono e hidrogênio, tal como a soma das ordens de ligação em torno de todos os átomos excede duas valências (4 para o carbono e 1 hidrogênio). Ainda, que a aplicação das Equações entre (1.11) a (1.16), remove todos os pedidos de ligação residuais (1-3), corrigindo o excesso de coordenação nos átomos de hidrogênio, e, além disso, corrige a maioria dos excessos de coordenação adicionais sobre os átomos de carbono [9].

$$BO_{ij} = BO'_{ij} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) \cdot f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}) \quad (1.11)$$

$$f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{2} \left( \frac{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \right) + \left( \frac{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \right) \quad (1.12)$$

$$f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) = \exp(-\lambda_1 \cdot \Delta'_i) + \exp(-\lambda_1 \cdot \Delta'_j) \quad (1.13)$$

$$f_3(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{\lambda_2} \cdot \ln \left\{ \frac{1}{2} \cdot [\exp(-\lambda_2 \cdot \Delta'_i) + \exp(-\lambda_2 \cdot \Delta'_j)] \right\} \quad (1.14)$$

$$f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp[-\lambda_3 \cdot (\lambda_4 \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_i) + \lambda_5]} \quad (1.15)$$

$$f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp(-\lambda_3 \cdot (\lambda_4 \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_j) + \lambda_5)} \quad (1.16)$$

O termo  $Val_i$  nas Equações 1.12~1.16 refere-se a valência do átomo  $i$  ( $Val_i = 4$  para o carbono,  $Val_i = 1$  para o hidrogênio).  $\Delta'_i$  é o grau de desvio da soma das ordens de ligação, sem correção no contorno de um centro atômico a partir de sua valência  $Val_i$ , como descrito na equação abaixo:

$$\Delta'_i = \sum_{j=1}^{nbond} BO'_{ij} - Val_i \quad (1.17)$$

Equação 1.17 é utilizada nos cálculos das energias de ligação das ordens de ligação  $BO_{ij}$

$$E_{bond} = -D_e \cdot BO_{ij} \cdot \exp[p_{be,1}(1 - BO_{ij}^{p_{be,1}})] \quad (1.18)$$

### 1.1.2.2 Sobre-Coordenação ( $E_{over}$ ) e Sub-coordenação ( $E_{under}$ )

Diretamente da teoria da ligação de valência, sabemos que a ordem de ligação do átomo de C tem um limite de 4 ordens e já o H com limite de 1 ordem, exceto nos casos de hiper-valência. No entanto, mesmo após a correção das ordens originais  $BO_{ij}$ , ainda pode permanecer na molécula um alto grau de coordenações (*overcoordination*). Para lidar com isso, foi adicionado um termo de correção, afim de diminuir o excesso de coordenações para o dado campo de força [9].

Para caso da *sobre-coordenação*, temos para um átomo com excesso de coordenação ( $\Delta_i > 0$ ), a equação 1.19 impõe uma penalidade de energia no sistema, com objetivo de corrigi-la. Garantindo que  $E_{over}$  tenda rapidamente a zero para sistemas de *sub-coordenação* (undercoordination) ( $\Delta_i < 0$ ). O termo  $\Delta_i$  é calculado através da Equação 1.17, utilizando de ordens de ligação já corrigidas  $BO_{ij}$  advindas das equações 1.11 a 1.16.

$$E_{over} = p_{over} \cdot \Delta_i \cdot \left( \frac{1}{1 + \exp(\lambda_6 \cdot \Delta_i)} \right) \quad (1.19)$$

Já para o caso de *sub-coordenação* ( $\Delta_i < 0$ ), foi levado em conta a contribuição da energia em casos de ressonância do elétron- $\pi$  anexado entre os centros atômicos sub-coordenados. Realizado através das Equações 1.20 e 1.21, onde o termo  $E_{under}$  é de única importância, ao caso de ligações entre os átomos sub-coordenados  $i$  e seus vizinhos sub-coordenados  $j$ , parcialmente havendo ligações do tipo sigma ( $BO_{ij,\pi} > 0$ , calculada a partir dos dois últimos termos da Equação 1.10).

$$E_{under} = -p_{under} \cdot \frac{1 - \exp(\lambda_7 \cdot \Delta_i)}{1 + \exp(-\lambda_8 \cdot \Delta_i)} \cdot f_6(BO_{ij,\pi} \Delta_j) \quad (1.20)$$

$$f_6(BO_{ij,\pi} \Delta_i) = \frac{1}{1 + \lambda_9 \cdot \exp(\lambda_{10} \cdot \sum_{j=1}^{neighbors(i)} \Delta_j \cdot BO_{ij,\pi})} \quad (1.21)$$

### 1.1.2.3 Termos do Ângulo de Valência ( $E_{val}$ )

Assim como para termos de ligação, há a mesma importância com a relação de contribuição de energia dos ângulos de valência, que a conforme tendem a zero, o mesmo ocorre para as ordens de ligação no ângulo de valência. As Equações 1.22 a 1.28, são usadas para calcular a contribuição energética do ângulo de valência. Foi usado da ordem de ligação dependente, presente na Equação 1.22, para calcular o valor energético associado aos desvios no ângulo de valência  $\Theta_{ijk}$ , a partir do seu valor de equilíbrio  $\Theta_o$ . O termo  $f_7(BO)$ , descrito na Equação 1.23, garante que a contribuição energética do ângulo de valência suavemente desapareça durante dissociação da ligação. A Equação 1.24 trata dos efeitos excessivos de *sub-coordenação* do átomo central  $j$  no valor energético do ângulo de valência. O ângulo de equilíbrio  $\Theta_o$  por  $\Theta_{ijk}$  depende da soma das ordens de ligação- $\pi$  (SBO) em torno do átomo central  $j$ , como descrito na Equação 1.25. Assim, o ângulo de equilíbrio muda em torno de  $109.47^\circ$  para hibridização do tipo  $sp^3$  (ligação- $\pi = 0$ ), em  $120^\circ$  para ligação do tipo  $sp^2$  (ligação- $\pi = 1$ ), e por fim  $180^\circ$  para ligação  $sp$  (ligação- $\pi = 2$ ) baseado na geometria do átomo central  $j$  e seus respectivos vizinhos.

Adicionalmente além de incluir os efeitos da ligação  $\pi$  no átomo central  $j$  a Equação 1.25, também leva em consideração os efeitos da *sobre/sub-coordenação* no átomo central  $j$  ( $\Delta_j$ ) do angulo de valência em equilíbrio, incluindo a influencia de um par de elétrons isolados. A

**Tabela 1.6** Parâmetros do Ângulo de Valência Usados nas equações 1.22, 1.23, 1.24, 1.25, 1.26, 1.27 e 1.28 adaptada de [9].

ângulo valência	$\Theta_{o,0} \text{ grau}$	$k_a$ kcal/mol	$k_b$ (1/rad) <sup>2</sup>	$p_{v,1}$	$p_{v,2}$
C-C-C	71,31	35,4	1,37	0,01	0,77
C-C-H	71,56	29,65	5,29	-	-
H-C-H	69,94	17,37	1,0	-	-
C-H-C	0	28,5	6,00	-	-
H-H-C	0	0	6,00	-	-
H-H-H	0	27,9	6,00	-	-

forma funcional da Equação 1.25, foi projetada para evitar singularidades quando  $SBO = 0$  e  $SBO = 2$ . Os ângulos nas Equações 1.22–1.25 estão em radianos [9].

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \{k_a - k_a \exp[-k_b(\Theta_o - \theta_{ijk})^2]\} \quad (1.22)$$

$$f_7(BO_{ij}) = 1 - \exp(-\lambda_{11} \cdot BO_{ij}^{\lambda_{12}}) \quad (1.23)$$

$$f_8(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{13} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{13} \cdot \Delta_j) + \exp(p_{v,1} \cdot \Delta_j)} \cdot \left[ \lambda_{14} - (\lambda_{14} - 1) \cdot \frac{2 + \exp(\lambda_{15} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(\lambda_{15} \cdot \Delta_j)} + \exp(-p_{v,2} \cdot \Delta_j) \right] \quad (1.24)$$

$$SOB = \Delta_j - 2 \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ -5 \cdot \left( \frac{1}{2} \Delta_j \right)^{\lambda_{16}} \right] \right\} + \sum_{n=1}^{neighbors(j)} BO_{jn,\pi} \quad (1.25)$$

$$\Delta_{j,2} = \begin{cases} \Delta_j & \text{se } \Delta_j < 0 \\ 0, & \text{se } \Delta_j \geq 0 \end{cases} \quad (1.26)$$

$$SBO2 = \begin{cases} 0 & \text{se } SBO \leq 0 \\ SBO^{\lambda_{17}} & \text{se } 0 < SBO < 1 \\ 2 - (2 - SBO)^{\lambda_{17}} & \text{se } 1 < SBO < 2 \\ 2 & \text{se } SBO > 2 \end{cases} \quad (1.27)$$

$$\Theta_0 = \pi - \Theta_{0,0} \cdot \{1 - \exp[-\lambda_{18} \cdot (2 - SBO2)]\} \quad (1.28)$$

Para reproduzir a estabilidade dos sistemas com duas ligações duplas, que compartilham um átomo com um ângulo de valência, como o aleno, um fator de penalidade energética é adicionado com fins corretivos, como descrito nas Equações 1.29~1.30, imposta para tais sistemas. A Equação 1.30 lida com os efeitos de *sobre/sub-coordenação* no átomo central  $j$  em penalidade energética.

$$E_{pen} = \lambda_{19} \cdot f_9(\Delta_j) \cdot \exp[-\lambda_{20} \cdot (BO_{ij} - 2)^2] \cdot \exp[-\lambda_{20} \cdot (BO_{jk} - 2)^2] \quad (1.29)$$

$$f_9(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{21} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{21} \cdot \Delta_j) + \exp(\lambda_{22} \cdot \Delta_j)} \quad (1.30)$$

#### 1.1.2.4 Ângulos de torção ( $E_{tors}$ )

Como os termos referentes ao ângulo de valência, foi necessário levar em consideração a dependência da energia do ângulo de torção  $\omega_{ijkl}$ , para  $BO \rightarrow 0$  e para  $BO$  maior que 1. Isto é feito conforme a Equação 1.31~1.33. O termo  $V_2$ -cosseno na Equação 1.31, depende da ordem

**Tabela 1.7** Parâmetros de Conjugação e Torção ( $V_2$  e  $V_3$  em kcal/mol) Usados Nas Equações 1.31, 1.32 e 1.33, adaptada de [9].

ângulo de torção	$V_2$	$V_3$	$p_t$
C-C-C-C	21,7	0,00	-2,42
C-C-C-H	30,5	0,58	-2,84
H-C-C-H	26,5	0,37	-2,33

de ligação central  $BO_{jk}$ . Em ângulos de torção com uma dupla ligação central ( $BO_{jk} = 2$ ), o termo  $V_2$  se dá em seu máximo a cerca de 30 kcal/mol). Se  $BO_{jk}$  desvia-se para 2, a magnitude do termo  $V_2$  diminui rapidamente. O ângulo de valência depende do termo  $\text{sen}(\Theta_{ijk}) \cdot \text{sen}(\Theta_{jkl})$ , na Equação 1.31 desde que a contribuição energética de torção desapareça quando qualquer um dos dois ângulos de valência ( $\Theta_{ijk}$  ou  $\Theta_{jkl}$ ), aproxima-se de  $\pi$  [9].

$$E_{tors} = f_{10}(BO_{i'j'}BO_{jk'}BO_{kl}) \cdot \text{sen}\Theta_{ijk} \cdot \text{sen}\Theta_{jkl} \cdot \left\{ \frac{1}{2} V_2 \cdot \exp[p_t(BO_{jk} - 3 + f_{11}(\Delta_j \Delta_k))^2] \right. \\ \left. \cdot (1 - \cos 2\omega_{ijkl}) + \frac{1}{2} V_3 \cdot (1 + \cos 3\omega_{ijkl}) \right\} \quad (1.31)$$

$$f_{10}(BO_{i'j'}BO_{jk'}BO_{kl}) = [1 - \exp(-\lambda_{23} \cdot BO_{ij})] \cdot [1 - \exp(-\lambda_{23} \cdot BO_{jk})] \cdot [1 - \exp(-\lambda_{23} \cdot BO_{kl})] \quad (1.32)$$

$$f_{11}(\Delta_j \Delta_k) = \frac{2 + \exp[-\lambda_{24} \cdot (\Delta_j + \Delta_k)]}{1 + \exp[-\lambda_{24} \cdot (\Delta_j + \Delta_k)] + \exp[-\lambda_{25} \cdot (\Delta_j + \Delta_k)]} \quad (1.33)$$

Para evitar contribuições excessivas de torção em sistemas contendo dois átomos de carbono  $sp^3$  sobre-coordenados, como uma molécula de etano, em que o comprimento de ligação C-C central é reduzido de seu valor de equilíbrio em cerca de  $1.52\text{\AA}$  para  $1.35\text{\AA}$ , foi adicionado a Equação 1.33, o que reduz a influencia de  $BO_{jk}$  no termo  $V_2$  na Equação 1.31, quando os átomos  $j$  e  $k$  são sobre-coordenados [ $\Delta_j > 0$ ,  $\Delta_k > 0$ ]. Equação 1.32, descreve suavemente o desaparecimento da contribuição energética de torção, quando uma ligação no ângulo de torção dissocia [9].



1.1.2.5 Sistemas conjugados ( $E_{conj}$ )

As Equações 1.34~1.35, descrevem a contribuição de efeitos de conjugados para a energia molecular. O máximo de contribuição energética conjugada é obtida quando ligações sucessivas tem valores de ordem ligação de 1,5 como no benzeno e outros compostos aromáticos [9].

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij'}BO_{jk'}BO_{kl}) \cdot \lambda_{26} \cdot [(\cos^2 \omega_{ijk} - 1) \cdot \sin \Theta_{ijk} \cdot \sin \Theta_{jkl}] \quad (1.34)$$

$$f_{12}(BO_{ij'}BO_{jk'}BO_{kl}) = \exp \left[ -\lambda_{27} \cdot \left( BO_{ij} - 1\frac{1}{2} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[ -\lambda_{27} \cdot \left( BO_{jk} - 1\frac{1}{2} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[ -\lambda_{27} \cdot \left( BO_{kl} - 1\frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (1.35)$$

1.1.2.6 Interações não-ligadas de van der Waals ( $E_{vdWaals}$ )

Adicionalmente, além de interações de valência que dependem de sobreposição, há repulsivas a curtas distâncias (a nível interatômico), devido ao princípio de Pauli de ortogonalidade e também há interações atrativas a longas distâncias devido a dispersão. Essas interações, são compostas das interações de van der Waals e forças de Coulomb, que são incluídas para todos os pares de átomos, evitando assim alterações irregulares na descrição de energia durante o vínculo dissociativo [9]. Os cálculos de interações de van der Waals, são dadas pelas Equações 1.36 e 1.37, que é uma correção do potencial Morse [40] corrigido pela distância.

**Tabela 1.8** Parâmetros de van der Waals Usados na equação 1.36, adaptada de [9].

unidades atômicas	$r_{vdW}$ Å	$\epsilon$ kcal/mol	$\alpha$	$\gamma_w$ Å
C	3,912	0,0862	10,71	1,41
H	3,649	0,0194	10,06	5,36

Ao incluir uma interação blindada, dada pela Equação 1.37, repulsões entre átomos ligados (1 a 2 interações) e átomos que compartilham um angulo de valência (1 a 3 interações), são evitados.

$$E_{vdWaals} = D_{ij} \cdot \left\{ \exp \left[ \alpha_{ij} \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] - 2 \cdot \exp \left[ \frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] \right\} \quad (1.36)$$

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[ r_{ij}^{\lambda_{29}} + \left( \frac{1}{\lambda_w} \right)^{\lambda_{28}} \right]^{1/\lambda_{28}} \quad (1.37)$$

### 1.1.2.7 Interações de Coulomb ( $E_{Coul}$ )

Assim como acontece com as interações de van der Waals, as de Coulomb são interagentes entre todos os pares de átomos. Para ajustar a sobreposição orbital entre os átomos, em casos de distâncias próximas, um potencial Coulombiano blindado é usado expresso pela equação abaixo [9].

$$E_{Coulomb} = C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{[r_{ij}^3 + (1/\gamma_{ij})^3]^{1/3}} \quad (1.38)$$

Cargas atômicas são calculadas utilizando do Método de Equilíbrio Eletrônico (EEM-*Electron Equilibration Method*), sendo uma aproximação. Há uma cobrança derivacional do EEM, que além das definições de parâmetros, ele não usa um esquema iterativo para taxas de hidrogênio e também não usa uma aproximação do orbital de Slater tão rigorosa, para contabilizar sobreposição de carga. No entanto, o  $\gamma_{ij}$  na Equação 1.38, pode ser otimizado para que reproduza a correção de sobreposição orbital [9].

### 1.1.3 Método LAMMPS

LAMMPS é um código de dinâmica molecular clássico que modela um conjunto de partículas em um estado líquido, sólido ou gasoso. Pode modelar sistemas atômicos, poliméricos, biológicos, metálicos, granulares e grãos grosseiros usando uma variedade de campos de força e condições de contorno. A sigla LAMMPS vem da seguinte relação "*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*" (Simulador Paralelo Massivo Atômico/Molecular em Larga Escala) [41].

#### 1.1.3.1 Como Funciona o LAMMPS?

O LAMMPS funciona de forma eficiente em máquinas de *desktop* ou *laptop* de um processador, e também é projetado para computadores paralelos. Ele pode ser executado em qualquer máquina paralela que compile C++ e suporte a biblioteca de passagem de mensagens MPI. Isso inclui máquinas paralelas de memória compartilhada e clusters estilo Beowulf (cluster voltado para desempenho, normalmente utilizado para processamento científico, ou seja, processamento em larga escala.), em particular o último caso é utilizado para este trabalho [41].

LAMMPS pode modelar sistemas com apenas algumas partículas de até milhões ou bilhões [41]. Como é um código aberto livremente disponível, distribuído sob os termos da GNU com licença pública, o que significa que você pode usar ou modificar o código como desejar. Foi projetado para ser fácil de modificar ou incrementar novos recursos, como novos campos de força, tipos de átomos, condições de contorno ou diagnósticos. Sua versão atual está escrita

em C ++. Versões anteriores foram escritas em F77 e F90 (FORTRAN). Foi originalmente desenvolvido no âmbito de um Departamento de Energia dos EUA, CRADA (Acordo de Pesquisa e Desenvolvimento Cooperativo), entre dois laboratórios DOE e 3 empresas. É distribuído pela Sandia National Labs [41].

No sentido mais geral, o LAMMPS integra as equações de movimento de Newton para conjuntos de átomos, moléculas ou partículas macroscópicas que interagem através de forças de curto ou longo alcance, com uma variedade de condições iniciais e/ou de fronteira. Usa de "listas vizinhos" para acompanhar as partículas próximas. As listas são otimizadas para sistemas com partículas repulsivas a curtas distâncias, de modo que a densidade local de partículas nunca se torne muito grande [41]. Em máquinas paralelas, usa técnicas de decomposição espacial para particionar o domínio de simulação em pequenos subdomínios de três dimensões, um dos quais é atribuído a cada processador. Os processadores comunicam e armazenam a informação do átomo *Ghost*(fantasma) para átomos que limitam seu subdomínio. Sendo mais eficiente (em um sentido paralelo) para sistemas cujas partículas preenchem uma caixa retangular 3d com densidade grosseiramente uniforme [41].

#### 1.1.3.2 Recursos do LAMMPS - Características Gerais

- Funciona em um único processador ou em paralelo;
- Sistema paralelo de transmissão de mensagem com memória distribuída (MPI);
- Descomposição espacial do domínio de simulação de forma paralela;
- Distribuição de código aberto;
- C ++ altamente portátil;
- bibliotecas opcionais usadas: MPI e FFT de processador único;
- GPU (CUDA e OpenCL), coprocessadores Intel (R) Xeon Phi (TM) e suporte OpenMP utilizados em muitos recursos de código;
- Fácil de estender com novos recursos e funcionalidades;
- É executado a partir de um "*script*" de entrada;
- Sintaxe para definir e usar variáveis e fórmulas;
- Sintaxe para fazer tanto "ao rodar os cálculos ou sair dos mesmos";
- Possibilidade de executar uma ou várias simulações simultaneamente (em paralelo) de um único "*script*";
- Possibilidade de construir uma biblioteca, podendo executar o LAMMPS através da interface criada ou fornecendo o "*wrapper Python*";
- Possibilidade de relacionar com outros códigos;

### 1.1.3.3 LAMMPS - Desvantagens

Projetado para calcular eficientemente as equações de movimento de Newton para um sistema de partículas interagentes. Muitas das ferramentas necessárias para pré e pós-processamento dos dados, para tais simulações não estão incluídas no kernel LAMMPS por vários motivos [41]:

- O desejo de manter o LAMMPS simples;
- Não são operações paralelas;
- Outros códigos já os fazem;
- Recursos de desenvolvimento limitados;
- Especificamente, o próprio LAMMPS não;
- Executar através de uma GUI;
- Construir sistemas moleculares;
- Atribuir coeficientes de campo de força automaticamente;
- Realize análises sofisticadas de sua simulação de MD;
- Visualize sua simulação de MD;
- Trace seus dados de saída;

LAMMPS, requer como entrada uma lista de coordenadas e tipos de átomos iniciais, informações de topologia molecular e coeficientes de campo de força atribuídos a todos os átomos e ligações. O mesmo em si não criará sistemas moleculares e atribuirá parâmetros de campo de força para o usuário [41].

Para sistemas atômicos, o LAMMPS fornece um comando `create-atoms` que coloca os átomos em redes de estado sólido (fcc, bcc, definido pelo usuário, etc.). A atribuição de pequenos números de coeficientes de campo de força pode ser feita através dos coeficientes: coeficiente de ligação, coeficiente de ângulo, etc. Para sistemas moleculares ou geometrias de simulação mais complicadas, os usuários normalmente usam outro código como um construtor e convertem sua saída para o formato de entrada LAMMPS, ou escrevem seu próprio código para gerar coordenadas de átomos e topologia molecular para que LAMMPS [41].

Da mesma forma, o LAMMPS cria arquivos de saída em um formato simples. A maioria dos usuários processar esses arquivos com suas próprias ferramentas de análise ou re-formatá-los para entrada em outros programas, incluindo pacotes de visualização. Tenha em mente que os cálculos complicados podem diminuir o tempo de dinamização molecular, especialmente se os cálculos não são paralelos, então, muitas vezes, é melhor deixar essa análise para os códigos de pós-processamento [41].

# FUNDAMENTOS

## 2.1 Nanoestruturas

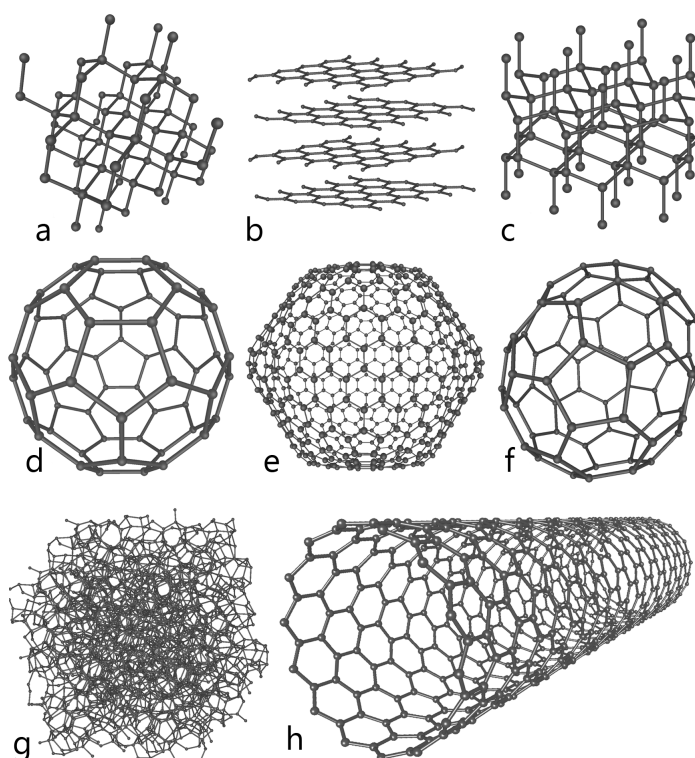
Algumas aplicações tecnológicas e inovadoras são desenvolvidas com a criação de materiais artificiais que combinam várias propriedades únicas e necessárias ao que se deseja, ressaltando que propriedades da matéria dependem não só da sua composição e estrutura, como também de seu tamanho e formato [15]. Diversos materiais são criados afim de manipular suas propriedades e potencializá-las. Os materiais bidimensionais são exemplos de estruturas com grandes aplicações tecnológicas, como os nanocompósitos ultrafortes, dispositivos eletromecânicos e materiais para células solares [42]. Materiais bidimensionais (2D) como o nitreto de boro hexagonal (h-BN) e o grafeno trouxeram um grande avanço em pesquisas científicas e tecnológicas, bem como nos campos de investigação da Física de Materiais, Ciência e Engenharia de Materiais. Novos materiais, com propriedades diferenciadas, passaram a ser preparados somente pelo controle de tamanho e forma de materiais já conhecidos, ampliando significativamente o leque de oportunidades [15, 42].

Com o surgimento desses novos materiais surgem também novas oportunidades para trabalhar antigos problemas de forma diferenciada, bem como explorar novos problemas. Dentre todos os novos materiais oriundos da Nanociência e Nanotecnologia, talvez os mais emblemáticos são os conhecidos genericamente como nanomateriais de carbono, dos quais os nanotubos de Carbono (NTC), e mais recentemente o grafeno, são os mais representativos, também ganhando contexto, temos materiais como os de Nitreto de Boro hexagonal, com estrutura similar, porém propriedades eletrônicas diferentes [42]. Não deixa de ser intrigante a descoberta de que uns dos elementos mais abundantes representado como símbolo da vida (Carbono) e constantemente associado à ciência química, seja o único constituinte de alguns dos materiais mais intrigantes conhecidos [42]. A seguir, será dado uma breve introdução ao conceito de Nanotubos de Carbono (C) e Nitreto de Boro hexagonal (h-BN), explorando um pouco suas estruturas e propriedades eletrônicas.

### 2.1.1 Nanotubos de Carbono(C)

Formado unicamente por átomos de carbono, o grafeno é um material bidimensional (2D), onde os átomos formam uma rede hexagonal. É obtido a partir da esfoliação do seu material primário denominado grafite, mostrado na Figura 2.1 (b). Há várias configurações possíveis para estruturas de carbono, as quais apresentam propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas interessantes, revelando serem de grande conveniência [6]. Desta forma, estes materiais vem sendo usados em vários tipos de dispositivos eletrônicos, como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e sensores biológicos, pontas para microscópio de força atômica (AFM) e, quando combinados a outros materiais de propriedades diferentes, como polímeros e fibras, adjuntam como forma de reforço, formando compósitos com excelentes propriedades mecânicas [5].

É um material promissor, que possui condutividade térmica que supera a do diamante combinado com uma alta resistência mecânica [6]. O grafeno é um semicondutor de “gap nulo” onde seus elétrons percorrem grandes distâncias relativas a seu tamanho, sem sofrerem algum tipo de espalhamento, comportando como chamados “férmions de Dirac”, o que em análise os faz comportar como partículas “relativísticas” sem massa[6, 43].



**Figura 2.1** esta ilustração descreve oito dos alotropos (diferentes configurações moleculares) que o carbono puro pode levar: a) Diamante b) Grafite c) Lonsdaleite d) C60 (Buckminsterfullerene) e) C540 (Fullerene) f) C70 (Fullerene) g) Carbono Amorfo h) Nanotubo de Carbono de Parede Unica [4].

A Figura 2.1, mostra uma variedade de estruturas de carbono, para este trabalho há maior

interesse na estrutura (h), pois dela podemos extrair a folha de grafeno e como é observado, grafite é um conjunto de folhas de grafeno, onde esta folha é formada por uma única camada de átomos de carbono com estado de hibridização  $sp^2$ , em uma rede hexagonal bidimensional (2D) [6]. Na geometria do grafeno, o carbono tem três elétrons fazendo ligações covalente com ângulos de  $120^\circ$  e um quarto elétron ocupando um orbital  $p_z$  que se dá perpendicular ao plano da folha de grafeno. Como a fixação dos átomos ocorre devido as ligações do tipo covalentes  $C - C$ , a estrutura alcança notáveis propriedades mecânicas destacando-se com a alta rigidez apresentada [6, 15].

Um nanotubo de carbono é conceitualmente construído como se fosse formado a partir de uma ou mais folhas de grafite (grafeno), ao ser enrolada em forma cilíndrica, como mostrado na Figura 2.2. Apesar de inúmeros estudos e avanços na área de nanotecnologia, onde vem sendo realizados vários aprimoramentos de diferentes métodos análises dos nanotubos, o entendimento completo de como processá-los ainda não atingiu um estágio onde seja possível controlar a estrutura do nanotubo de forma eficaz ao estudo do mesmo de forma experimental, mas ainda, cálculos teóricos e simulações tornam possível seu estudo [4, 5].

É importante ressaltar que a forma pela qual a folha de grafeno é enrolada, determina a estrutura dos nanotubos, além de suas propriedades físicas, tornando realmente uma observável que não se deve descartar. Os dois parâmetros estruturais que são relevantes ao estudo e confecção de nanotubos são: diâmetro( $d_t$ ) e ângulo quiral ( $\theta$ ) (também chamado de quiralidade ou helicidade) [5]. Usando a estrutura de uma rede do tipo hexagonal de forma bidimensional(2D), pode-se descrever, em primeira aproximação, a estrutura eletrônica dos nanotubos.

Define-se o vetor quiral  $C_h$  como sendo uma combinação dos vetores de base ( $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ ) da rede do grafeno [5]. O vetor quiral  $C_h$  conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal sendo definido como

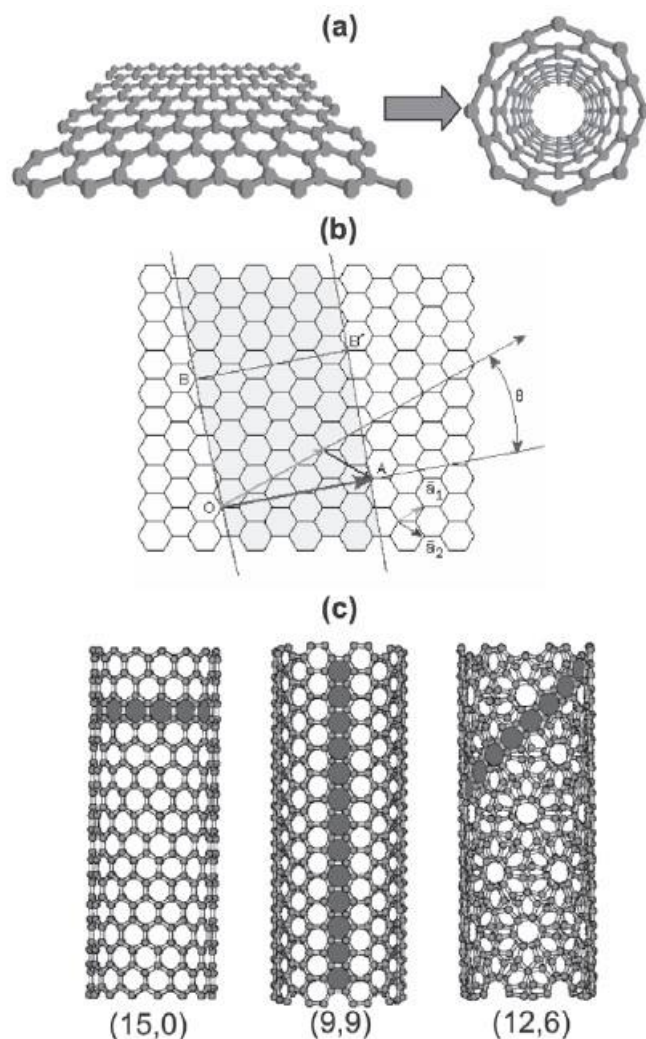
$$C_h = n.\vec{a}_1 + m.\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (2.1)$$

onde, n e m são inteiros. Os vetores  $a_1$  e  $a_2$  possuem módulos iguais sendo

$$|a_1| = |a_2| = 3^{1/2}.a_{C-C} = 3^{1/2}.1,42 = 2,46A^\circ \quad (2.2)$$

onde  $a_{C-C}$  é a distância da ligação carbono/carbono na folha de grafite. Desprezando os efeitos de curvatura no comprimento das ligações  $a_{C-C}$ , o diâmetro do nanotubo pode ser determinado a partir do módulo do vetor quiral  $C_h$ . O comprimento da circunferência do nanotubo é  $|C_h| = \pi d_t$  [5]. O módulo de  $C_h$  é facilmente determinado em termos de  $a_{C-C}$  e dos índices  $n$  e  $m$ :

$$d_t = |C_h|/\pi = a(n^2 + m^2 + nm)^{1/2}/\pi \quad (2.3)$$



**Figura 2.2** (a) Formação do Nanotubo a partir da folha de grafite; (b) exemplo de definição do vetor quiral, no caso com  $n=4$  e  $m=2$ . (c) Nanotubos com as seguintes quiralidades de  $\theta = 0^\circ$  (15,0)  $\theta = 30^\circ$  (9,9) e  $\theta = 19^\circ$  (12,6), como uma representação demonstrativa [5].

O cálculo do diâmetro realizado usando-se a equação acima, negligencia os efeitos da curvatura no comprimento de ligações C-C e é válido para nanotubos com diâmetros maiores que 1,0 nm. Para nanotubos com grande curvatura (pequeno diâmetro) o cálculo de  $d_t$  usando a equação acima já não é mais uma boa aproximação [5]. O ângulo quiral ( $\theta$ ) é também obtido a partir dos índices  $n$  e  $m$  e é dado por

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \quad (2.4)$$

Os nanotubos com  $\theta = 0^\circ$  e  $30^\circ$  são aquirais e denominados de “zig-zag” (n,0) e “armchair” (n,n), respectivamente. Os nanotubos com  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  são denominados de quirais [5]. Exis-

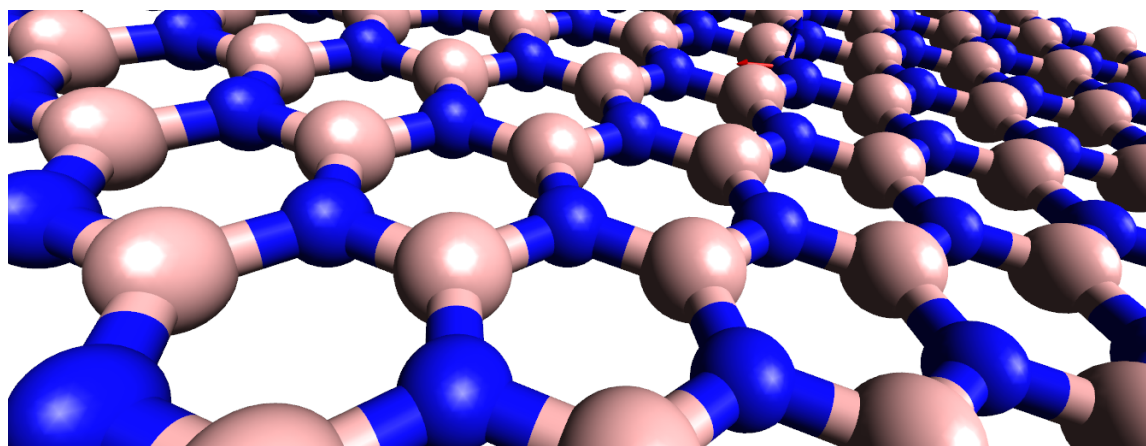


tem diferentes métodos utilizados para se calcular e definir propriedades eletrônicas dos dados nanotubos de carbono (NTC's). Um dos métodos mais simples é determinar as propriedades dos nanotubos, levantando em base as compostas pelo grafeno. Como já levantado, o grafeno possui um “gap” (separação entre as bandas de valência e condução) de energia nulo nos pontos  $K$  da zona de Brillouin, ou seja, a banda de valência toca a banda de condução nestes pontos [5, 44]. Já para os nanotubos, os estados eletrônicos permitidos, comparados com o grafeno, são restritos, pois ao longo da circunferência do nanotubo existe uma quantização dos comprimentos de onda associados à função de onda dos elétrons. Somente são permitidos comprimentos de onda com uma relação de número inteiro com o comprimento da circunferência do nanotubo [44].

Como os nanotubos são bastante longos (comprimento micrométrico), se comparado com a dimensão nanométrica, os vetores de onda ao longo do eixo são contínuos. Em geral, o caráter metálico ou semicondutor do nanotubo é determinado pelos índices  $n$  e  $m$ . Devido às propriedades de simetria do grafeno tem-se a seguinte classificação: se  $n - m$  for múltiplo de 3, o nanotubo é semicondutor de “gap” quase nulo e, se  $n - m$  não for múltiplo de 3 o nanotubo é semicondutor. No caso especial onde  $n = m$  o nanotubo é metálico [5, 44].

### 2.1.2 Nanotubos de Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN)

Nitreto de boro (BN) e seus alótropos, ocupam o lugar marcante na área de materiais neorgânicos e são a base de muitas tecnologias modernas, sendo ligadas com aspecto em quatro propriedades de modificações polimórficas no BN: duas semelhantes ao grafite, Nitreto de Boro hexagonal (hBN) e romboédrico (rBN); Nitreto cúbico de Boro (cBN) e wurtzite (wBN) [45].



**Figura 2.3** Estrutura do Nitreto de Boro Hexagonal (hBN), com apenas um átomo de espessura [6].

O nitreto de boro hexagonal (h-BN), um material em camadas semelhante à grafite, é um dielétrico promissor. A monocamada h-BN, o chamado “grafeno branco”, pode ser útil como substrato dielétrico bidimensional (2D) complementar para eletrônicos de grafeno. Esses filmes atômicos mostram um grande intervalo de banda de energia óptica de 5,5 eV e são altamente

transparentes em uma ampla faixa de comprimento de onda [46]. As propriedades mecânicas dos filmes de h-BN, medidos por nanoindentação, apresentam módulo elástico 2D na faixa de 200-500 N/m [45, 46].

Suas propriedades de relacionadas ao *Gap* ainda não são totalmente claras no momento, mesmo que a estrutura da banda tenha sido estudada experimentalmente e teoricamente [47]. As propriedades diretas e indiretas do *Gap* foram relatadas variando de 3,6 a 7,1 eV [46]. Se a borda da banda é de natureza direta ou indireta, pode ser determinada pela medição da luminescência e absorção relacionadas à excitação em sua proximidade. No entanto, nem a luminescência de excitação de banda, nem a absorção até agora foram mensuráveis. Essa aparente contradição decorre principalmente da qualidade cristalina das amostras utilizadas, o que tem sido insuficiente para estudar a natureza do *Gap* de forma intrínseca. Conseqüentemente, é necessária uma técnica para sintetizar uma amostra cristalina pura para esclarecer a natureza da borda da banda [47].

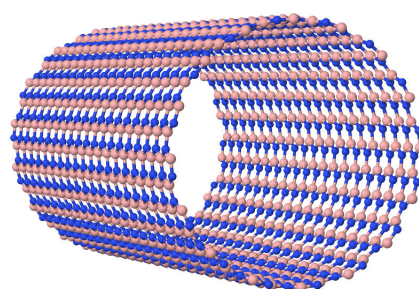
A intensidade de pico de h-BN é mais de 103 vezes superior à da luminescência de excitação indireta de um diamante puro tipo II [47]. Note-se que a luminescência de excitação livre do diamante é tão intensa que sugere que o diamante puro do tipo II, tenha potencial para aplicações de dispositivos ópticos, embora o diamante seja um material de bandagem indireta [46, 47]. Esta forte emissão no h-BN é evidência da natureza de *Gap* direto do material, ou seja, a emissão próxima a borda da banda energética de intervalo direto, pode ser intensa porque a banda de condução mínima e o máximo da banda de valência. Na aproximação da massa efetiva, a emissão pode ser descrita em termos de transferência de energia entre as ondas “Bloch” de quase o mesmo momento, próximo da banda de condução mínima e máxima da valência, satisfazendo a regra de conservação do momento, independentemente da origem da banda a emissão de borda está relacionada à impurezas ou à excitação [47].

O nitreto de boro hexagonal (h-BN) é uma escolha adequada para o estudo. Este isolante de *Gap* largo tem uma estrutura em camadas muito semelhante à do grafeno, que também será um material de estudo deste trabalho. [48]. A falta de correspondência da rede de grafeno com nitreto de boro hexagonal é inferior a 2 por cento. Assim como em grafite, a interação entre camadas BN adjacentes é fraca [47]. Eletronicamente, h-BN é um isolante de *Gap* largo, com experimentalmente um *Gap* de 5,97 eV [48].

Com base nessa informação estrutural, foi construído nanotubos de h-BN, equivalentes aos de grafeno, buscando mesma quiralidade e proporção, com objetivo de comparação, assim a construção destes nanotubos é equivalente a já citado na seção de nanotubos de carbono [48]. Apesar de estruturas semelhantes o nitreto de boro (Boron Nitride - BN) é um composto químico binário formado pelos elementos Boro ( $B, 1s^2 2s^2 2p^1$ ) e Nitrogênio ( $N, 1s^2 2s^2 2p^3$ ), na mesma proporção de átomos. Tal composto é formado por um elemento com capacidade de doar elétrons (B) e outro com capacidade de receber elétrons (N) [49]. Isso possibilita a exis-

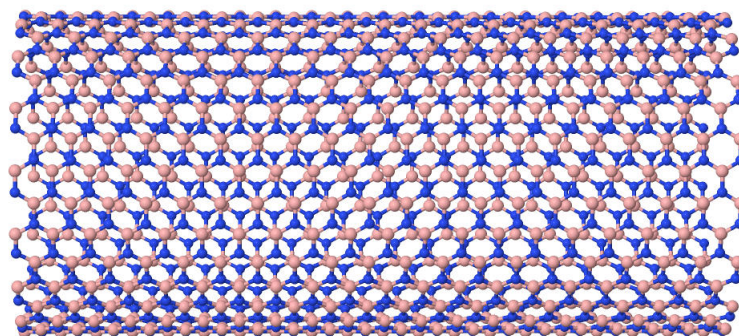
tência de diversas formas estruturais assim como as do carbono e propriedades o que relevam grandemente o seu potencial e interesse [6, 50].

Assim como o grafeno os filmes de h-BN têm várias propriedades de grande interesse industrial, como uma relevante estabilidade em altas temperaturas, chegando até 1000 °C, baixa constante dielétrica, alta resistência mecânica (podendo ser um ótimo material indicado a formação de compósitos), relevante condutividade térmica, elevada dureza e boa resistência a corrosão [6, 15]. Como uma forma análoga ao grafite, dentro de cada camada de h-BN os átomos de nitrogênio e boro estão unidos por ligações do tipo covalentes, enquanto entre as diferentes camadas ocorre uma força de Van der Waals [6, 15].



Jmol

(a)



Jmol

(b)

**Figura 2.4** a) Vista frontal de um nanotubo de h-BN b) Lateral do mesmo.

## 2.2 Transporte de Momento Linear - Viscosidade

A viscosidade está diretamente relacionada a Mecânica dos Fluidos, ou seja, estudo de fluidos em movimento (dinâmica dos fluidos) ou em repouso (estática dos fluidos). Tanto gases, quanto líquidos, são caracterizados como fluidos, onde apresentam aplicações em diversas áreas, com destaque em engenharia [7]. Quando analisamos cuidadosamente este assunto, podemos perceber que praticamente tudo a nossa volta é um fluido, se move em um ou é muito próximo a ele.

Os dos principais obstáculos da teoria estão relacionados a geometria e viscosidade [7]. Um problema comum é que em velocidades relativamente baixas a viscosidade tem um efeito desestabilizador sobre todos fluidos, dando origem a um fenômeno desordenado e aleatório chamado de turbulência, que não é o caso apresentado neste trabalho.

A viscosidade é uma medida de forma quantitativa da resistência de um fluido ao escoamento. Mais detalhadamente, ela determina a taxa de deformação do fluido a uma dada tensão de cisalhamento. Como exemplo de referência à viscosidade interligada ao cotidiano, podemos descrever o como nos movemos facilmente através do ar, que apresenta uma viscosidade muito baixa. Em comparação, nos movermos em água requer um esforço muito maior, pelo motivo que, a água apresenta uma viscosidade aproximadamente 50 vezes maior que a do ar [7, 8]. Um outro exemplo interessante é que um magma félsico de alta viscosidade criará um vulcão alto e íngreme, porque não pode fluir com facilidade a menos que se esfrie. Enquanto a lava máfica de baixa viscosidade criará um vulcão de bocal largo e com inclinação rasa [51]. Todos os fluidos reais (exceto superfluidos) têm alguma resistência ao estresse e, portanto, são viscosos, mas um fluido que não possui resistência ao esforço de cisalhamento é conhecido como fluido ideal.

Considere o comportamento de um elemento de fluido entre as placas infinitas. A placa superior se move com uma velocidade constante de forma em que a tensão de cisalhamento é dada por

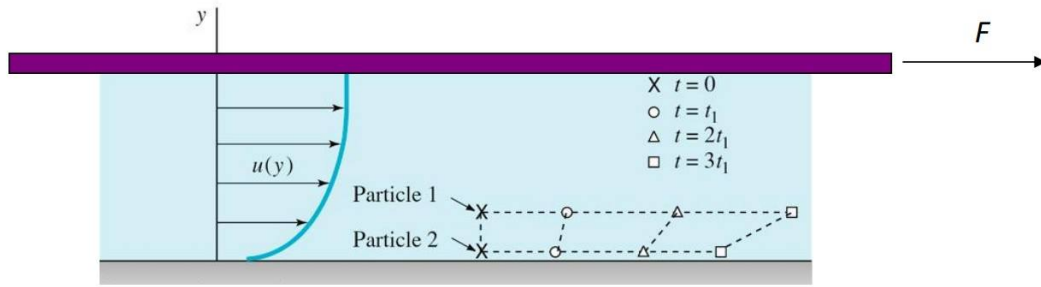
$$\tau_{yx} = \lim_{\delta A_y \rightarrow 0} \frac{\delta F_x}{\delta A_y} = \frac{dF_x}{dA_y}, \quad (2.5)$$

onde  $\delta A_y$  é a área do fluido em contato com a placa, e  $\delta F_x$  é a força exercida pela placa sobre o mesmo. Durante o intervalo de tempo  $\delta t$ , o fluido é deformado da forma para a posição apresentada na figura abaixo:

Assim a taxa de deformação do fluido é dada por:

$$\tau \propto (du/dy) \quad (2.6)$$

$$\tau = \mu(du/dy) \quad (2.7)$$



**Figura 2.5** comportamento de um elemento de fluido entre as placas infinitas, com uma dada força aplicada a placa superior [7].

$\mu$  é a constante de proporcionalidade, viscosidade absoluta ou dinâmica.

Fluidos nos quais a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação são chamados fluidos newtonianos [7, 52]. Quando a tensão cisalhante não é diretamente proporcional à taxa de deformação, dizemos que o fluido é não newtoniano [7, 52].

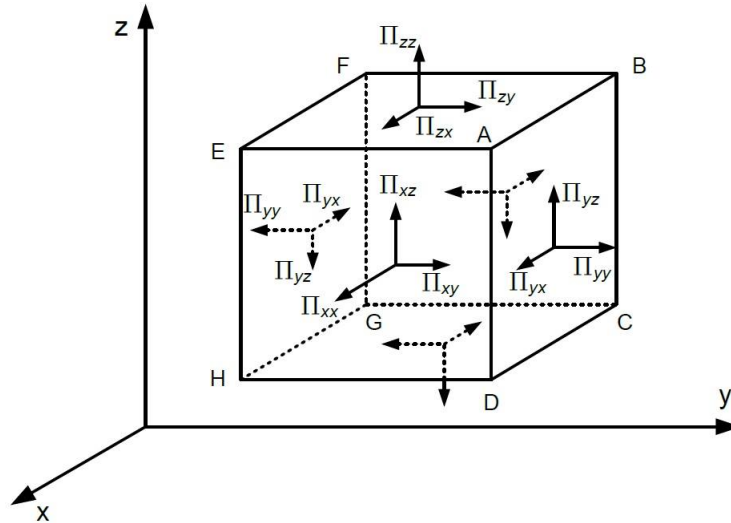
Um fenômeno interessante a este trabalho é que em líquidos a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, o que advém do fato que o espaçamento entre as moléculas diminui e com isso a uma redução da atração molecular [7, 52]. Já em gases, a viscosidade aumenta ao se elevar a temperatura, pois o espaçamento entre as moléculas se torna maior e ocorre aumento de colisões entre as moléculas [7, 52].

Um outro fato importante é que há uma variação da viscosidade de acordo com a pressão, mas é geralmente desprezada [7]. A temperatura tem um forte efeito e a pressão em um efeito moderado se comparado, sobre a viscosidade. A viscosidade dos gases e da maioria dos líquidos aumenta bem suavemente com a pressão. A água, um objeto de estudo deste trabalho tem um comportamento anormal, apresentando um decréscimo muito suave abaixo de  $30^{\circ}\text{C}$  [7]. A variação na viscosidade é muito pequena para pressões de até 100 atm, sendo o motivo em que é desprezado tais efeitos neste trabalho. A viscosidade da água na temperatura de  $T_0 = 273,16\text{K}$ , tem um efeito moderado de “resistência” equivalente a  $0.001792\text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$  [7].

Estas tensões podem ser representadas por um tensor de segunda ordem chamado tensor tensão, representado por:

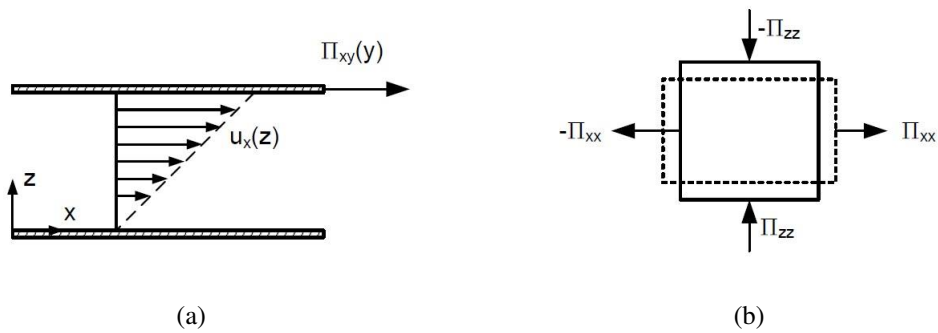
$$\Pi = \begin{bmatrix} \Pi_{xx} & \Pi_{xy} & \Pi_{xz} \\ \Pi_{yx} & \Pi_{yy} & \Pi_{yz} \\ \Pi_{zx} & \Pi_{zy} & \Pi_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

Como podemos observar as tensões cisalhantes deformam o fluido como meio de transporte de elemento, iniciando e gerando gradiente de velocidade ao mesmo, enquanto tensões



**Figura 2.6** Representação das componentes do tensor tensão sobre um elemento de volume de fluido [8].

normais tendem a compressão ou expansão [8]. A viscosidade em si é analisada através do comportamento das tensões descritas até então, e pode ser classificada como uma propriedade de transporte, ou seja a capacidade que um dado fluido tem de transferir momento linear ou deformações, decorrendo de interação a sua massa [8].



**Figura 2.7** (a) Tensão com forma cisalhante (b) Tensão com forma normal [8].

Para um fluido em repouso (estático), todas as componentes que o envolvem exceto a componente da diagonal central são nulas, assim não haverá atuação de tensões cisalhantes. Se o fluido for do tipo isotrópico, ou seja, possui propriedades físicas que são independentes da direção, e em particular em x, y e z, por si são igualitárias, de forma que sejam invariantes sob qualquer rotação de eixos que o sistema possa sofrer [8]. Assim podemos reescrever a componente  $\Pi$  para um fluido de forma isotrópica e em repouso para

$$\Pi_{ij} = -P\delta_{ij} \tag{2.9}$$

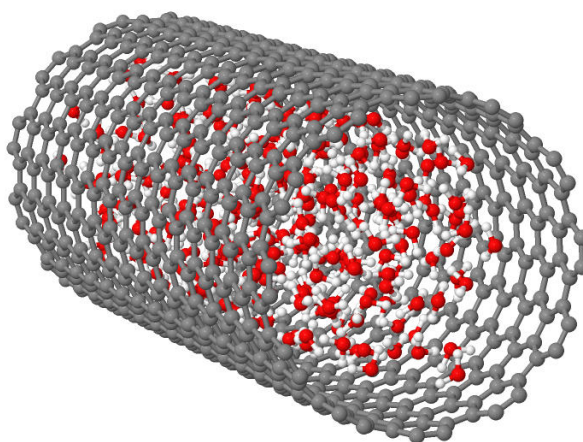
onde a variável P é uma dada pressão termodinâmica de equilíbrio e  $\delta_{ij}$  é uma função do

delta de "Kronecker", de forma que  $\delta_{ij} = 1$  para todo  $i = j$  e  $\delta_{ij} = 0$  para todo  $i \neq j$ , sendo  $i$  e  $j$  as direções propostas dos eixos.

# SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR COM LAMMPS

## 3.1 Dinâmica Molecular com Nanotubos de Carbono e de h-BN

Apresentaremos, a seguir, os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular para viscosidade aparente em diferentes dimensões de confinamento. Logo após, discutiremos a influência do confinamento sobre essas propriedades. O modelo de água utilizado é o SPC/E (do inglês, *extended simple point charge*), um modelo de três sítios de cargas pontuais proposto por Berendsen, Grigera e Straatsma (1987)[53]. Então, como extrair a viscosidade



Jmol

**Figura 3.1** Exemplo da estrutura de nanotubos com moléculas de água usados na simulação.

aparente de um sistema composto de água confinada no interior de um dado nanotubo? Bom, no sistema analisado experimentalmente por Secchi et. all [2] ocorria de um dado fluxo de água no interior de nanocapilares acoplados em nanotubos, posteriormente esse fluxo seria analisado por partículas de rastreamento. O modelo que propomos, não sera a água em movimento e sim o nanotubo, com as moléculas de água inicialmente em repouso. Observando a Figura 3.1, podemos imaginar que, no momento que o tubo começar a se mover, com velocidade constante haverá transferência de energia para as moléculas de água, de forma a aumentar o gradiente de velocidade na mesma direção de propagação do tubo. As moléculas oferecerão resistên-



cia ao movimento, por inicialmente estarem em repouso e equilíbrio em seu interior, então, inicialmente, foi estabelecido uma expressão que descrevesse a força média  $\langle F_z \rangle$  que seria transferida as moléculas de água ao longo do tempo.

Para os nanotubos com confinamentos de até dois nanômetros de diâmetro (os apresentados neste trabalho), por serem mais significativos a diâmetros maiores [54]. É razoável que a força média exercida nas moléculas, e pelos tubos terá as seguintes características da relação abaixo, onde  $\langle v_z \rangle$  é a velocidade média nas moléculas de água e  $\langle F_z \rangle$  a força média

$$\langle F_z \rangle = \begin{cases} 0 & \text{se } \langle v_z \rangle = v_{max} = v_{tubo} \\ F_{max} & \text{se } \langle v_z \rangle = 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

A expressão mais simples que satisfaz essas características e

$$\langle F_z \rangle \propto (v_{tubo} - \langle v_z \rangle) \quad (3.2)$$

ou

$$\langle F_z \rangle = n(v_{tubo} - \langle v_z \rangle) \quad (3.3)$$

sabemos que a força média destas moléculas descrita pela mecânica clássica Newtoniana é

$$\langle F_z \rangle = m \frac{d \langle v_z \rangle}{dt} \quad (3.4)$$

substituindo na Equação 3.3 e separando os componentes, temos que

$$n v_{tubo} = m \frac{d \langle v_z \rangle}{dt} + n \langle v_z \rangle \quad (3.5)$$

dividindo a Equação 3.5 pelo comprimento do nanotubo, teremos uma expressão com  $\eta$  apresentando unidade de viscosidade

$$\eta v_{tubo} = \lambda \frac{d \langle v_z \rangle}{dt} + \eta \langle v_z \rangle \quad (3.6)$$

Resolvendo a equação acima buscando solução para  $\langle v_z \rangle$ , encontramos a equação que descreve como o sistema evolui com o tempo, apresentando a dependência de uma constante  $\eta$  denominada de Viscosidade Aparente

$$\langle v_z \rangle = v_{tubo} \left( 1 - e^{-\frac{\eta t}{\lambda}} \right) \quad (3.7)$$

Onde  $v_{tubo}$  e  $\lambda$  são conhecidos de antemão. Então, só uma constante precisa ser obtida do ajuste, sendo utilizada para os gráficos a seguir e para cálculo da viscosidade aparente.

### 3.1.1 Resultados do Potencial Empírico: Lennard-Jones

Simulações de dinâmica molecular consistem na resolução das equações do movimento para  $N$  corpos clássicos ( $N$  átomos da estrutura) que interagem de acordo com uma função de potencial interatômico. O utilizado para descrição das interações interatômicas nesta subseção foi o de “Lennard-Jones” [28], amplamente empregado em simulações, por ser um potencial de custo computacional relativamente barato e que apresenta resultados satisfatórios.

A simulação consiste em cálculos de dinâmica molecular aplicados em nanotubos constituídos de Carbono e posteriormente de h-BN, uma vez que desejamos observar a forma em que a viscosidade muda ao confinamento. Os nanotubos utilizados são os de quiralidade (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20) [5]. Para todos os sistemas foi definido as condições de contorno periódicas somente para o eixo  $Z$ , ou seja, o eixo de propagação do nanotubo. Basicamente o mesmo terá uma velocidade constante, enquanto inicialmente as moléculas de água estarão na média estáticas em relação ao deslocamento no eixo  $Z$ . A temperatura inicial definida para a simulação será a ambiente (300k), enquanto o ensemble utilizado é do tipo microcanônico NVE.

Durante o processo da simulação, calcula-se a velocidade de cada molécula de água no eixo  $Z$  em cada determinado intervalo de tempo, e é impresso este valor em um arquivo de saída. Com este arquivo, obtemos então os gráficos de velocidade da molécula ao longo do tempo até o seu valor terminal, que será a mesma velocidade apresentada pelo tubo. Inicialmente será discutido resultados que abrangem a velocidade constante do nanotubo em 2000m/s e posteriormente velocidade de 5000m/s, afim de observar se há mudanças significativas na viscosidade em relação a esta grandeza.

**Tabela 3.1** Parâmetros para descrição do potencial de Lennard-Jones

Interação	Raio de Corte (Å)	$\epsilon$ (Kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
H-H	10,0	-	-
H-O	10,0	-	-
H-C	10,0	-	-
O-O	10,0	0,155	3,166
O-C	10,0	0,103	3,190
C-C	10,0	-	-
B-H	10,0	-	-
B-N	10,0	-	-
B-O	10,0	0,120	3,310
N-H	10,0	-	-
N-O	10,0	0,149	3,414

### Velocidade 2000m/s

As Figuras 3.2 a) Carbono e 3.2 b) h-BN, representam nanotubos de quiralidade (6,6), onde o nanotubo apresenta uma velocidade constante de 2000m/s. Como apresentado anteriormente a viscosidade é uma medida de forma quantitativa da resistência de um fluido ao escoamento [7]. No nanotubo de carbono as moléculas de água atingem a velocidade estacionaria primeiro que o de h-BN, um indicio que com o presente potencial em nanotubos de carbono, a água apresenta uma maior viscosidade que em h-BN para confinamento, pois quanto mais viscoso for a interação tubo/água maior sera a transferência de energia e mais facilmente a molécula de água atingira o estado estacionário.

Os ajustes apresentados nas Figuras 3.2 a) Carbono e 3.2 b) h-BN, foram feitos usando a solução da Equação 3.7, que se extrai o valor da razão  $\frac{\eta}{\lambda}$ , que sera usado posteriormente para calcular a Viscosidade Aparente.

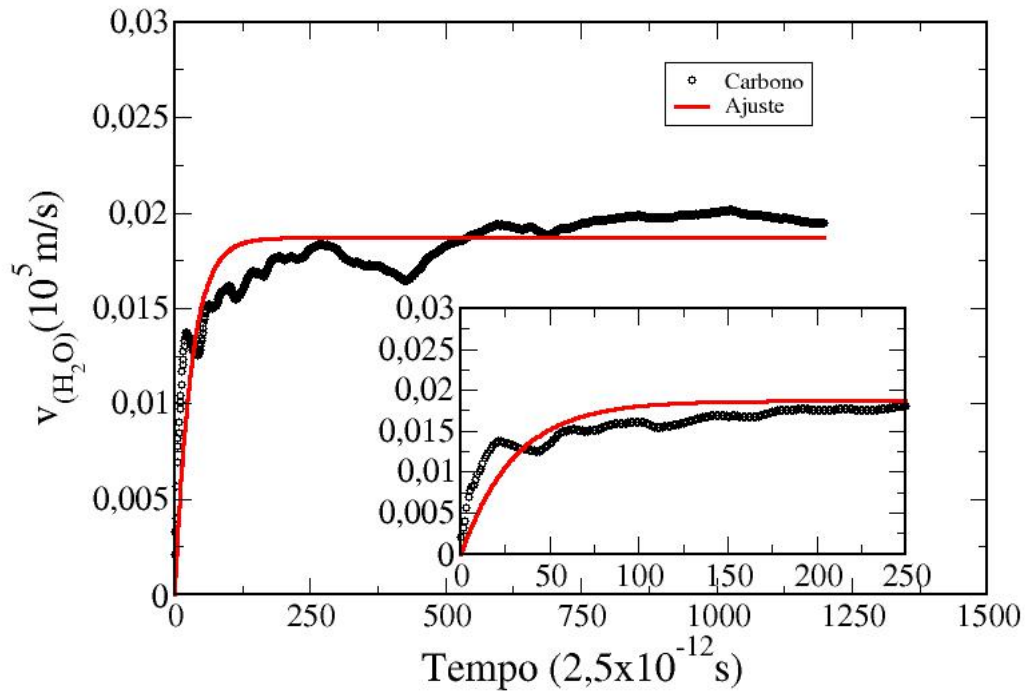
A princípio, o preenchimento espontâneo de água em cavidades como os nanotubos de carbono parece ser contraintuitivo. O mecanismo que possibilita a estabilidade da água dentro desse ambiente hidrofóbico têm sido estudado calculando-se a energia livre da água confinada em relação ao seu bulk, separando a contribuição entálpica e entrópica. Hummer, Rasaiah e Noworyta [17], foram os primeiros a sugerir a predominância da componente entrópica na energia livre favorável da água confinada em um nanotubos de carbono (6,6), onde as ligações de hidrogênio permitem uma configuração unidimensional (linha) das moléculas de água, formando o que chamamos de fila única. A rotação destas moléculas ao redor da linha formada

pelas ligações de hidrogênio aumenta a entropia rotacional significativamente em relação à estrutura tetraédrica da água bulk.

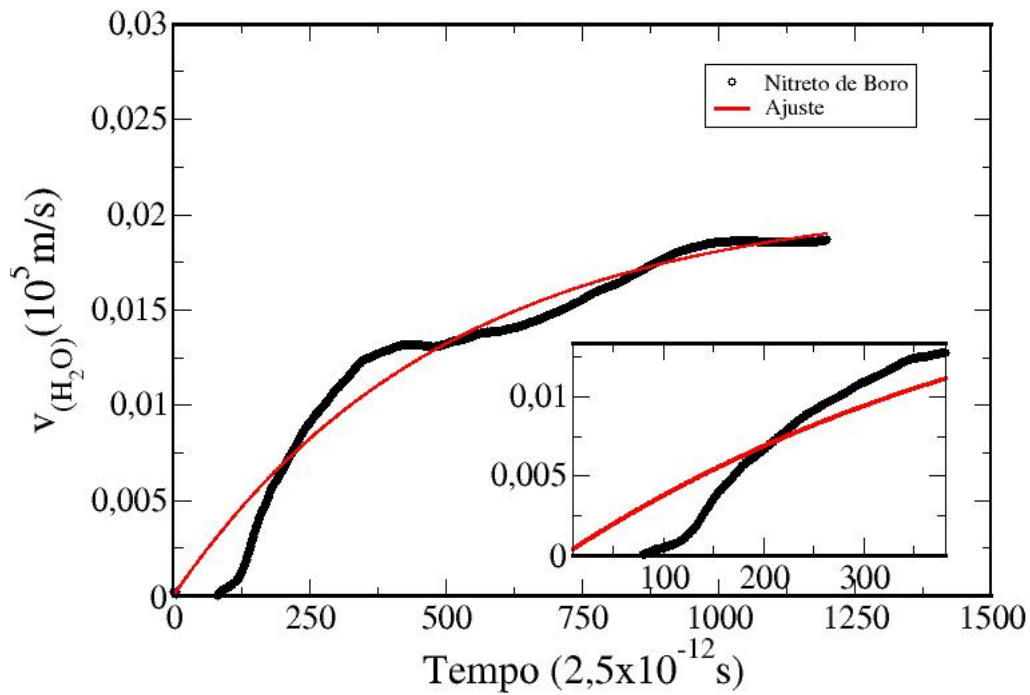
Pascal, Goddard e Jung [55], aprofundaram as considerações termodinâmicas sobre as cadeias formadas pela água dentro de nanotubos de carbono de tamanhos maiores que o apresentado por Hummer, Rasaiah e Noworyta [17], mostrando que o comportamento termodinâmico da água confinada está fortemente relacionado à estrutura assumida pela água dentro destes canais hidrofóbicos. Em particular, dentro de nanotubos de carbono de quiralidades (8,8) e (9,9), com raios de 5 a 7Å, as moléculas de água formam estruturas de formas pentagonais e hexagonais rígidas (como no gelo) que são energeticamente estáveis devido ao aumento no número médio de ligações de hidrogênio em relação à água *bulk*, esta fase pode se apresentar fracamente em nanotubos de carbono de quiralidade (10,10) e (12,12) [17].

No caso de (9,9) da Figura 3.3, podemos observar que tanto o nanotubo de carbono como o de h-BN chegam a fase estacionária rapidamente com poucos passos de simulação, o que pode indicar fortemente o citado por Hummer, Rasaiah e Noworyta [17], como as moléculas de água admitem estruturas rígidas, apresentará comportamento anômalo com uma alta viscosidade. Devido a uma estrutura semelhante à do gelo da água, haverá aumento da fricção da paredes do tubo, consequentemente aumentando a interação tubo/água. Como observado, se o nanotubo de h-BN apresentar essa fase, a anomalia deixa de ser uma propriedade particular de nanotubos de carbono, para uma propriedade particular da geometria de confinamento.

Para outros tamanhos, raios maiores que 8Å, a energia livre favorável ao preenchimento espontâneo do nanotubo é guiada pela contribuição entrópica, já que a contribuição entálpica é desfavorável devido ao número reduzido de ligações de hidrogênio por molécula. Esse aumento na entropia deve-se aos graus de liberdade rotacionais e translacionais extras proporcionados pela diminuição no número médio de de ligações de hidrogênio, o que resulta em menos vínculos, e também reduz a viscosidade até então em condicionamento máximo nos tubos de quiralidade (9,9). Tanto para o de Carbono como h-BN.

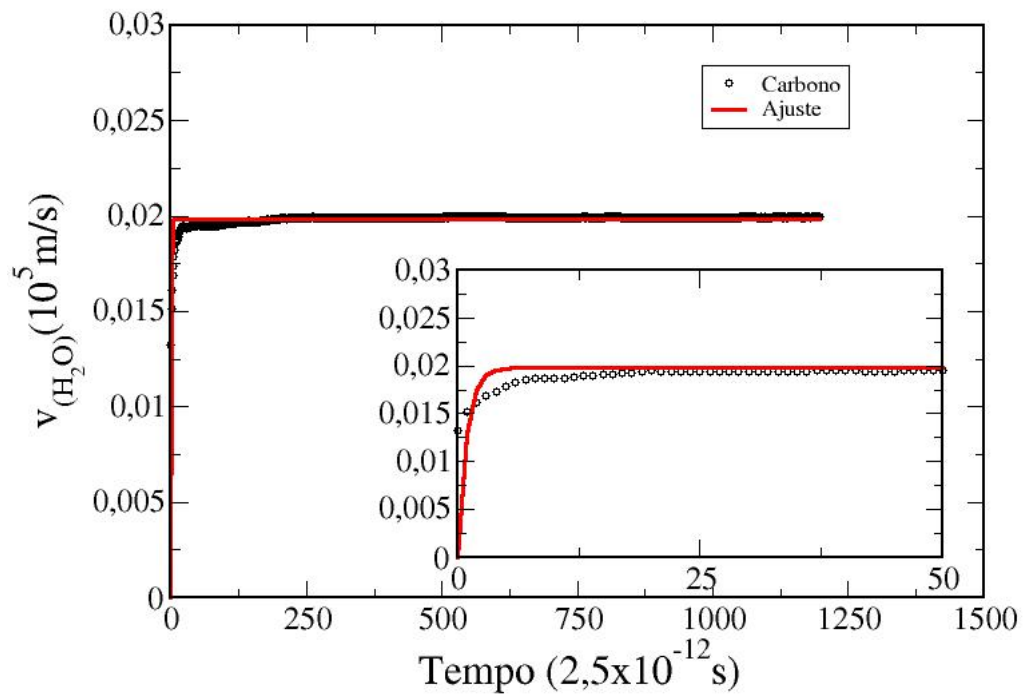


(a)

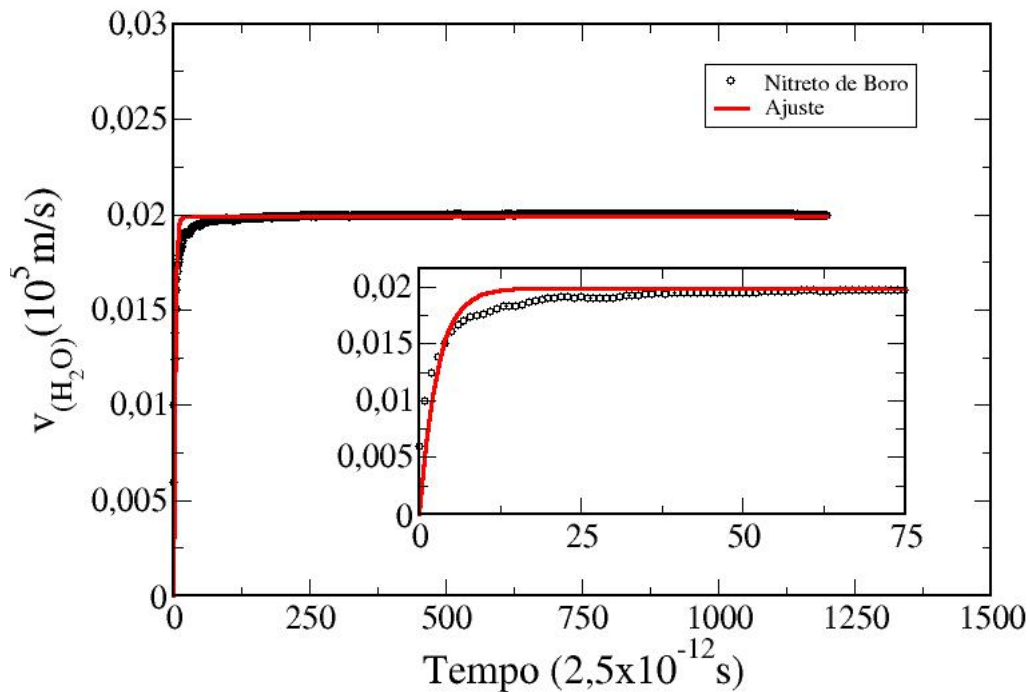


(b)

**Figura 3.2** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (6,6), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,033 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,002 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .

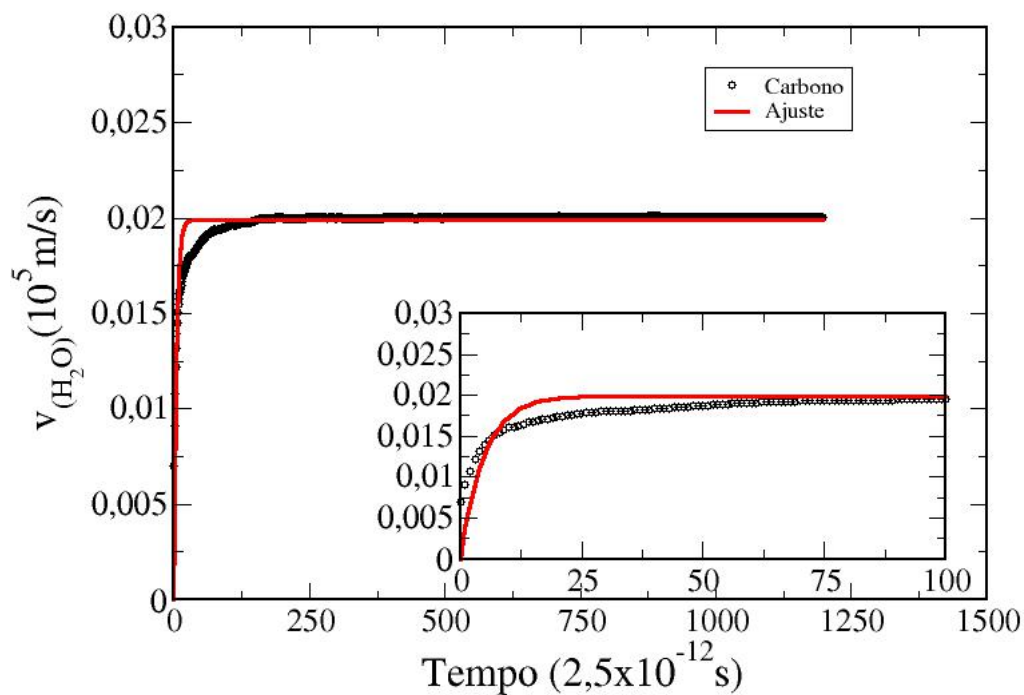


(a)

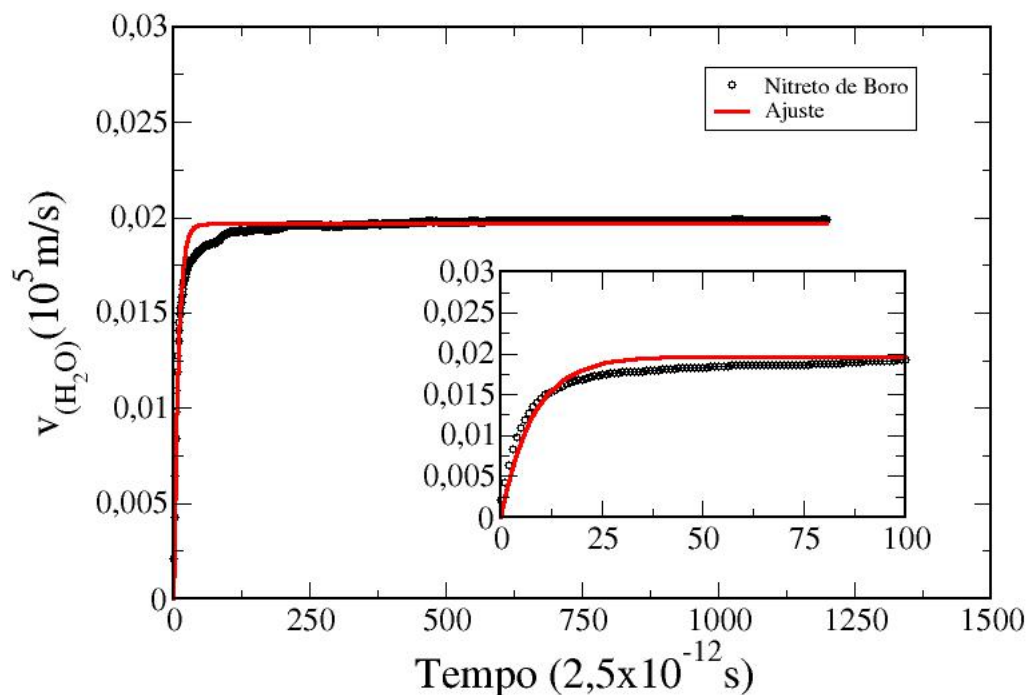


(b)

**Figura 3.3** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (9,9), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 1,037 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,365 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ ..

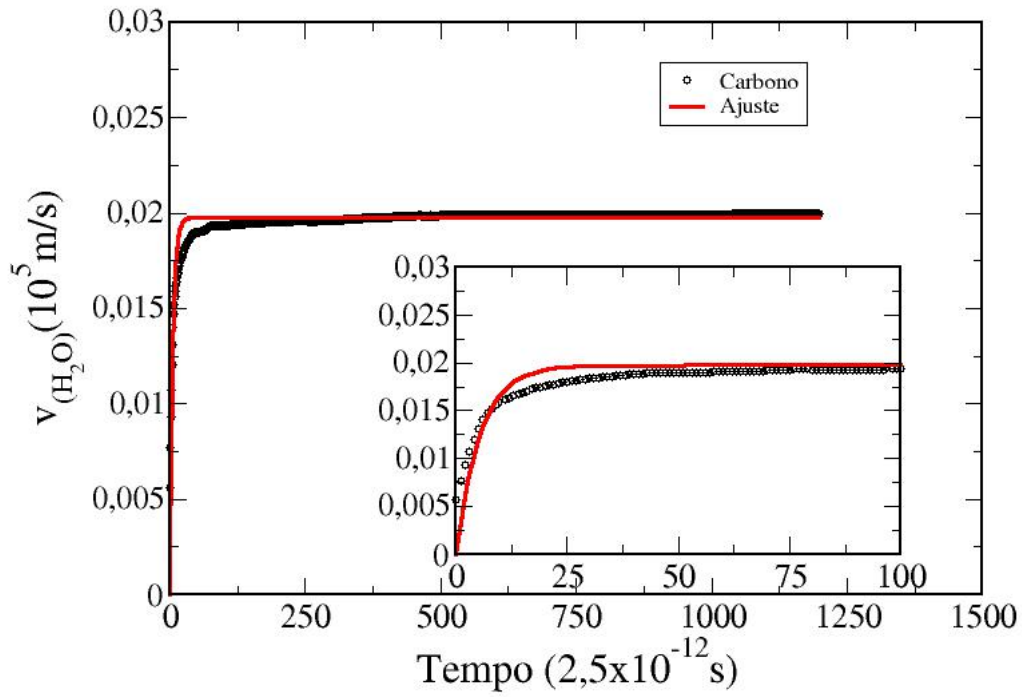


(a)

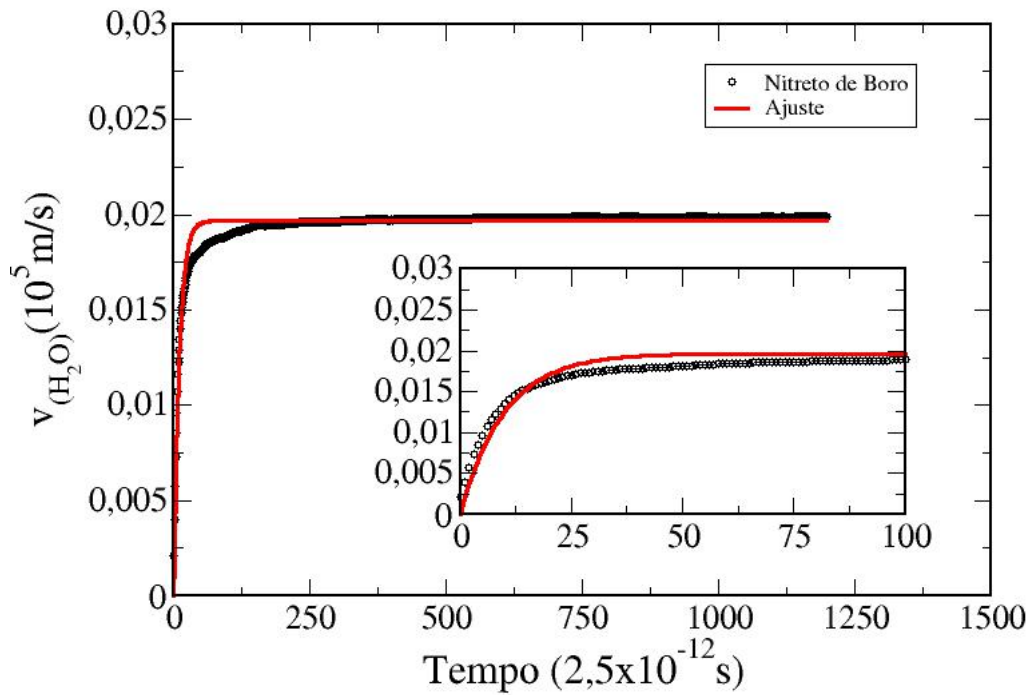


(b)

**Figura 3.4** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (12,12), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,203 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e hBN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,123 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .



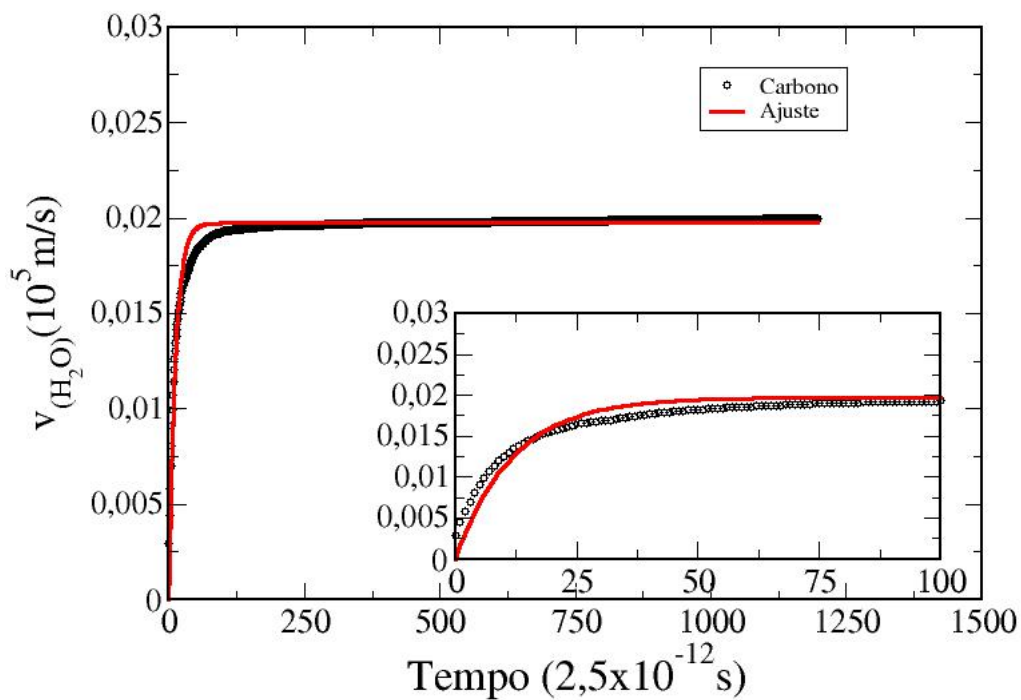
(a)



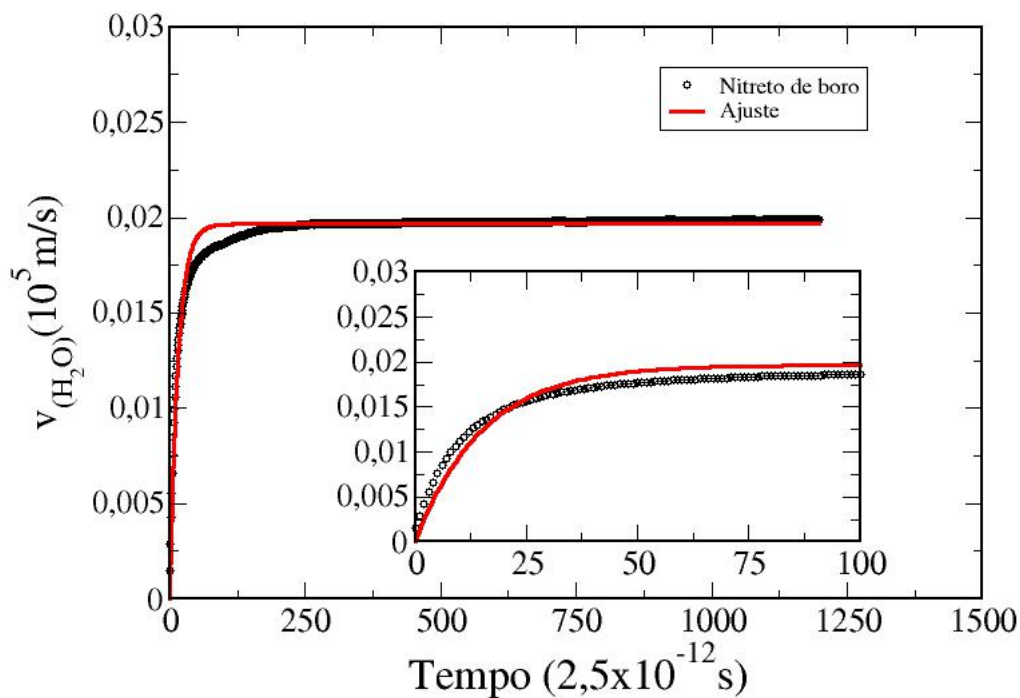
(b)

**Figura 3.5** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (16,16), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,185 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,100 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .



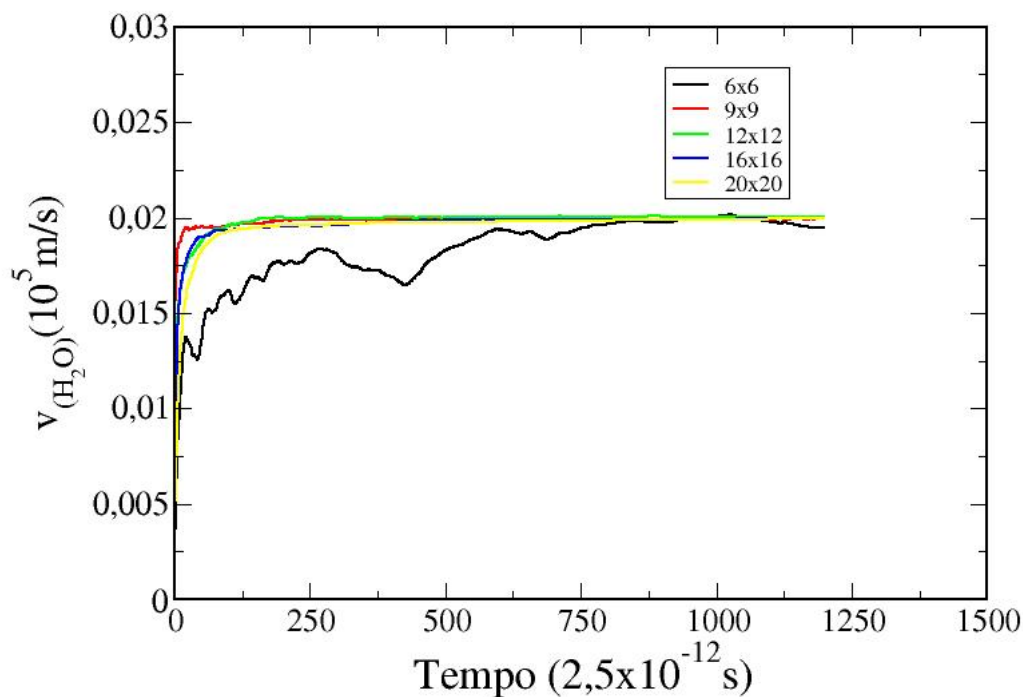


(a)

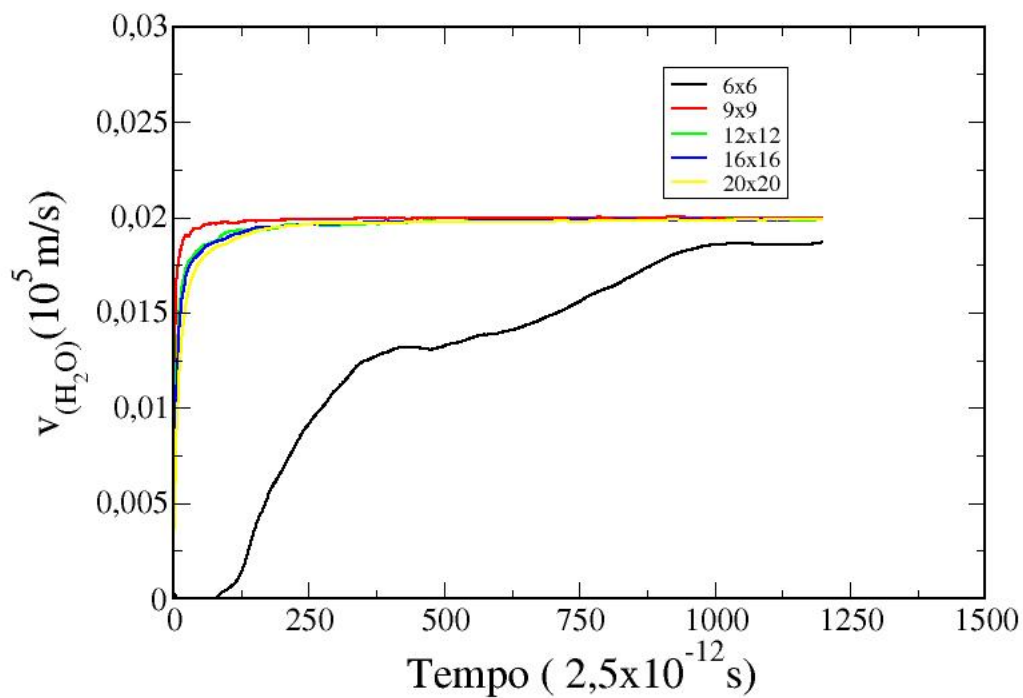


(b)

**Figura 3.6** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (20,20), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,083 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,066 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .



(a)



(b)

**Figura 3.7** (a) Relação de todos nanotubos de carbono até o estado estacionário, onde a velocidade das moléculas de água atingem a mesma do nanotubo, (b) a mesma comparação, só que para os nanotubos de BN.

Para calcular a viscosidade aparente temos a razão  $\frac{\eta}{\lambda}$  que é dada no ajuste (A) dos gráficos apresentados, dividido pelo intervalo de tempo de cada passo, logo

$$\frac{\eta}{\lambda} = \frac{A}{\Delta t} \quad (3.8)$$

isolando a variável referente a unidade de viscosidade teremos então a expressão

$$\eta = \frac{A \cdot \lambda}{\Delta t} \quad (3.9)$$

onde,  $\Delta t$  é o tempo total proposto para cada passo apresentado no gráfico e  $\lambda$  corresponde a densidade linear das moléculas de água no sistema, que é calculada através da equação abaixo

$$\lambda = \frac{m}{L} \quad (3.10)$$

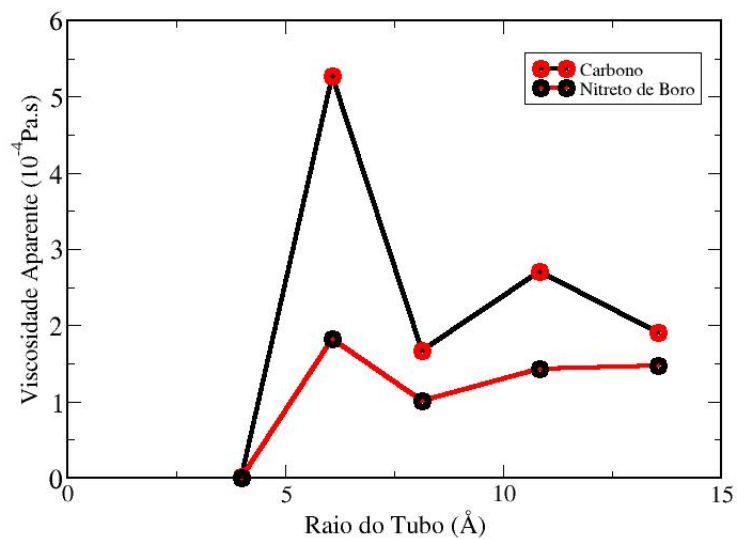
onde  $m$  é a massa das moléculas de água em kg, e  $L$  o comprimento em metros.

Uma vez determinado todas variáveis, pode-se calcular a viscosidade através da Equação 3.9 para todos gráficos  $v_{H_2O}$  por Tempo.

**Tabela 3.2** Resultados de viscosidade apresentados pelo cálculo do ajuste em cada tubo simulado com velocidade de  $2000m/s$

Quiralidade	Raio (Å)	$\eta_C(10^{-4}Pa.s)$	$\eta_{hBN}(10^{-4}Pa.s)$
(6,6)	4,005	0,014	0,001
(9,9)	6,090	5,273	1,821
(12,12)	8,135	1,669	1,014
(16,16)	10,850	2,706	1,435
(20,20)	13,560	1,902	1,478

Como podemos observar na Figura 3.8, tanto para nanotubos de carbono como para os de h-BN, o confinamento desempenha um papel dominante, podendo levar a um aumento do coeficiente de viscosidade aparente. Embora a diminuição das ligações de hidrogênio seja observado neste tubos, o confinamento geométrico supera aumentando o coeficiente de viscosidade aparente. Também podemos ver claramente na Figura 3.7 e com os valores da Tabela 3.2, que a viscosidade em nanotubos de carbono diferem das do de h-BN, onde os de carbono apresentam maior coeficiente de viscosidade aparente, que apesar de apresentarem estruturas semelhantes os nanotubos de h-BN possuem propriedade eletrônicas diferentes, que influenciam a interação tubo/água. Outro fator interessante é que a viscosidade é o inverso da difusão, e Figura 3.8 apresenta características opostas ao de difusão, apresentado pelo referente trabalho [29]. Na



**Figura 3.8** Representação da viscosidade em cada nanotubo, tanto de Carbono como h-BN, na ordem de pontos (6,6),(9,9),(12,12),(16,16) e (20,20) para a velocidade de 2000m/s.

próxima seção serão apresentados resultados referentes aos mesmos estados de confinamento, diferenciando somente na velocidade proposta ao nanotubo.

### Velocidade 5000m/s

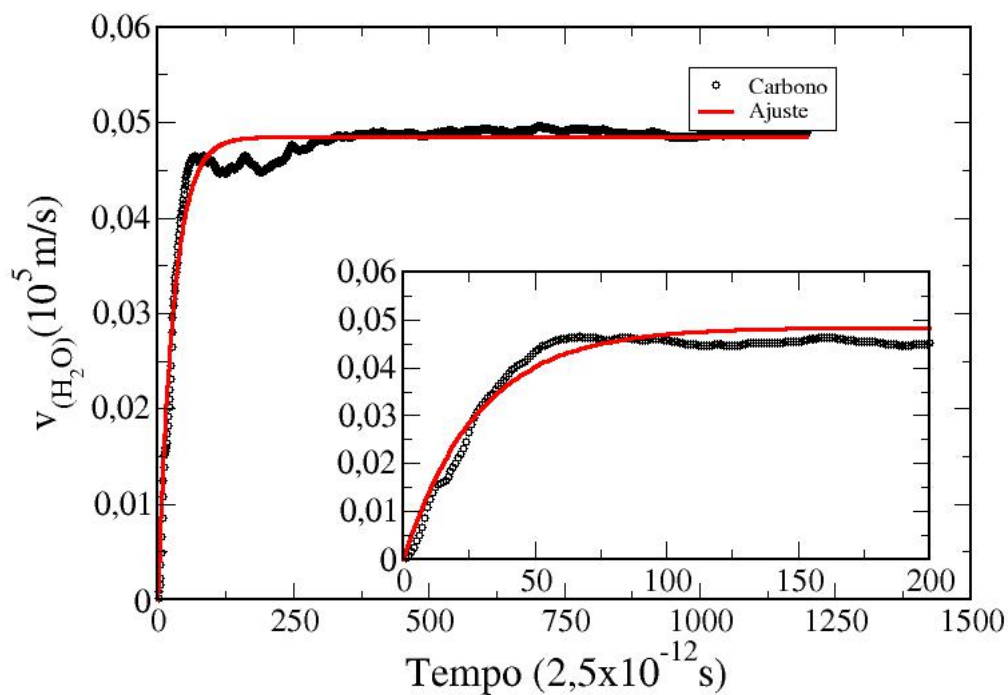
Para os resultados apresentados a seguir, foram usados os mesmos parâmetros, tanto para cálculos, como para definição de estrutura, porém a velocidade foi aumentada de 2000m/s para 5000m/s, afim de observar como a viscosidade aparente varia de acordo com a velocidade, apresentando nas posteriores figuras das constantes do ajuste Como podemos observar em Figura 3.9, que apresenta o mesmo confinamento (6,6) já apresentado, tanto o estruturado de carbono como o de h-BN em fila única. Podemos observar que mesmo com o aumento da velocidade o nanotubo composto de carbono, atinge o estado estacionário primeiro que o de h-BN. O que pode ser um indício que a viscosidade em nanotubos de carbono é maior também para o caso da velocidade 5000m/s. Como já dito número reduzido de ligações de hidrogênio fornece mais graus de liberdade para as moléculas de água que resultam em uma viscosidade menor apesar do grau de confinamento.

A difusão anômala em (9,9) (Figura 3.10) tanto em nanotubo de carbono como de h-BN devido à formação de uma de estruturas rígidas, também é apresentada com o aumento da velocidade.

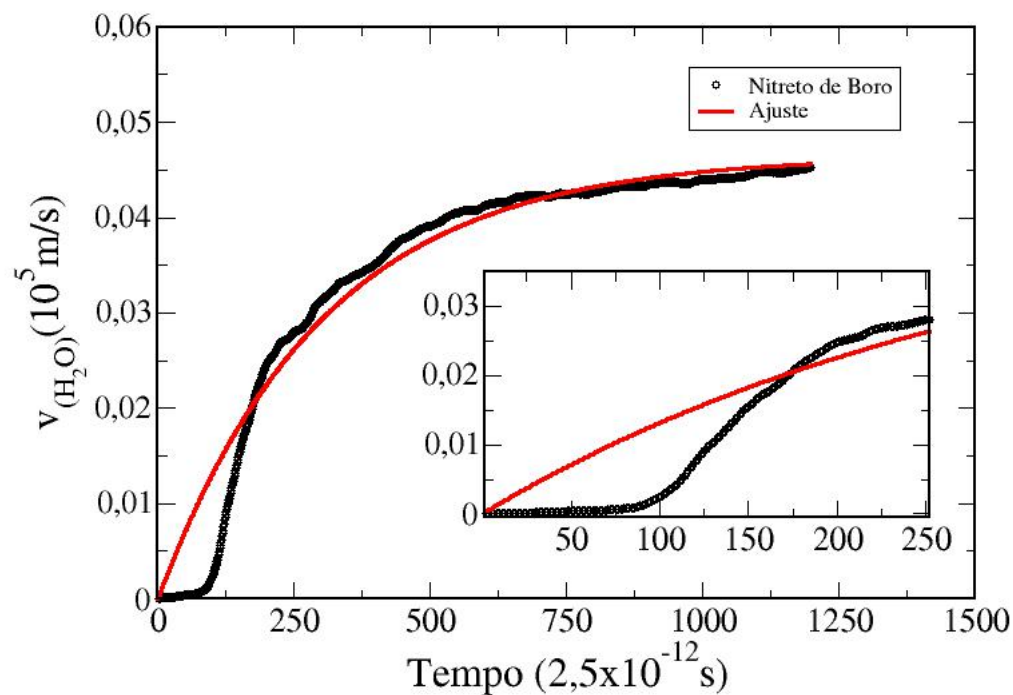
Mesmo par os maiores tubos estudados o coeficiente de viscosidade aparente é menor do que na água *bulk*, o confinamento em nanotubos de (20,20) (Figura 3.13), ainda é um estado totalmente diferente do *bulk*. Com o aumento do raio, espera-se que a viscosidade se aproxime do valor *bulk*. Quanto maior o raio do nanotubo, espera-se que haja uma contribuição da camada externa de água, em contato com as paredes do nanotubo, onde o número de ligações de hidrogênio é reduzido, e também a existência de uma região, no centro do nanotubo, onde a viscosidade será semelhante a da água *bulk*. Então para nanotubos com raios maiores que 15 Å,  $\eta$  aumenta tendendo ao valor da água *bulk*.

Como já discutido no capítulo anterior, a viscosidade é uma propriedade coletiva do sistema, proveniente do deslizamento de camadas sucessivas de fluido, umas sobre as outras. Por outro lado, a média das componentes  $\eta_{xz}$  e  $\eta_{yz}$  (viscosidade axial) diminui conforme diminuimos o diâmetro do nanotubo. Particularmente, a viscosidade da água diminui rapidamente para os tubos mais estreitos. Nossos resultados mostram, ainda, que a viscosidade da água dentro de nanotubos tanto de carbono como de h-BN com até 14 Å de raio, é uma ordem de grandeza menor do que a viscosidade da água *bulk*, para o dado potencial em ambas velocidades. Ou seja, a interação entre as moléculas de água e as paredes hidrofóbicas do nanotubo, principalmente para os tubos menores, parece enfraquecer a interação água/água, diminuindo consideravelmente a viscosidade da água confinada nestes ambientes.

Podemos observar na Figura 3.14 e 3.15 e na tabela 3.3 que para todos casos o nanotubo de quiralidade (9,9), alcança também a velocidade estacionária rapidamente, ou seja aparentemente o estado de anomalia não depende da velocidade aplicada em sí, para o dado potencial [29].

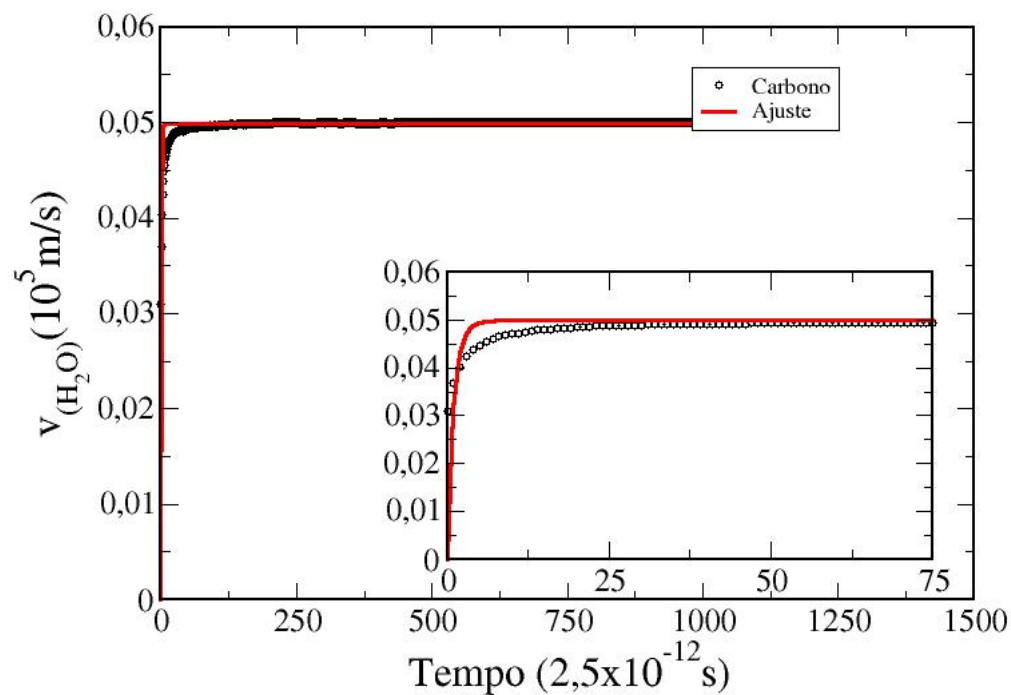


(a)

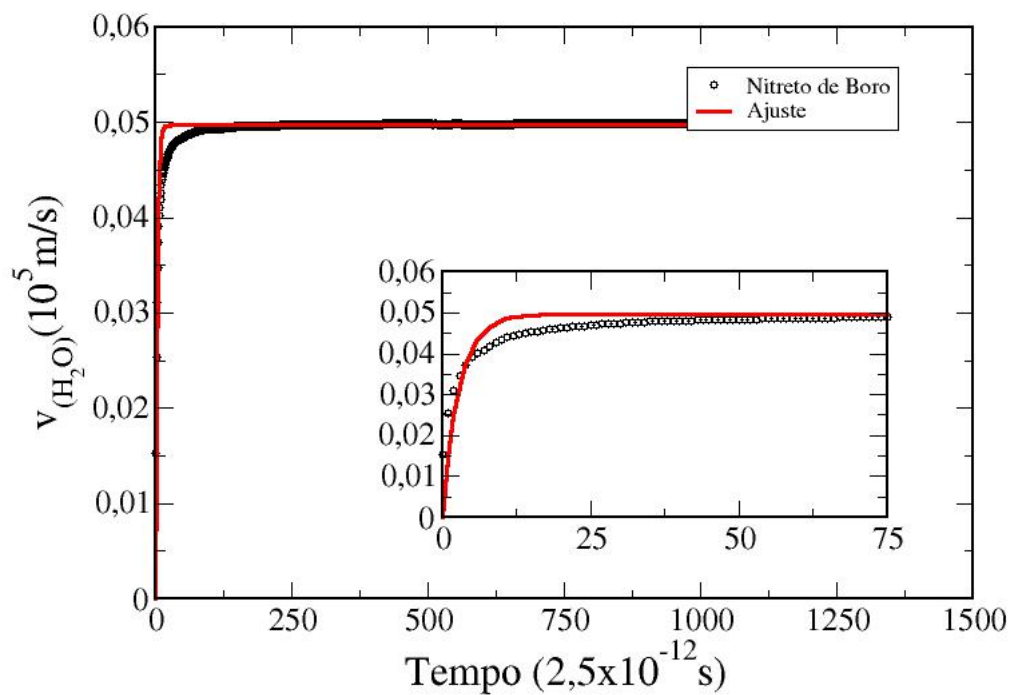


(b)

**Figura 3.9** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (6,6), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,035 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,003 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ ..

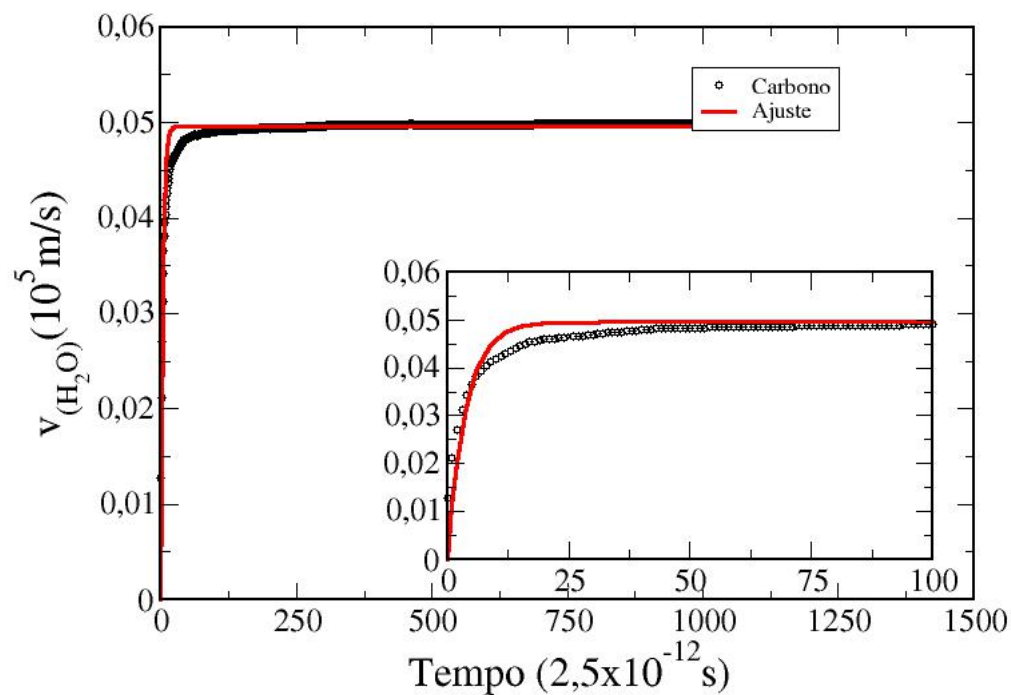


(a)

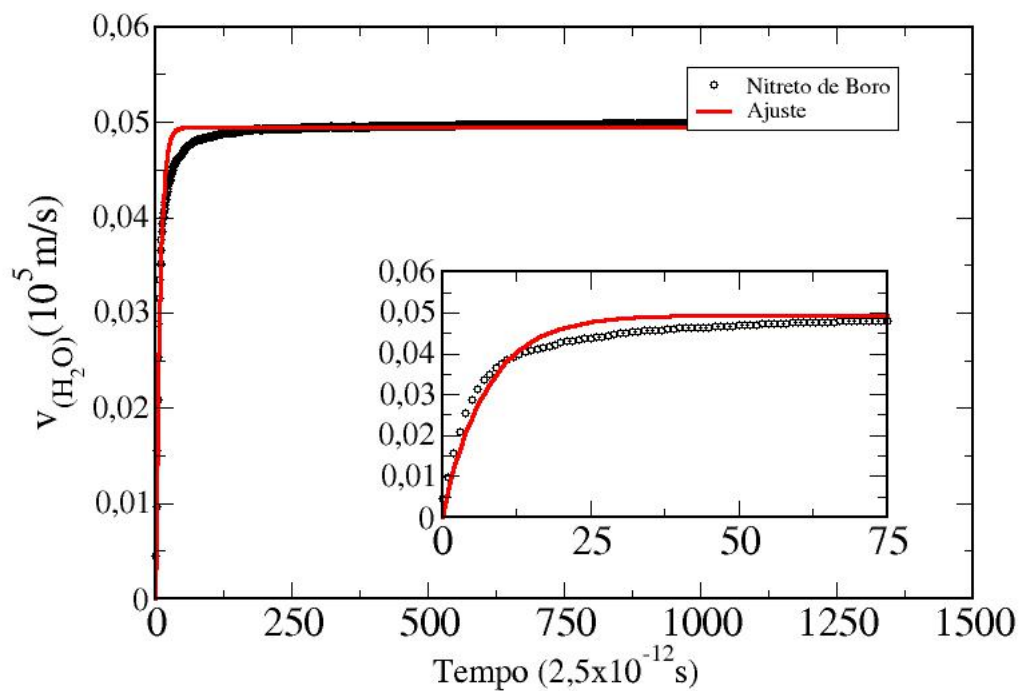


(b)

**Figura 3.10** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (9,9), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,979 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,347 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ ..



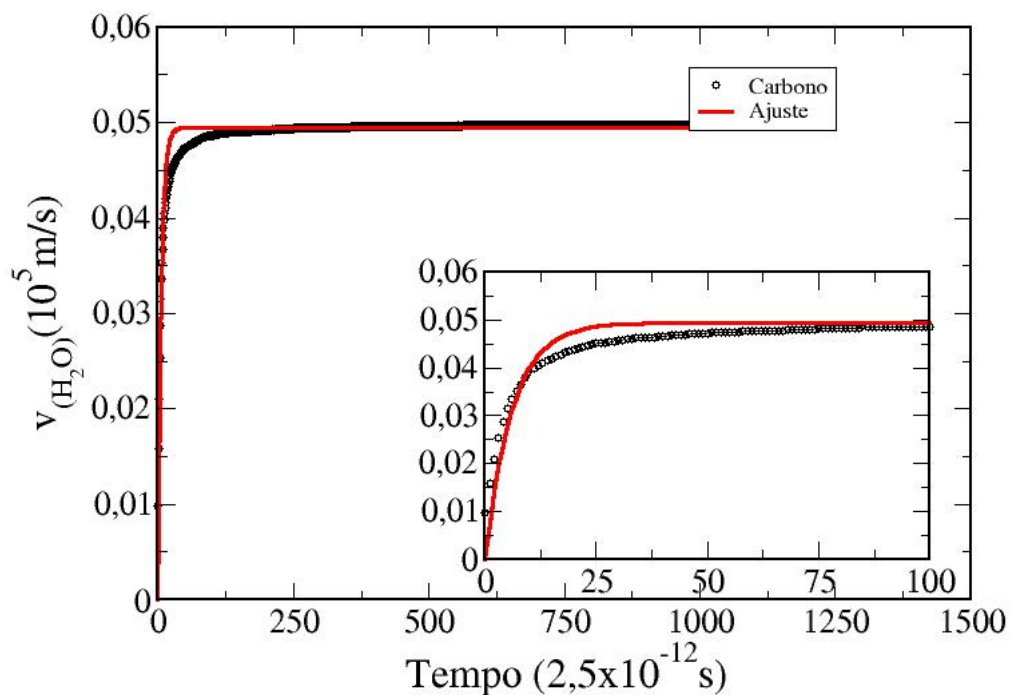
(a)



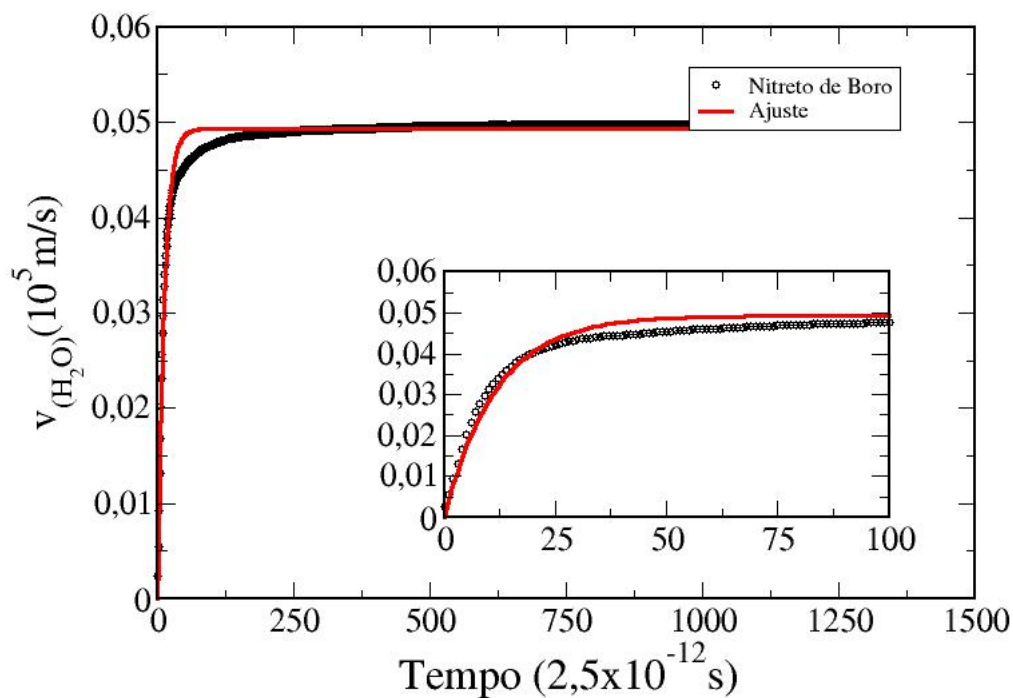
(b)

**Figura 3.11** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (12,12), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,237 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,133 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .



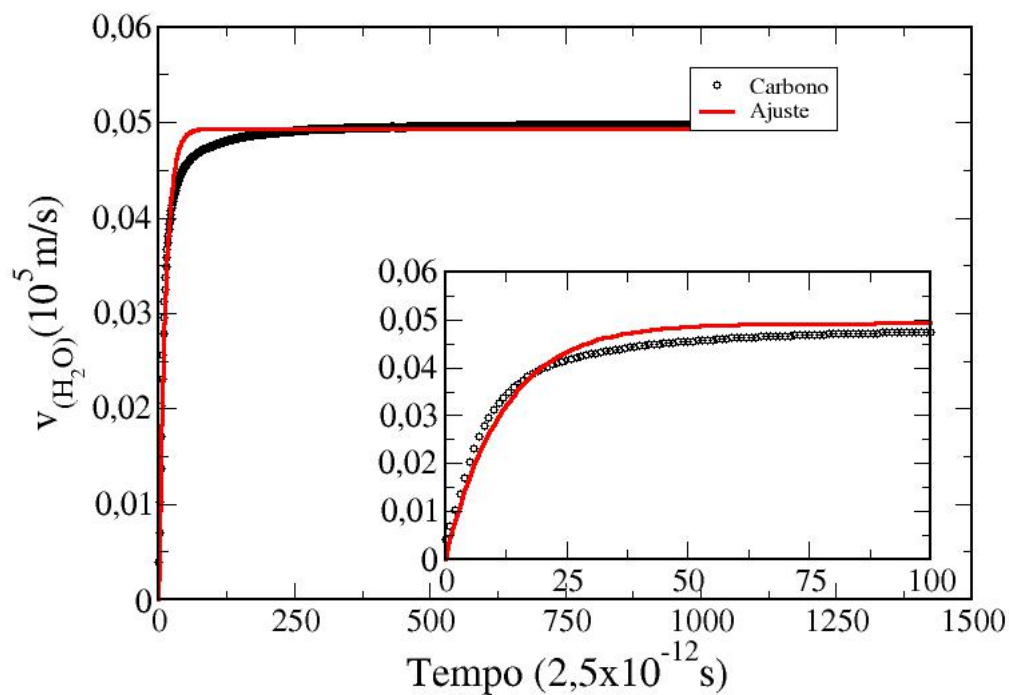


(a)

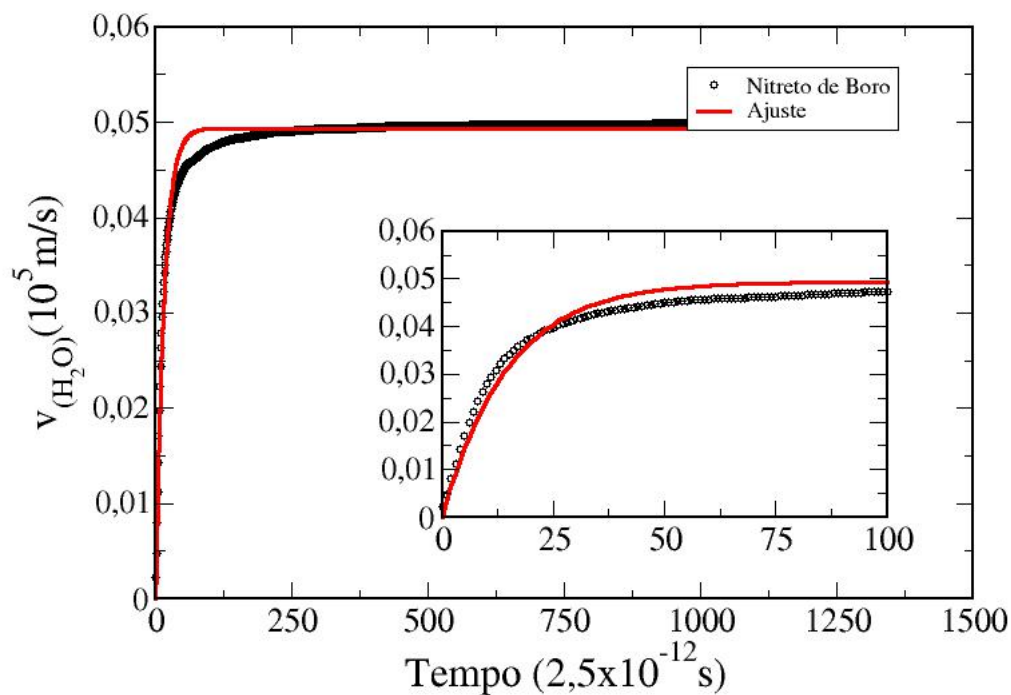


(b)

**Figura 3.12** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (16,16), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,164 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,085 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .

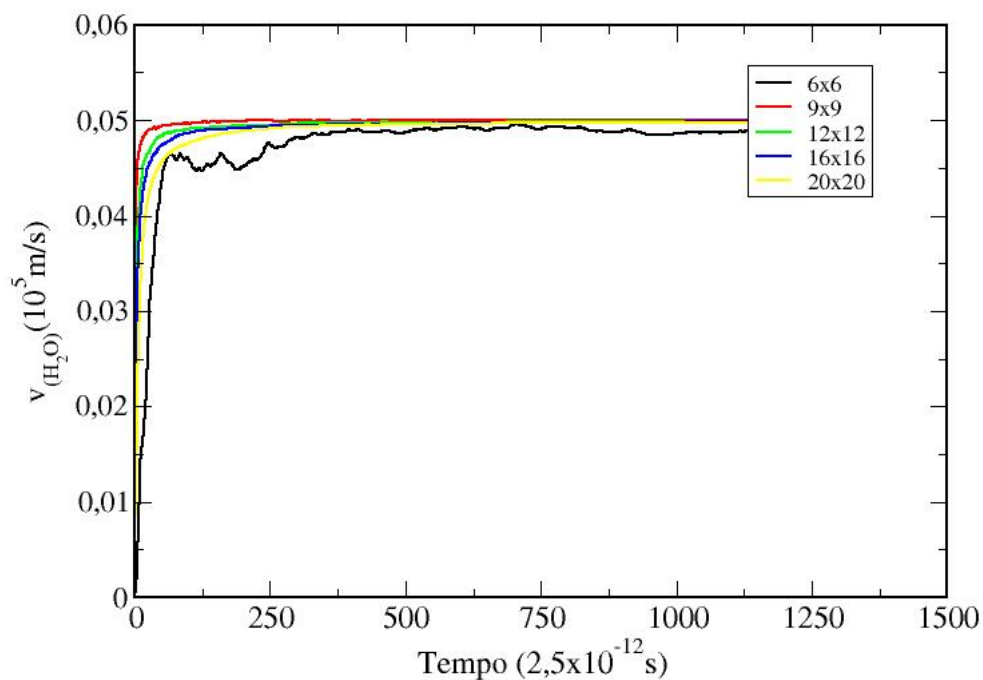


(a)

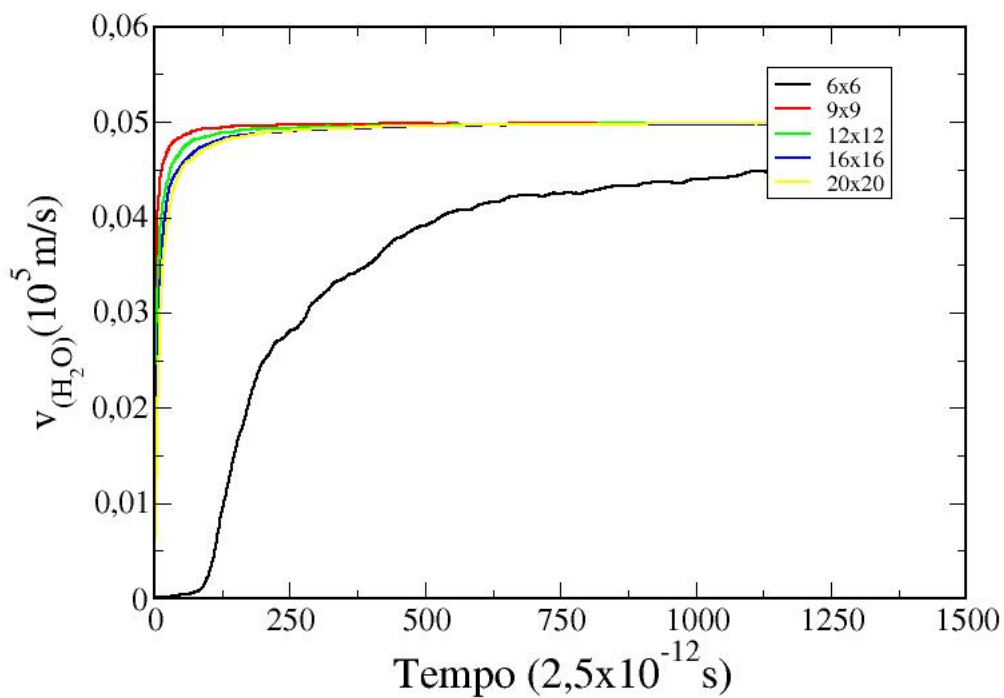


(b)

**Figura 3.13** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (20,20), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,083 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,068 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .



(a)



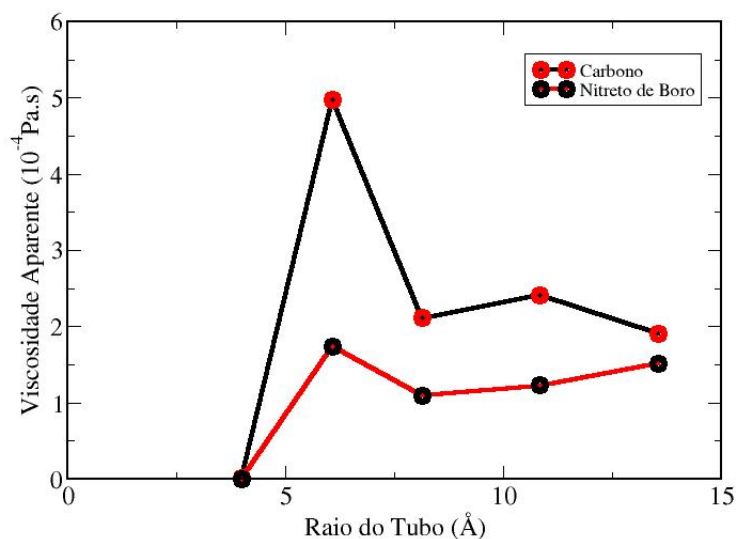
(b)

**Figura 3.14** (a) Relação de todos tubos de Carbono até o estado estacionário, onde a velocidade das moléculas de água atingem a mesma do tubo, (b) a mesma comparação, só que para os nano tubos de h-BN.

**Tabela 3.3** Resultados de viscosidade apresentados pelo cálculo do ajuste em cada tubo simulado com velocidade de  $5000m/s$

Quiralidade	Raio (Å)	$\eta_C(10^{-4}Pa.s)$	$\eta_{hBN}(10^{-4}Pa.s)$
(6,6)	4,005	0,014	0,001
(9,9)	6,090	4,978	1,733
(12,12)	8,135	2,110	1,096
(16,16)	10,850	2,406	1,227
(20,20)	13,560	1,902	1,518

Foi demonstrado por Abascal e Vega [56], que o modelo gráfico da difusão em função do raio do nanotubo, para um sistema nanotubo carbono/água, reproduz qualitativamente o diagrama de fases da água *bulk*, o que é particularmente interessante para o caso da água confinada nas dimensões que propomos neste trabalho. Nestas condições, temos a viscosidade como inversamente proporcional a difusão, o que representa as figuras de viscosidade aparente como uma reprodução qualitativa do inverso do diagrama de fases para a água *bulk*. Apresentando bons resultados para as propriedades da água em diferentes confinamentos.

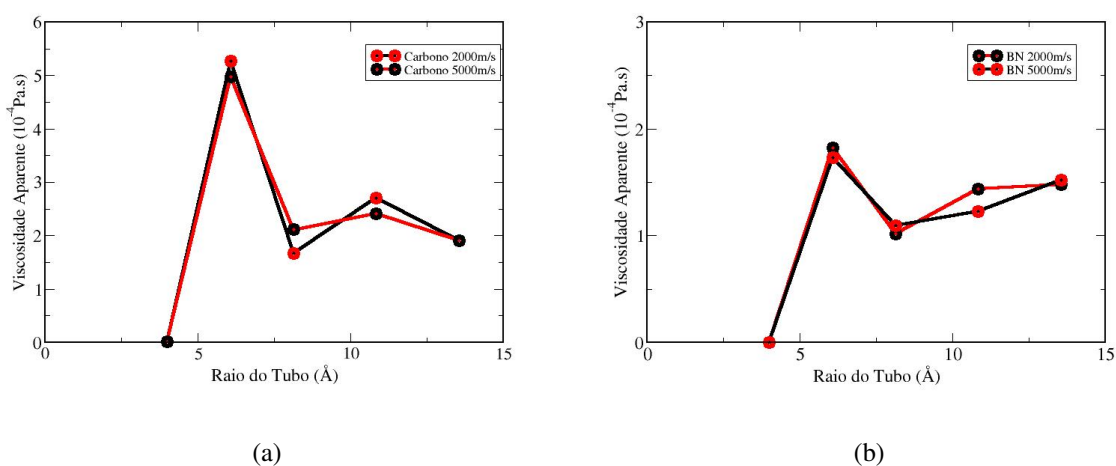


**Figura 3.15** Representação da viscosidade em cada nano tubo, tanto de Carbono como hBN, na ordem de pontos (6,6),(9,9),(12,12),(16,16) e (20,20) para a velocidade de  $5000m/s$ .

Podemos observar na Figura 3.15, claramente que os sistemas compostos por nanotubos de carbono, também apresentam uma viscosidade aparente maior que as compostos de h-BN, e que anomalia da água é presente ambos nanotubos de estruturas de quiralidade (9,9), porem

mais acentuada nos de carbono. O que mostra que mesmo um potencial simples como o LJ pode capturar diferenças entre nanotubos de C e de BN.

As figuras 3.16, representam as viscosidades de carbono com velocidades  $2000\text{m/s}$  e  $5000\text{m/s}$ , e h-BN. Podemos observar, que a viscosidade aparente não varia o suficiente para afirmarmos que a mesma mudou com o aumento de velocidade. É de conhecimento já discutido em capítulos anteriores, que a velocidade influencia sim os valores do coeficiente de viscosidade para macro estruturas, mas não podemos afirmar que isso ocorre para os tubos e velocidades estudadas nesta seção.



**Figura 3.16** (a) Representação da viscosidade em cada nanotubo de carbono com velocidades diferentes, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20), (b), a mesma representação só que para os nanotubos de h-BN.

### 3.1.2 Resultados Com Potencial Empírico: Reaxff

O Potencial utilizado para descrição das interações interatômicas nesta subseção, foi o potencial “Reaxff” [9]. Como já citado, o ReaxFF usa uma relação geral entre distância de ligação e ordem de ligação, por um lado, e entre a ordem e a energia de ligação, por outro lado, o que leva à uma dissociação adequada de ligações a átomos separados [28]. Outros termos de valência presentes no campo de força (ângulo e torsão), são definidos em termos das mesmas ordens de variáveis, de modo que, todos esses termos variem sem problemas [28]. Mas por sua vez, tem um custo computacional relativamente elevado, se comparado com potencial de Lennard-Jones [28] chega a ser até 100 vezes mais caro. Apesar de ser um pouco mais custoso que o de Lennard-Jones [28], se comparado com outros potenciais e métodos, pode ser uma alternativa mais barata e viável, gerando também resultados relativamente interessantes.

A simulação consiste em cálculos de dinâmica molecular aplicados em nanotubos constituídos de Carbono e posteriormente de h-BN, com as mesmas dimensões e propriedade que os utilizados na subseção anterior (quiralidade (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20) [5]), afim de comparar os resultados dos dois potenciais. Assim como anteriormente, para todos os sistemas foi definido as condições de contorno periódicas somente para o eixo Z, ou seja, o eixo de propagação do nanotubo. Basicamente o mesmo, apresenta uma velocidade constante, enquanto inicialmente as moléculas de água estarão em média estáticas em relação ao deslocamento no eixo Z. A temperatura inicial definida para a simulação será a ambiente (300k), enquanto o ensemble utilizado é do tipo microcanônico NVE.

Durante o processo da simulação, calcula-se a velocidade da molécula de água no eixo Z para cada determinado intervalo de tempo pré-determinado a cada arquivo de entrada, e é impresso este valor em um arquivo de saída. Com este arquivo, obtemos então os gráficos de velocidade da molécula ao longo do tempo, desde inicialmente estática até o seu valor terminal, que será a mesma velocidade apresentada pelo tubo. Inicialmente, como já discutido, será apresentado os resultados correspondentes a velocidade constante do nanotubo em 2000m/s e posteriormente velocidade de 5000m/s, afim de observar se há mudanças significativas na viscosidade.

#### Velocidade 2000m/s

As Figuras 3.17 a) Carbono e 3.17 b) h-BN, representam nanotubos de quiralidade (6,6), onde o nanotubo apresenta uma velocidade constante de 2000m/s, exatamente com as mesmas características dos nanotubos que apresentam os resultados da Figura 3.2 (Para todos outros sistemas foram usados estruturas equiparadas). Observe que para o nanotubo de carbono, assim como, para o potencial de Lennard-jones, as moléculas de água atingem a velocidade estaci-

onária primeiro que o de h-BN. Um indício que em nanotubos de carbono, a água apresenta uma maior viscosidade que quando confinados em h-BN para a quiralidade (6,6), independente do potencial usado. Pois, quanto mais viscoso for a interação tubo/água maior será a taxa de transferência de energia e mais facilmente a molécula de água atingirá o estado estacionário.

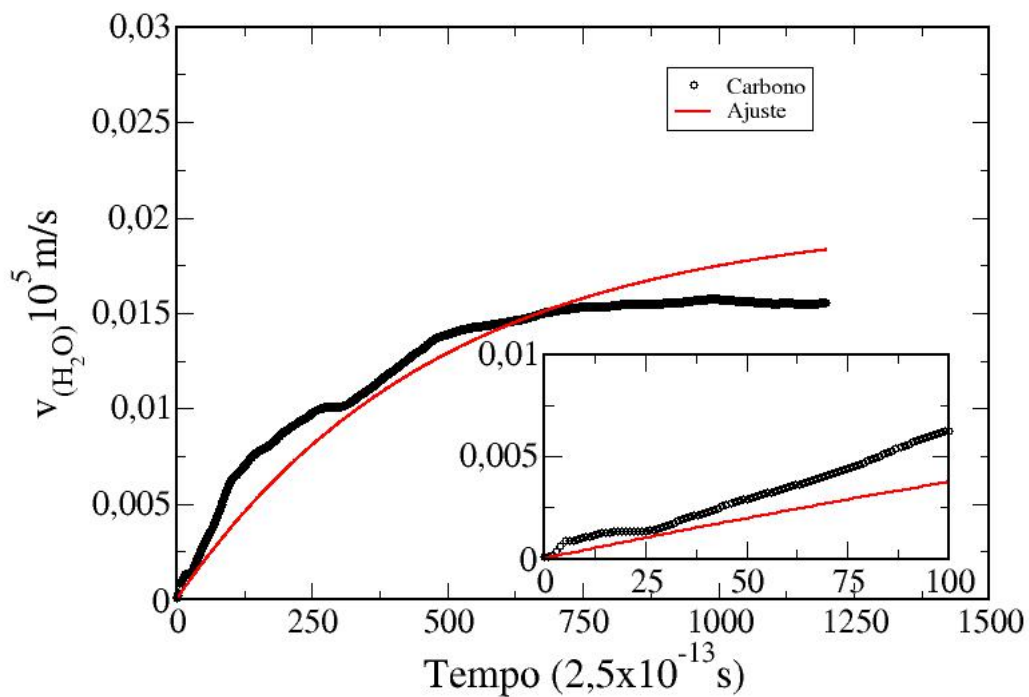
Os ajustes apresentados nas Figuras 3.17 a) Carbono e 3.17 b) h-BN, foram feitos usando a solução da Equação 3.7, onde se extrai o valor da razão  $\frac{\eta}{\lambda}$ , que será usado posteriormente para calcular a viscosidade aparente, com as mesmas equações utilizadas na subsecção anterior (Equações 3.8, 3.10 e 3.9).

Como o potencial Reaxff, é um potencial mais custoso que o Lennard-Jones e temos que para cada 100 passos de tempo do Lennard-Jones, temos um passo no ReaxFF. Então, 1000 passos são equivalentes a 100 passos de tempo no espaço do Reaxff. Referente as Figuras 3.17, podemos observar que tanto para o carbono como o h-BN, estão de certa forma muito coincidentes em direção ao que seria o estado estacionário. E que os valores das razões por eles apresentadas estão muito próximos. No caso de (9,9) da Figura 3.18, podemos observar que tanto o nanotubo de carbono como o de h-BN, chegam a fase estacionária rapidamente com poucos passos de simulação. É de interesse ressaltar, que mesmo com simulação do Reaxff, que apresenta um tempo de passo menor que o Lennard-Jones, o estado estacionário, para o referente confinamento é rapidamente atingido. O que leva a supor, que o potencial Reaxff demonstra maior interação entre nanotubo/água, com relativamente maior viscosidade aparente para esta quiralidade. Mas diferente da Figura 3.17, que a diferença carbono/h-BN era pouco perceptível, a Figura 3.18, apresenta em suas razões uma diferença de até uma ordem de grandeza. Como as moléculas de água admitem estruturas rígidas, apresentará comportamento anômalo com uma alta viscosidade. Observado também com a presença do potencial Reaxff de forma mais aparente.

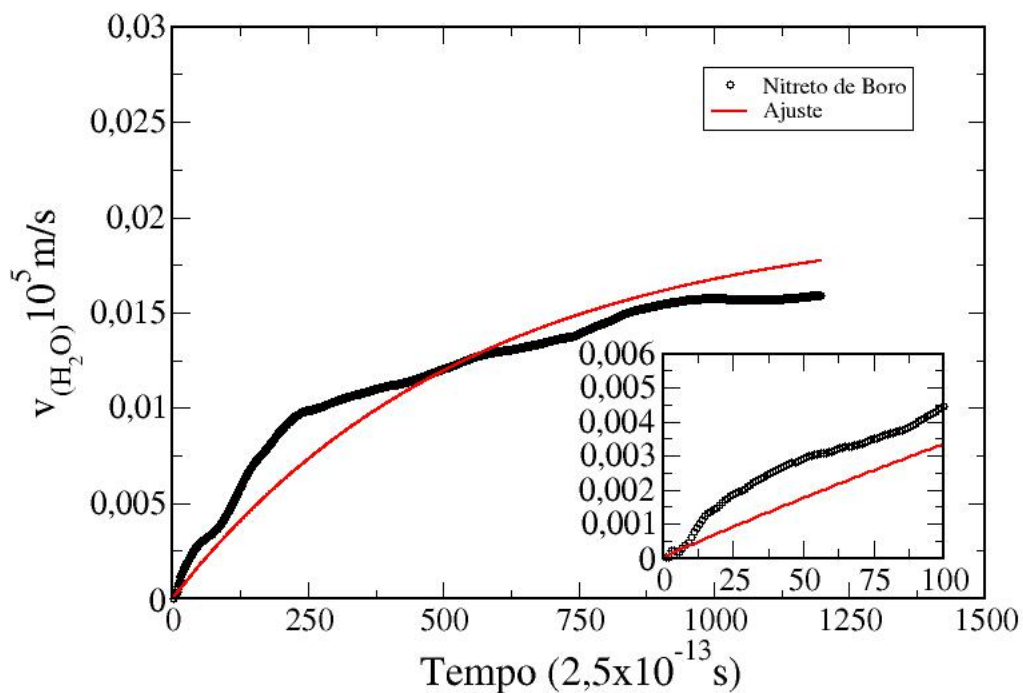
Para outros tamanhos, raios maiores que 8Å, a energia livre favorável ao preenchimento espontâneo do nanotubo é guiada pela contribuição entrópica, já que a contribuição entálpica é desfavorável devido ao número reduzido de ligações de hidrogênio por molécula é também apresentada pelo potencial Reaxff. Esse aumento na entropia deve-se aos graus de liberdade rotacionais e translacionais extras proporcionados pela diminuição no número médio de de ligações de hidrogênio, o que resulta em menos vínculos, e também reduz a viscosidade até então em condicionamento máximo nos tubos de quiralidade (9,9). Tanto para o de Carbono como h-BN.

Veremos agora as propriedades dinâmicas da água em nanotubos através determinação do coeficiente de viscosidade. O coeficiente de viscosidade aparente da água confinada é afetado pelo diâmetro do nanotubo também para o dado potencial.

Podemos observar nos resultados acima, que para todos casos o nanotubo de quiralidade (9,9) alcança a velocidade estacionária rapidamente, isso se dá por uma anomalia apresentada



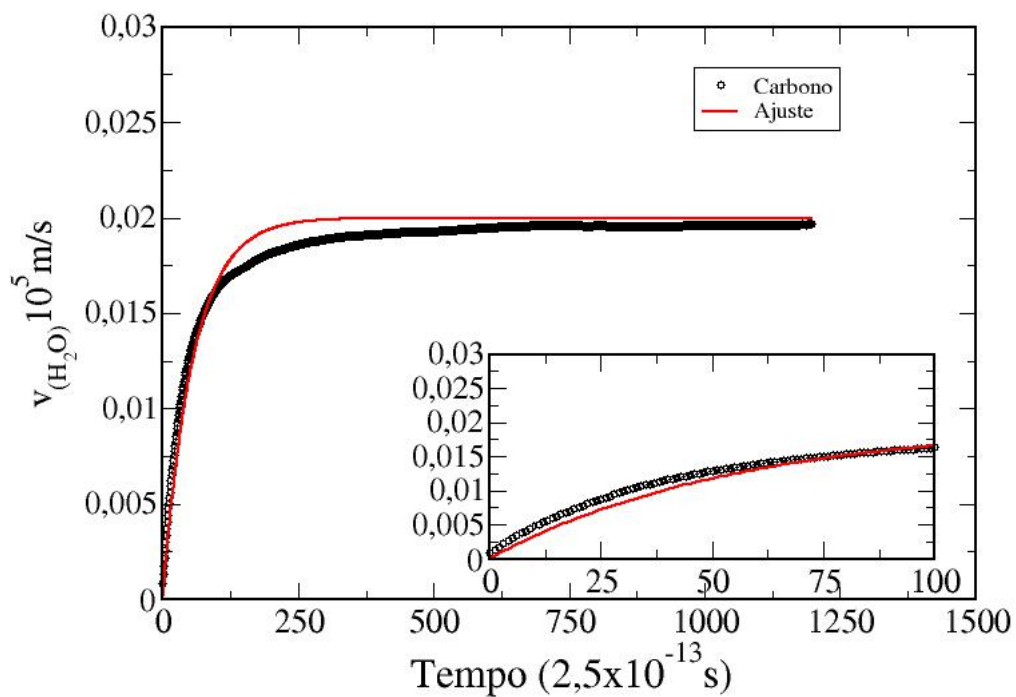
(a)



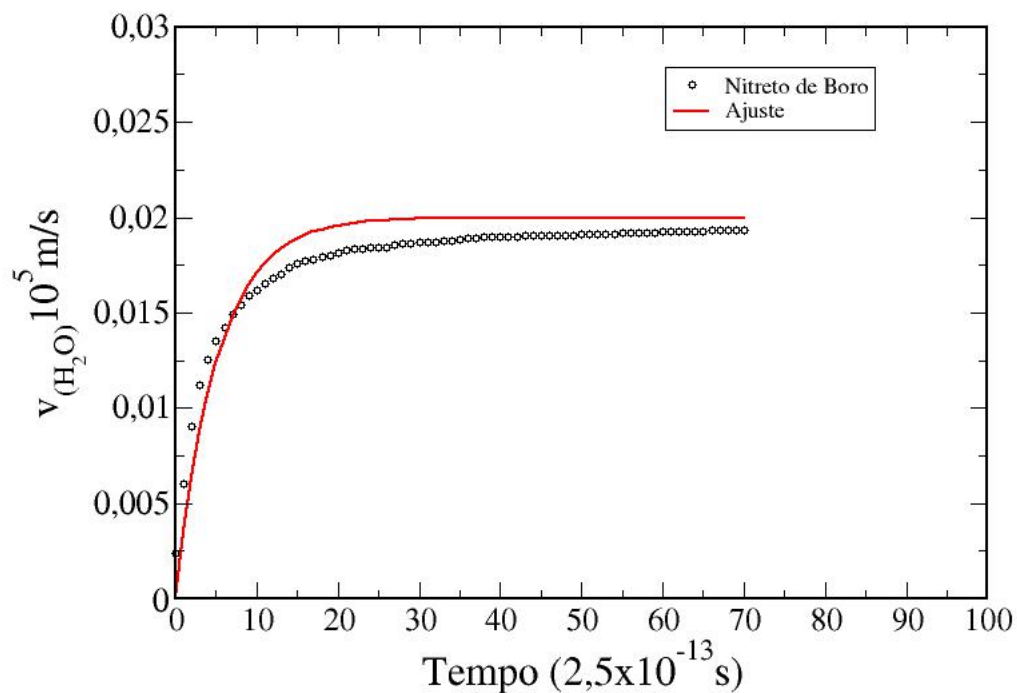
(b)

**Figura 3.17** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (6,6), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0021 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0018 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .



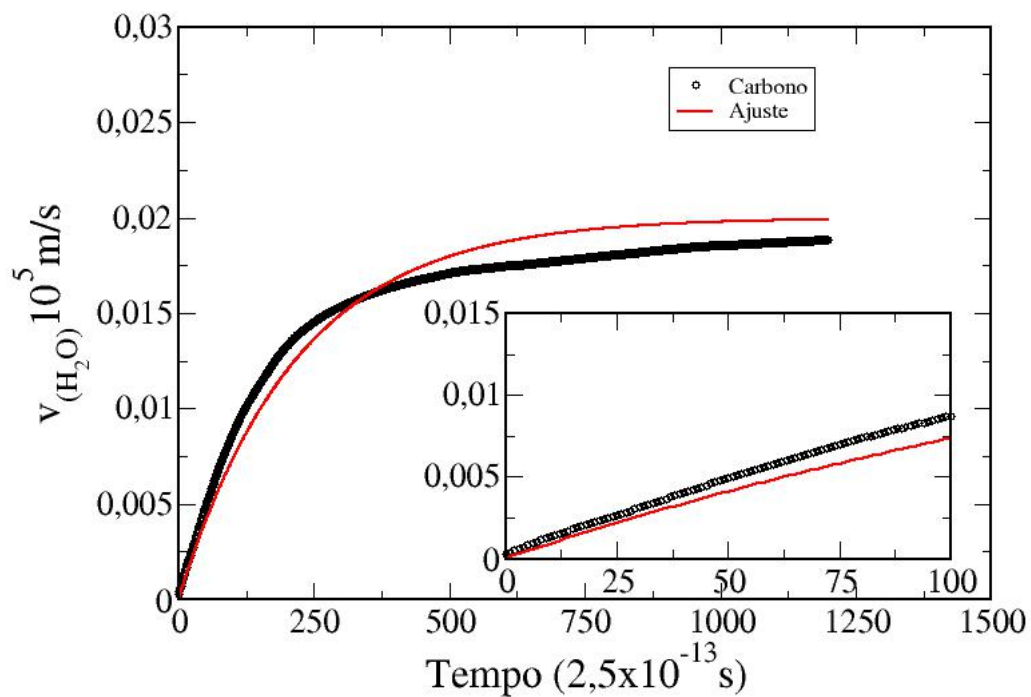


(a)

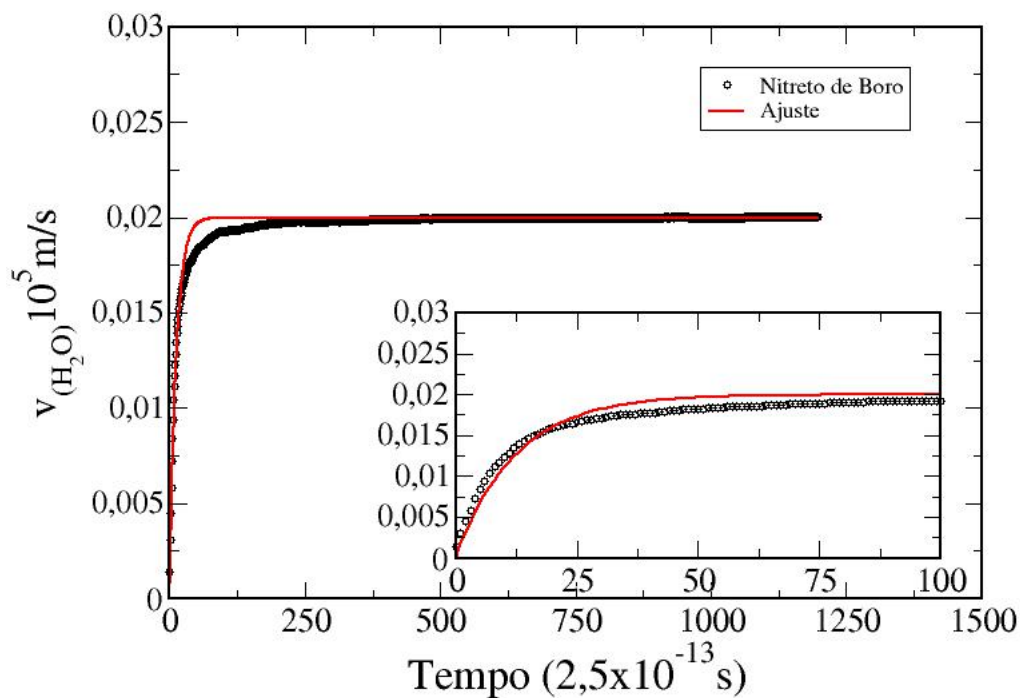


(b)

**Figura 3.18** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (9,9), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0177 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0019 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .

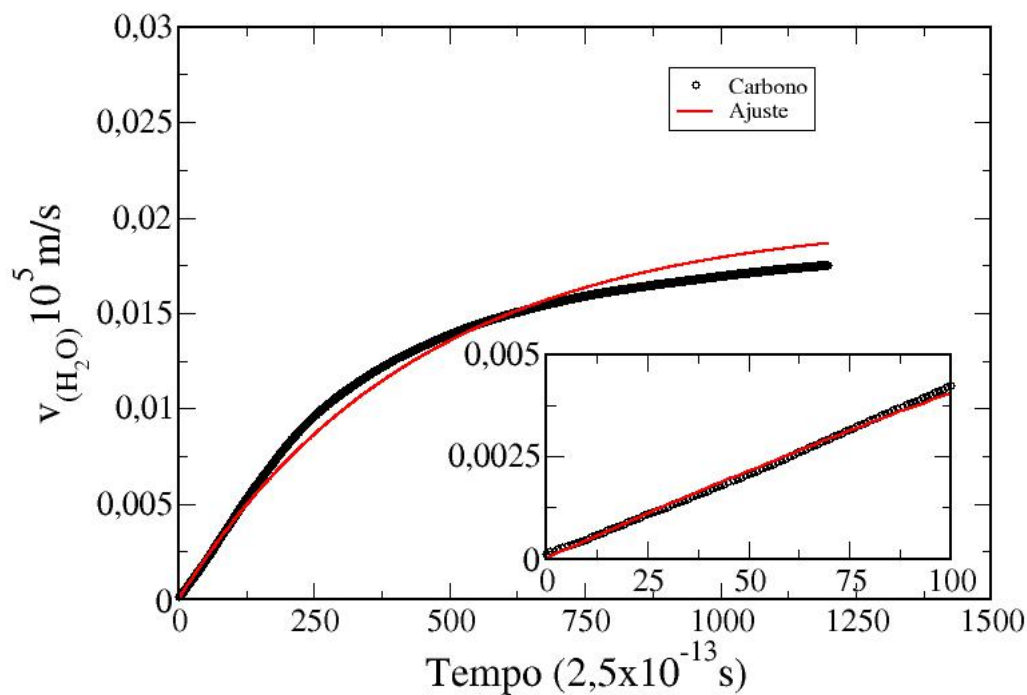


(a)

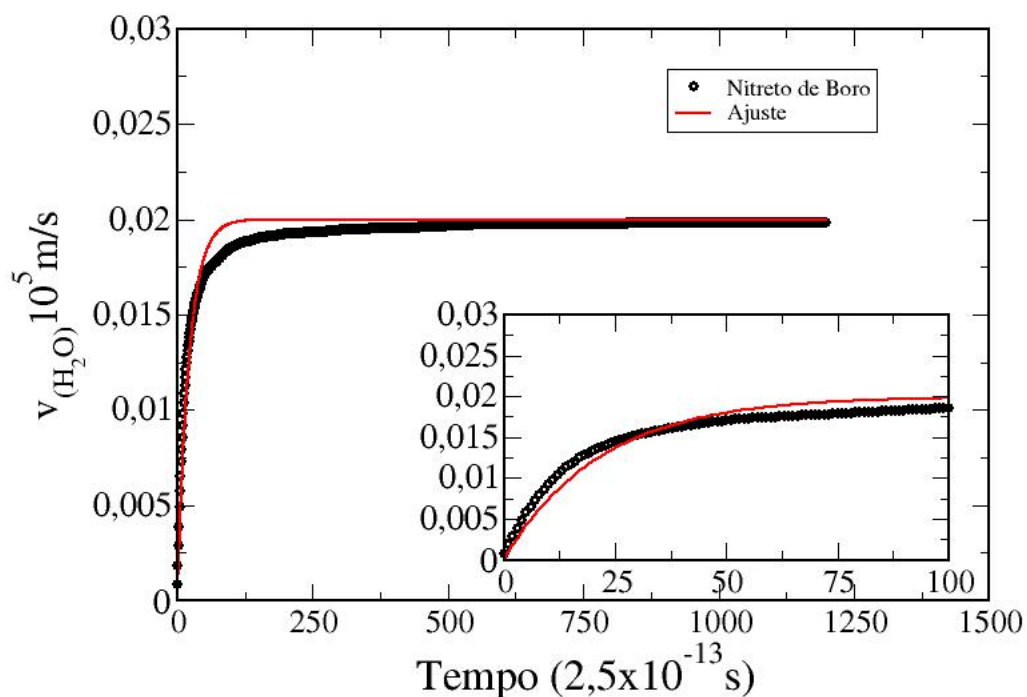


(b)

**Figura 3.19** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (12,12), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0046 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0007 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .

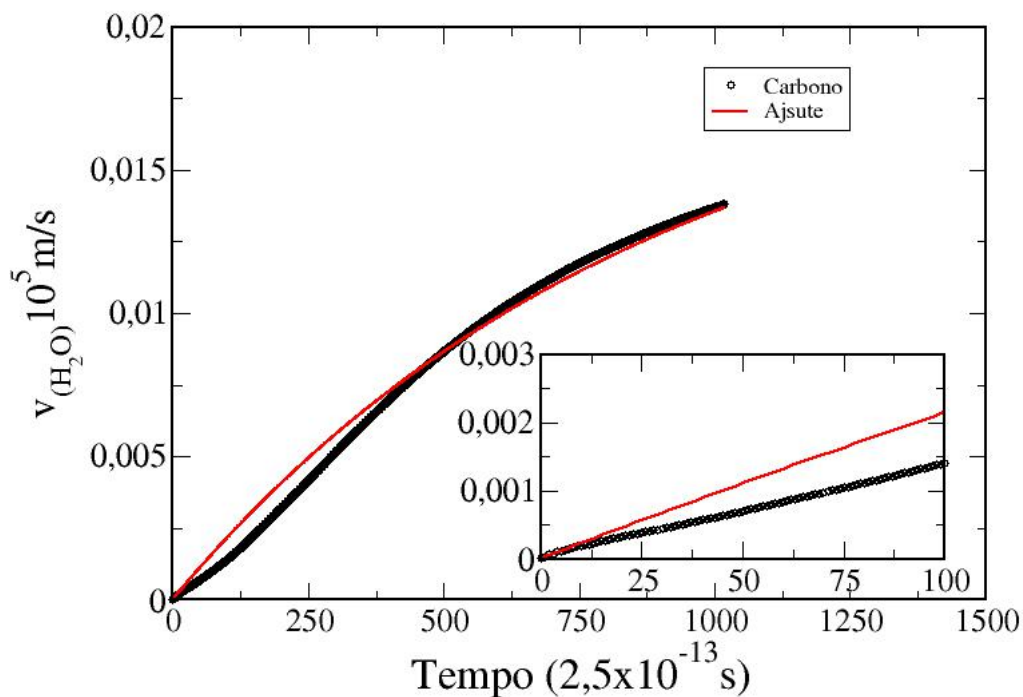


(a)

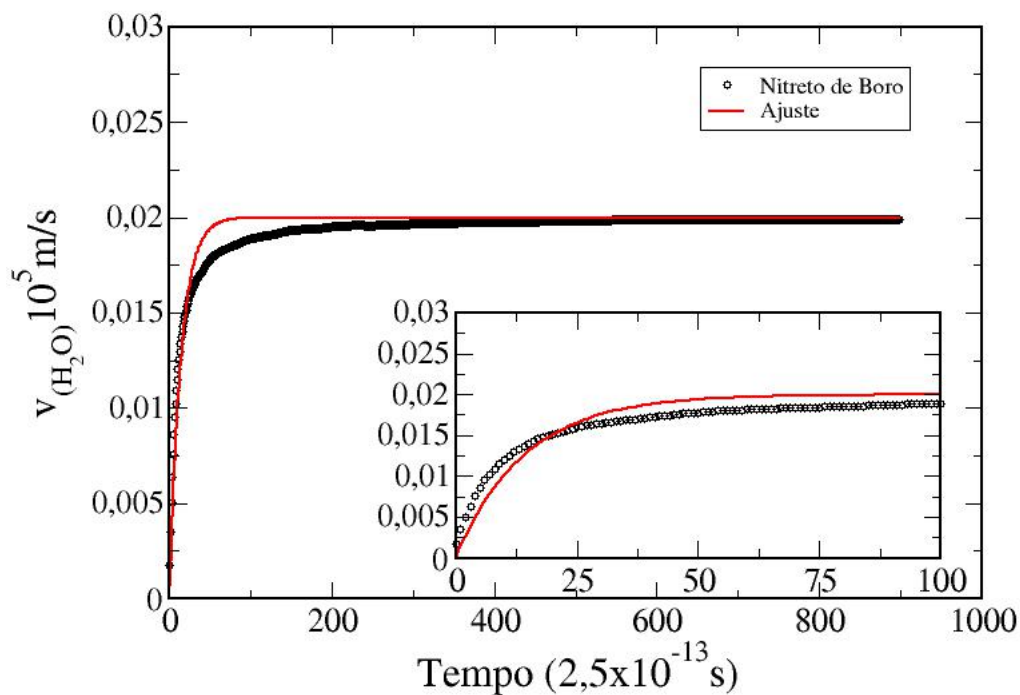


(b)

**Figura 3.20** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (16,16), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0023 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0005 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .



(a)



(b)

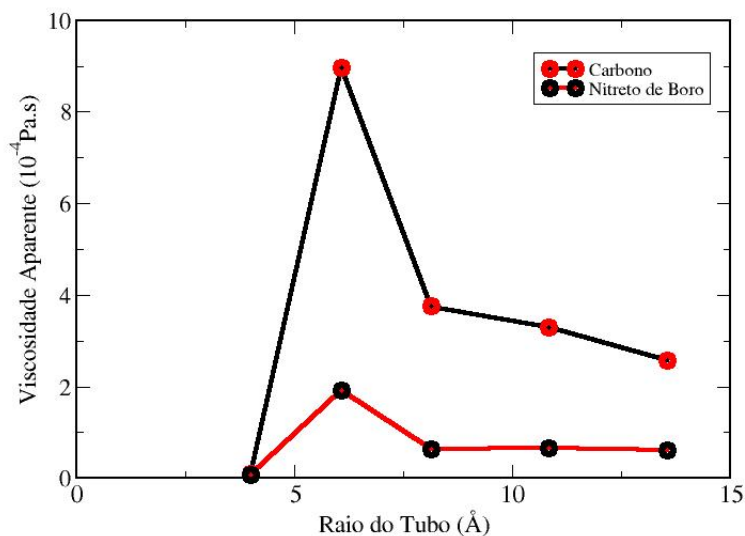
**Figura 3.21** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (20,20), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0011 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0007 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .

pela água confinada nestas dimensões, como já citado. Mesmo para o potencial Reaxff, esta região de anomalia onde a uma queda brusca de difusão e aumento da viscosidade vai da quiralidade (8,8) a (12,12), claramente mais aparente na (9,9) [29].

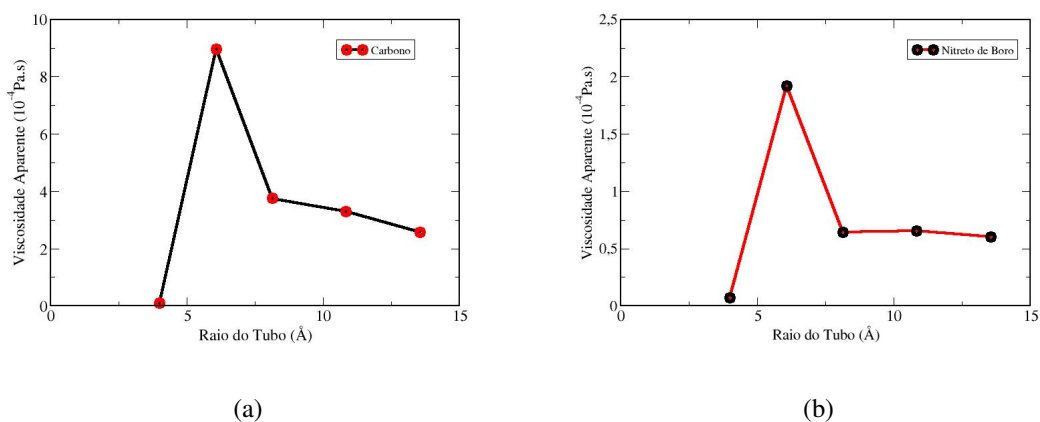
**Tabela 3.4** Resultados de viscosidade apresentados pelo cálculo do ajuste em cada tubo simulado com velocidade de  $2000m/s$

Quiralidade	Raio (Å)	$\eta_C(10^{-4}Pa.s)$	$\eta_{hBN}(10^{-4}Pa.s)$
(6,6)	4,005	0,084	0,072
(9,9)	6,090	8,973	1,920
(12,12)	8,135	3,750	0,643
(16,16)	10,850	3,296	0,656
(20,20)	13,560	2,564	0,603

Ao compararmos as Tabelas 3.2 e 3.4 (Potenciais Lennard-Jones e Reaxff para a velocidade  $2000m/s$ ), podemos observar que para ambos os casos a viscosidade aparente para nanotubos de carbono são consideravelmente maior que as estruturas de h-BN, sendo mais aparentes para o potencial Reaxff, que também podemos comparar visualmente ao observar as Figuras 3.8 e 3.22. Podemos observar, comparando as tabelas, todos os resultados de viscosidade aparente apresentados são menores para o potencial de Lennard-Jones, exceto os de quiralidades superiores ao de (12,12), que são ligeiramente maiores que os do Reaxff.



**Figura 3.22** Representação da viscosidade em cada nanotubo, tanto de Carbono como h-BN, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20) para a velocidade de 2000m/s.



**Figura 3.23** (a) Representação da viscosidade em cada nano tubo de carbono com velocidades diferentes, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20), (b), a mesma representação só que para os nanotubos de h-BN.

Assim como no caso do potencial Lennard-Jones podemos observar na Figura 3.23, que tanto para nanotubos de carbono como para os de h-BN, com raios menores que  $11\text{\AA}$ , o confinamento desempenha um papel dominante, fazendo variar bastante o coeficiente de viscosidade aparente. As moléculas são confinadas de tal maneira que elas demonstram claramente a a região em torno do nanotubo (9,9), como um estado crítico da viscosidade. A próxima secção apresentara resultados referentes aos mesmos estados de confinamento, diferenciando somente na velocidade proposta ao nanotubo.

### Velocidade 5000m/s

Para os resultados apresentados a seguir, foram usados os mesmos parâmetros, tanto para cálculos, como para definição de estrutura, porém a velocidade foi aumentada de  $2000\text{m/s}$  para  $5000\text{m/s}$ , afim de observar como a viscosidade aparente varia de acordo com a velocidade, apresentando nas posteriores figuras das constantes do ajuste, para este potencial.

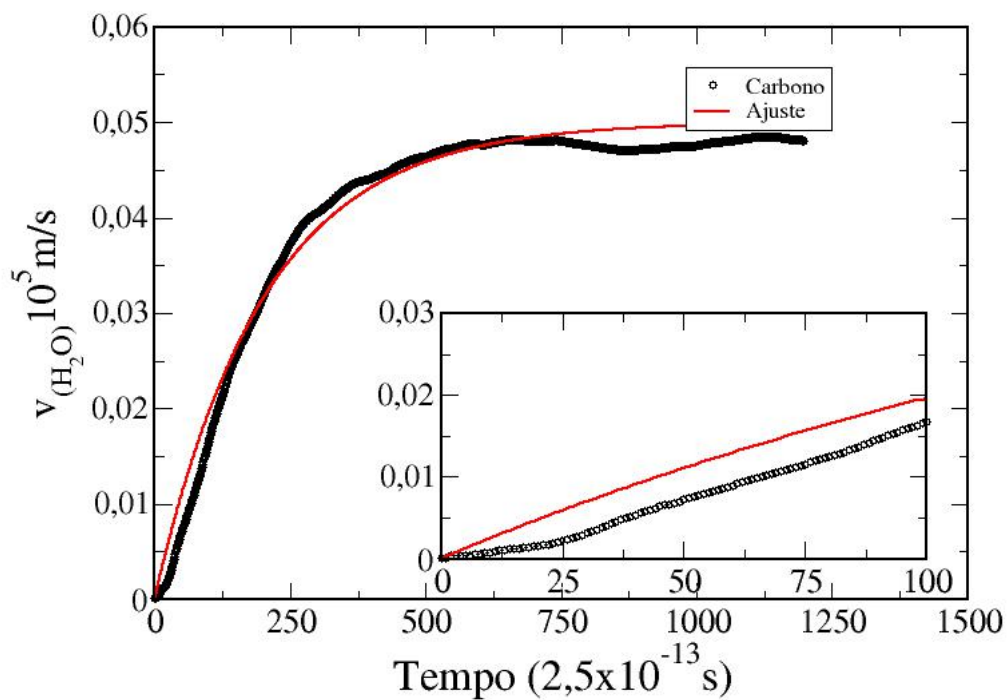
Observando a Figura 3.24, podemos notar para o confinamento (6,6), tanto o estruturado de carbono como o de h-BN, mesmo com o aumento da velocidade, o nanotubo composto de carbono, atinge o estado estacionário ao mesmo tempo que o de h-BN, com uma divergência muito baixa. Mesmo com o aumento da velocidade o comportamento persiste se comparado com a Figura 3.17, reforçando a interpretação de que para o confinamento de fila única (6,6), a influência do material que é composto o nanotubo é muito baixa no coeficiente de viscosidade aparente. Como já dito número reduzido de ligações de hidrogênio fornece mais graus de liberdade para as moléculas de água que resultam em uma viscosidade menor apesar do grau de confinamento, e como no presente potencial essas ligações são fundamentais e inclusas nos cálculos de todos potenciais parciais energéticas, essa influencia se torna maior, justificando o fato de que a viscosidade aparente pode ser diferente se comparado aos resultados do potencial Lennard-Jones.

A anomalia da água confinada em nanotubos (9,9) (Figura 3.25), tanto em nanotubo de carbono como de h-BN continua sendo apresentada mesmo com o aumento da velocidade, devido à formação de uma de estruturas rígidas. Continua a apresentar a característica de atingir o estado estacionário antes do potencial de Lennard-Jones, o que é interessante, e provavelmente devido a capacidade do Reaxff de criar e quebrar ligações.

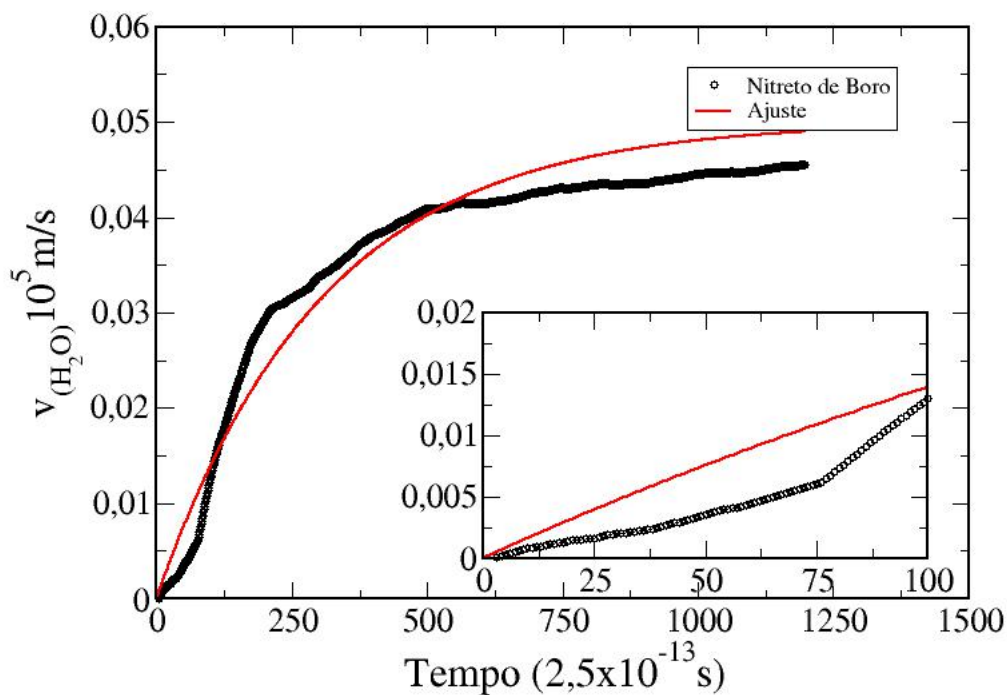
No gráfico da Figura 3.26, observamos que, para nanotubos de carbono e h-BN com raios  $< 8,5 \text{ \AA}$ , o coeficiente de viscosidade aparente continuar sendo menor do que o encontrado na água *bulk*. Dentro destes nanotubos podemos observar que confinamento desempenha um papel fundamental levando a variações do valor de  $\eta$ . Além disso, observamos que para o presente potencial, que há uma mudança significativa na viscosidade para nanotubos de quiralidade superior a (6,6).

Em nanotubos com raio  $> 8 \text{ \AA}$  o coeficiente de viscosidade aparente diminui a cerca de uma ordem de grandeza se comparado aos resultados da Tabela 3.4. Com o aumento do raio aparece maior influencia do fluxo com a viscosidade aparente, assim como no estado *bulk*, a viscosidade diminuí a medida que se aumenta o fluxo.

Proveniente do deslizamento de camadas sucessivas de fluido a medida que as componentes  $\eta_{xz}$  e  $\eta_{yz}$  aumentam conforme aumentamos o diâmetro do nanotubo, aumentara a dependência do fluxo na viscosidade aparente para o dado potencial. Como a interação entre as moléculas de água e as paredes hidrofóbicas do nanotubo, principalmente para os tubos menores, parece



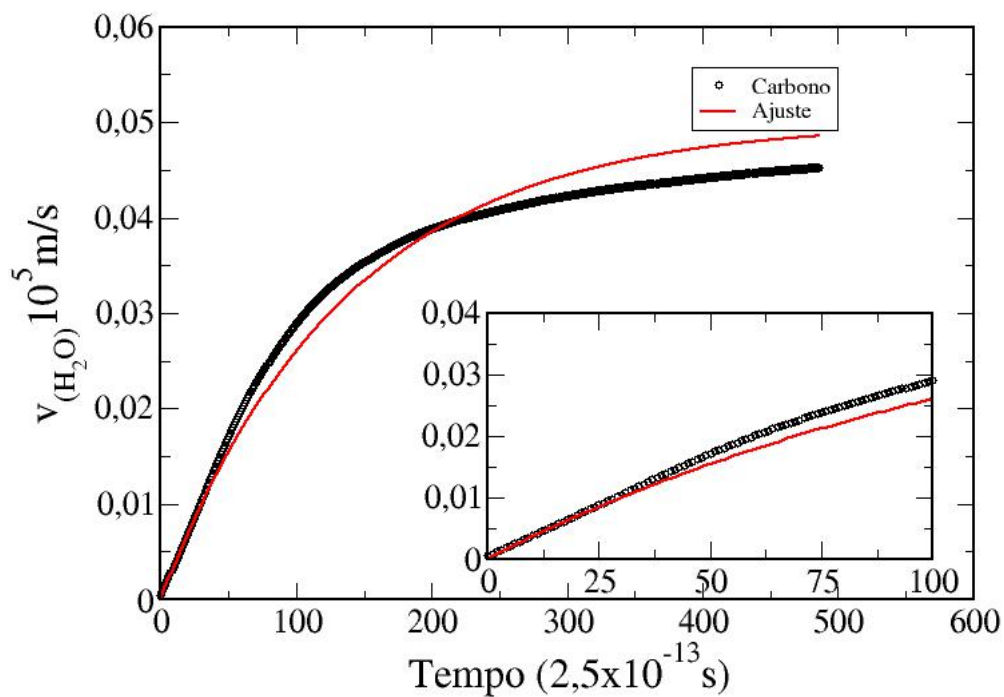
(a)



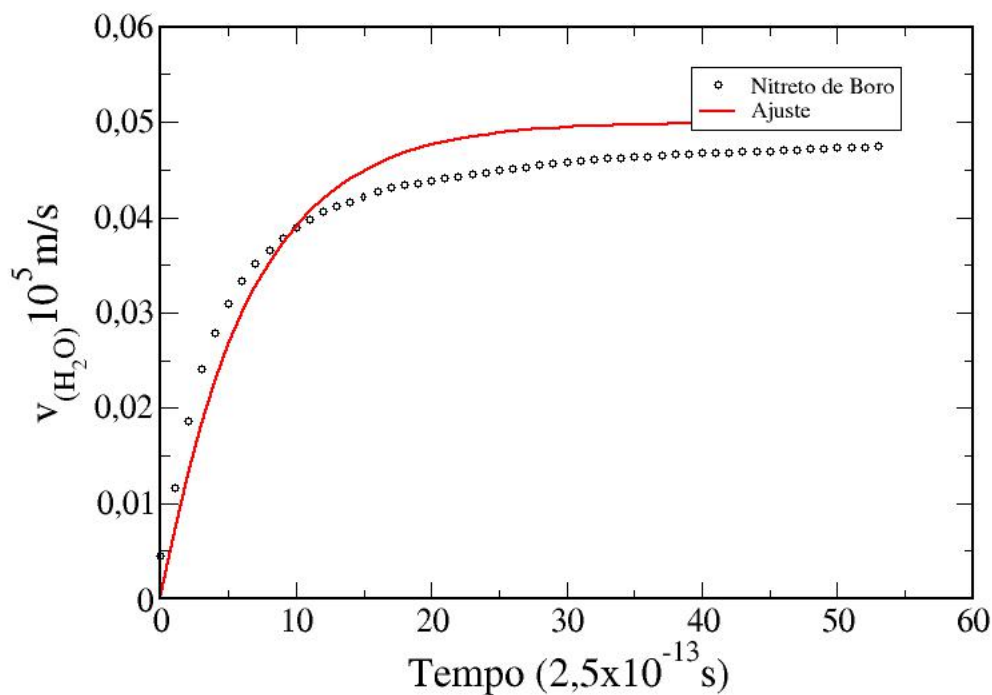
(b)

**Figura 3.24** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (6,6), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0049 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0032 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .



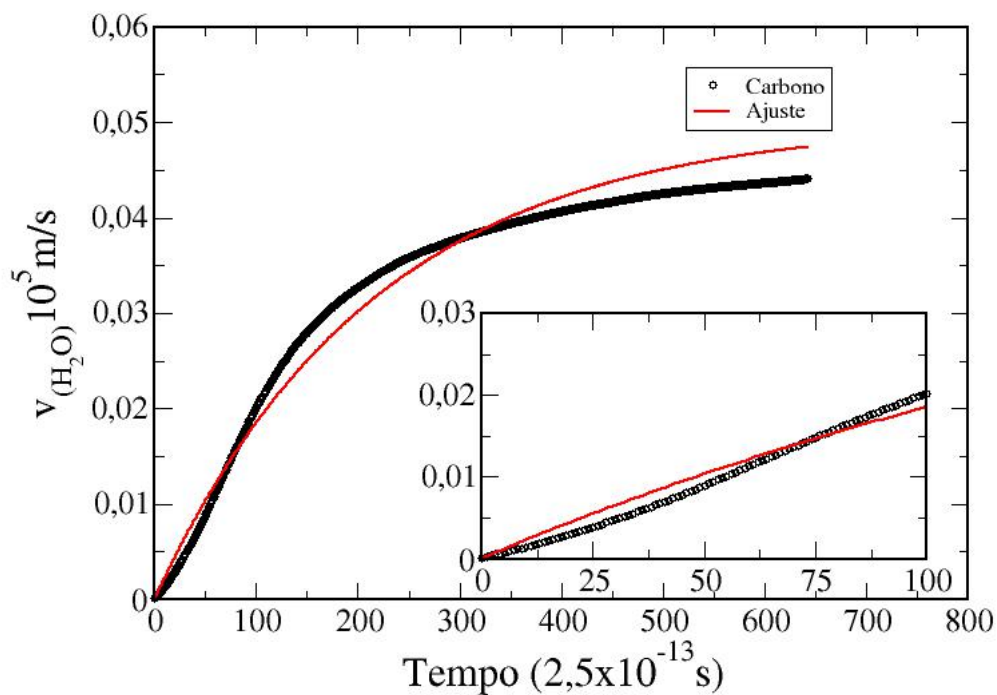


(a)

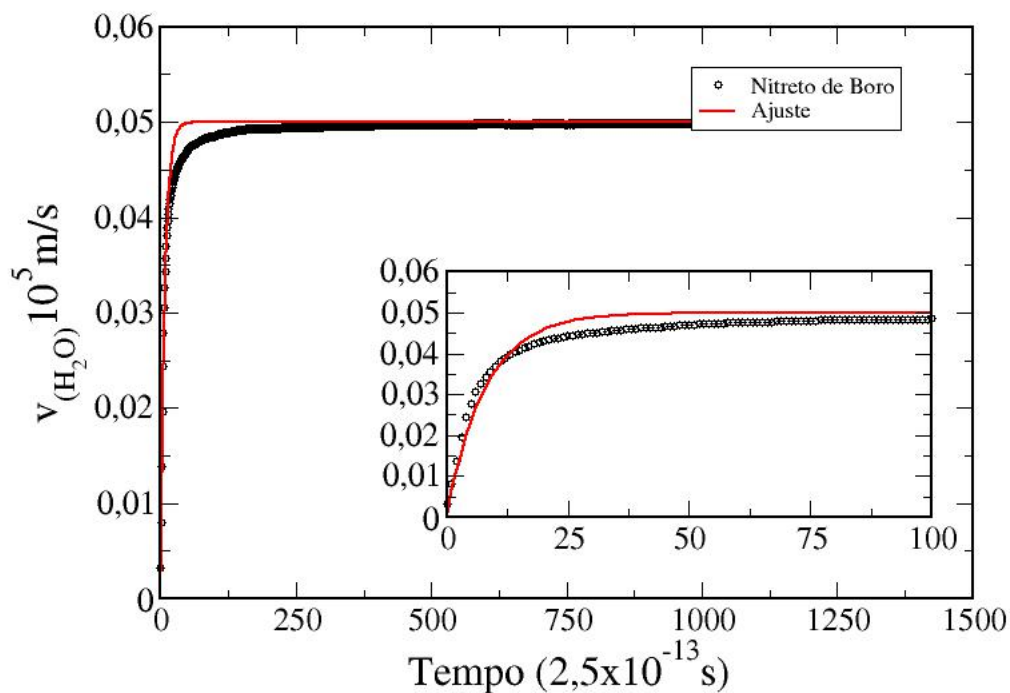


(b)

**Figura 3.25** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (9,9), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0734 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0152 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .

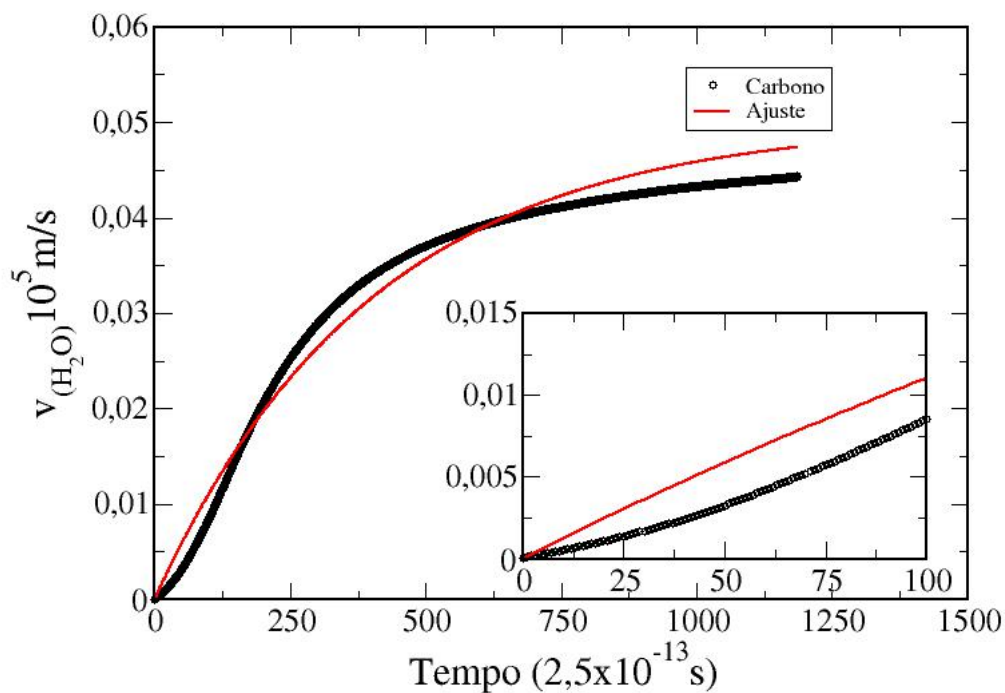


(a)

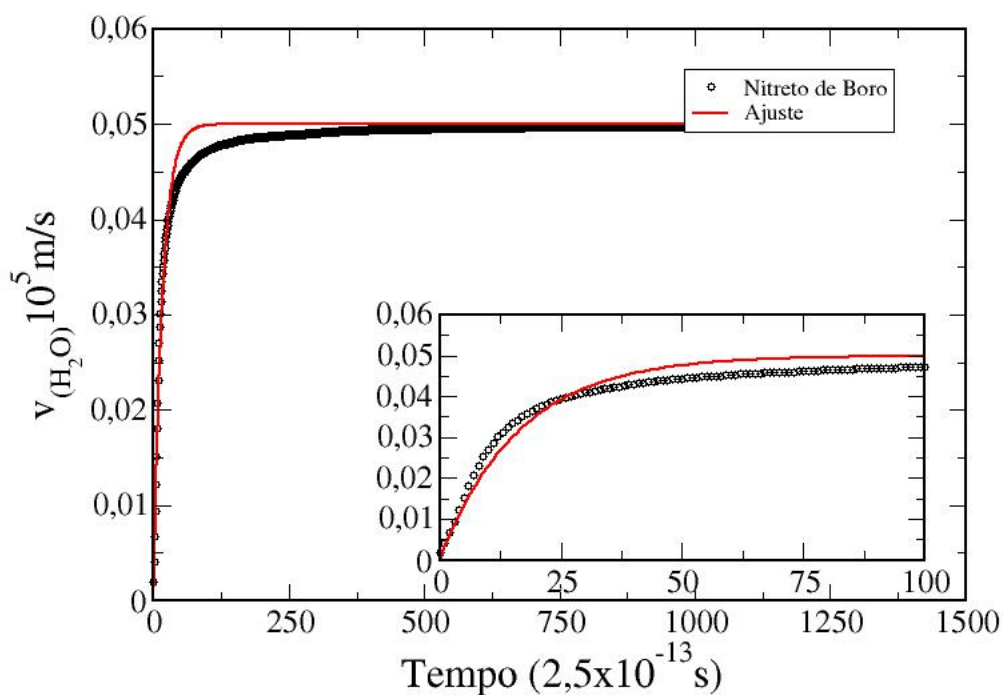


(b)

**Figura 3.26** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (12,12), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0046 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0012 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .

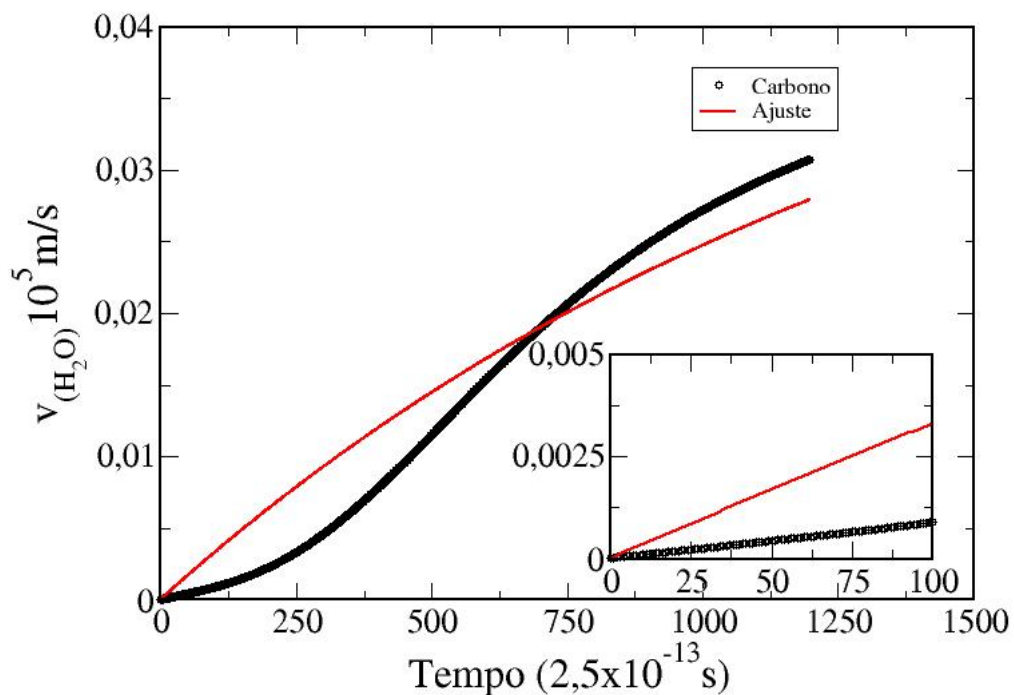


(a)

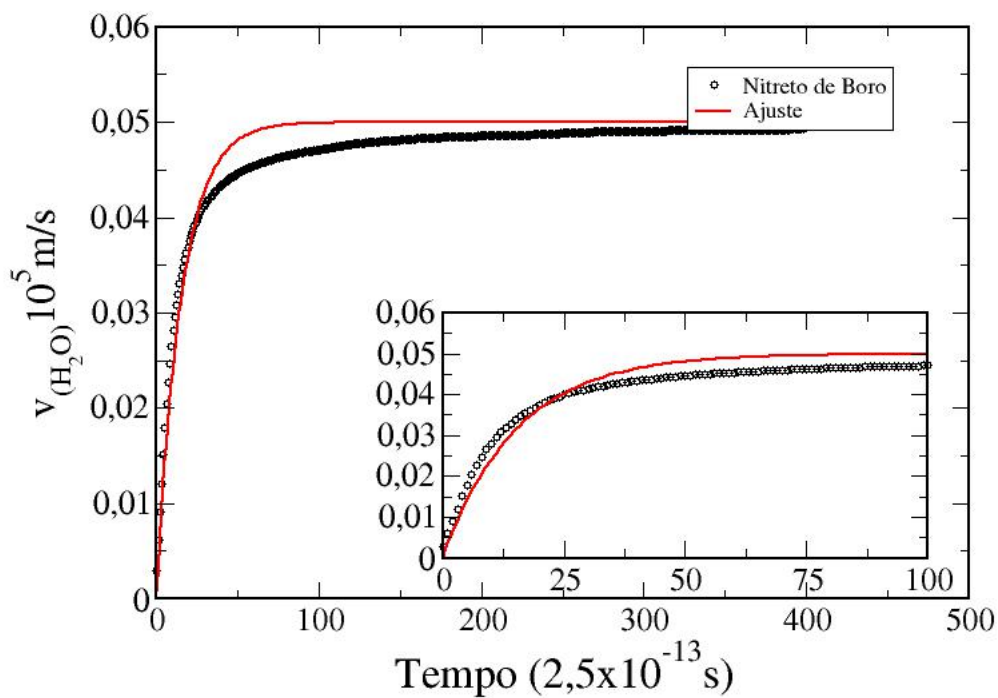


(b)

**Figura 3.27** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (16,16), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0024 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0006 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .



(a)



(b)

**Figura 3.28** (a) Ajuste para o nanotubo de carbono com quiralidade (20,20), apresentando a razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0006 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$  (b) e h-BN com razão  $\frac{\eta}{\lambda} \simeq 0,0006 \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}}{\text{kg}}$ .

enfraquecer a interação água/água, diminuindo consideravelmente a viscosidade da água confinada nestes ambientes. Este efeito é também a dependência com o fluxo ficam mais aparentes nesse potencial, principalmente para tubos com raios maiores que 8Å.

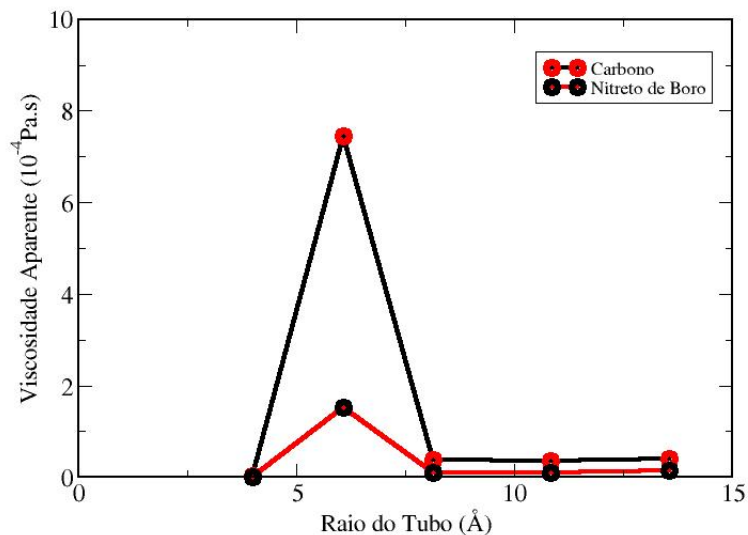
Ao compararmos a Tabela 3.2 (Lennard-Jones 5000m/s) e a Tabela 3.5, podemos observar que a viscosidade aparente para as quiralidades (6,6) e (9,9), se mantêm superior a apresentadas pelos resultados de Lennard-Jones, para nanotubos constituídos de carbono. Já para nanotubos de h-BN, podemos observa que para quiralidade (6,6) a viscosidade aparente é ligeiramente maior. Mas para a quiralidade (9,9) a viscosidade apresentada pelo Lennard-Jones é ligeiramente maior. Qualitativamente ao comparar ambos potenciais, podemos perceber comportamento semelhante, apresentando mesmo carácter em relação ao coeficiente de viscosidade para região observada, apesar de não apresentar valores próximos quantitativamente, o que é esperado uma vez que ambos potenciais são aproximações descritos de maneiras diferentes.

**Tabela 3.5** Resultados de viscosidade apresentados pelo cálculo do ajuste em cada tubo simulado com velocidade de 5000m/s

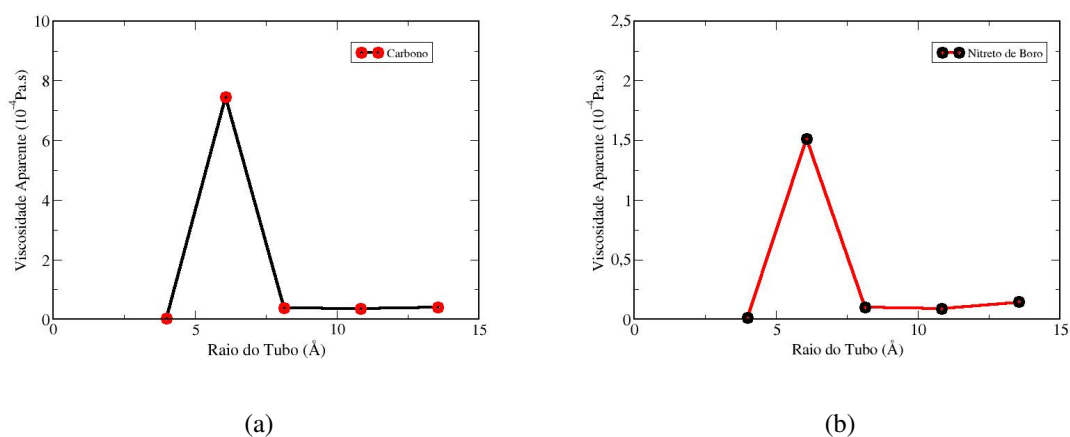
Quiralidade	Raio (Å)	$\eta_C(10^{-4}Pa.s)$	$\eta_{hBN}(10^{-4}Pa.s)$
(6,6)	4,005	0,020	0,012
(9,9)	6,090	7,455	1,513
(12,12)	8,135	0,378	0,101
(16,16)	10,850	0,364	0,086
(20,20)	13,560	0,392	0,144

Ao compararmos quantitativamente os valores da viscosidade aparente entre as Tabelas 3.4 e 3.5 (Reaxff: velocidade 2000m/s e 5000m/s), podemos concluir que o coeficiente de viscosidade aparente varia com o fluxo. Mesmo confinada, aparenta ter o mesmo comportamento referente a seu estado *bulk*, para tubos com raios superiores a 8 Å, onde ao aumentar o fluxo em um tubo a viscosidade tende a diminuir. Para os tubos com raios menores que 8Å (9,9) e (6,6) a variação da viscosidade aparente é menor, assim podemos definir que nessas condições de confinamento o fluxo apresenta menor influência no valor da viscosidade, se compararmos com os nanotubos de raios superiores esta diferença chegou ate uma ordem de grandeza.

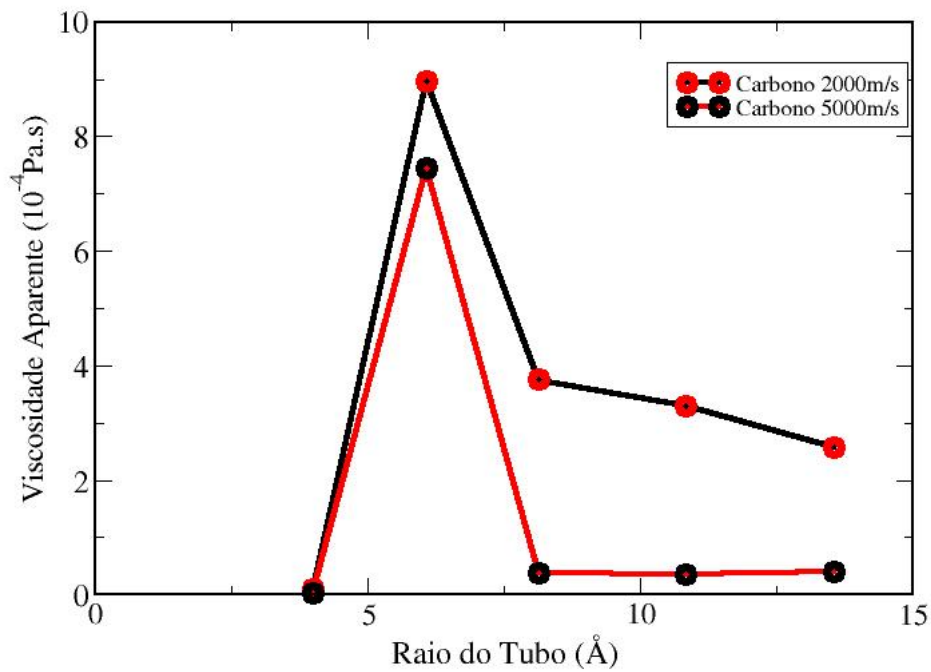
Por fim podemos observar a Figura 3.31, e percebermos como o coeficiente de viscosidade aparente variou tanto para os nanotubos de carbono/água, como para os nanotubos h-BN/água. Com uma variação mais aparente ao nanotubo de carbono, que em alguns casos variou de até uma ordem de grandeza. Claramente que os sistemas compostos por nanotubos de carbono, também apresentam uma viscosidade aparente maior que as compostos de h-BN, e que anomalia da água é presente ambos nanotubos de estruturas de quiralidade (9,9).



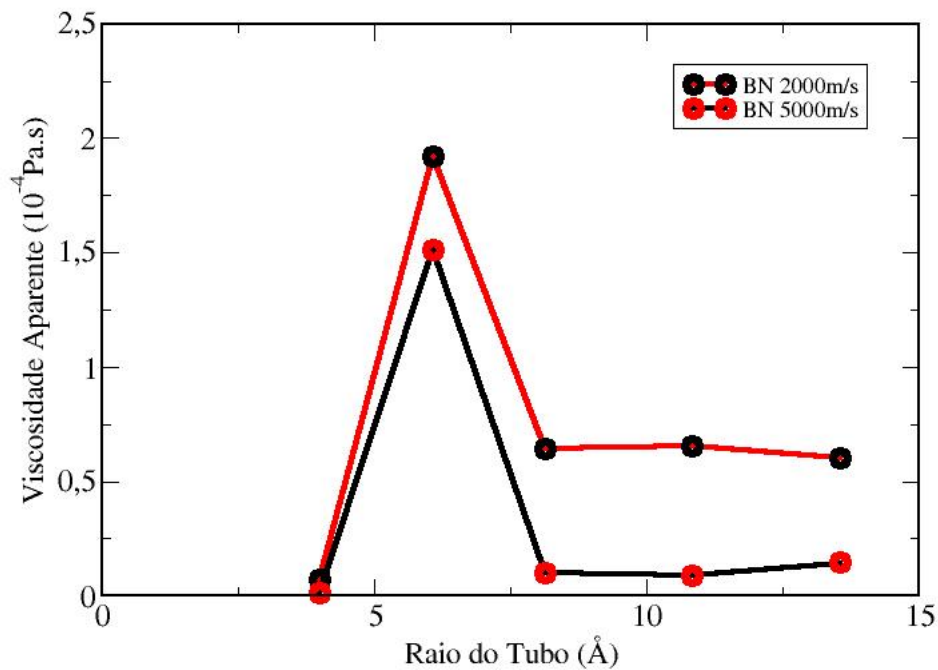
**Figura 3.29** Representação da viscosidade em cada nano tubo, tanto de Carbono como h-BN, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20) para a velocidade de 5000m/s.



**Figura 3.30** (a) Representação da viscosidade em cada nano tubo de carbono com velocidades diferentes, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20), (b), a mesma representação só que para os nano tubos de h-BN.



(a)



(b)

**Figura 3.31** (a) Representação da viscosidade em cada nanotubo de carbono com velocidades diferentes, na ordem de pontos (6,6), (9,9), (12,12), (16,16) e (20,20), (b), a mesma representação só que para os nanotubos de h-BN.

## CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta os resultados de uma análise computacional através de cálculos de simulação dinâmica molecular, utilizando dos potenciais de Lennard-Jones e Reaxff, empregados ao pacote LAMMPS. Usando simulações de dinâmica molecular, verifica-se que a viscosidade aparente em nanotubos de carbono é superior as dos compostos de h-BN, apesar das estruturas serem semelhantes, mas as propriedades eletrônicas influenciam, como observado. Com o potencial de Lennard-Jones, ao variar-se a velocidade do tubo, não houve alteração significativa na viscosidade. Ao compararmos os resultados de Lennard-Jones e Reaxff com mesma velocidade, observamos que os valores do coeficiente de viscosidade aparente se diferenciam em valor quantitativo, mas é semelhante em qualitativo. Um fato interessante é que para todos os casos o nanotubo (9,9), alcança a velocidade estacionária rapidamente como esperado, já que para este diâmetro a água apresenta uma estrutura semelhante a do gelo. O potencial de Lennard-Jones, demonstrou-se simples e de custo computacional muito baixo e eficiente. Apesar que a viscosidade aparente não variou significativamente ao variar-se a velocidade, ele conseguiu demonstrar que para as quiralidades observadas, os valores do coeficiente de viscosidade aparente condiziam com os de difusão, que descreve qualitativamente um diagrama de fases da água *bulk*, em bom acordo com as encontradas na literatura. Levando a assumir que a dinâmica dos estados do sistema estão fortemente ligados a geometria de confinamento.

Para o potencial ReaxFF, podemos concluir que o coeficiente de viscosidade aparente varia com o fluxo. Mesmo confinada, aparenta ter o mesmo comportamento referente a seu estado *bulk*, para tubos com raios superiores a 8 Å, que ao aumentar o fluxo em um tubo a viscosidade tende a diminuir. Para os tubos com raios menores que 8 Å (9,9) e (6,6), a variação da viscosidade aparente é menor, assim podemos definir que nessas condições de confinamento o fluxo apresenta menor influência no valor da viscosidade. Se compararmos com os nanotubos de raios superiores esta diferença chegou ate uma ordem de grandeza.

Podemos observar nas Tabelas 3.2, 3.3 3.4 e 3.5, que a viscosidade aparente varia de acordo com o confinamento, e quanto mais confinado o sistema, mais tende a uma baixa fricção tubo/água (ou seja baixa viscosidade), exceto na região de anomalia. Pressupõe, que ao tender ao espaço livre (*bulk*), cada vez mais a viscosidade aproximara da real de  $1 \times 10^{-3} Pa.s$ , independente do potencial utilizado.



## Bibliografia

- [1] Marly Maldaner Jacobi. O admirável mundo nano: Nanociência e nanotecnologia. *Organometallics*, 15(9):2923–2931, 2014.
- [2] Eleonora Secchi, Sophie Marbach, Antoine Niguès, Derek Stein, Alessandro Siria, and Lydéric Bocquet. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature*, 537(7619):210–213, 2016.
- [3] Katsuhisa Koura and Hiroaki Matsumoto. Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law or lennard-jones potential. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, 3(10):2459–2465, 1991.
- [4] F Qin and Christian Brosseau. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles. *Journal of applied physics*, 111(6):4, 2012.
- [5] Antônio Gomes de Souza Filho and Solange Binotto Fagan. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Química nova*, 30(7):1695, 2007.
- [6] Genilson de Melo Carvalho. Sistemas orgânicos autoconstruídos e sua interação com materiais bidimensionais: uma abordagem de primeiros princípios. Master's thesis, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Estado de Minas Gerais - Brasil, 2017.
- [7] Frank M White. *Mecânica dos Fluidos-6*. AMGH Editora, 2010.
- [8] Jakler Nichele Nunes. Dinâmica molecular de fluidos supercríticos. Master's thesis, Instituto Militar De Engenharia, Praia Vermelha, Estado do Rio de Janeiro - Brasil, 2013.
- [9] Adri CT Van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A Goddard. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41):9396–9409, 2001.
- [10] Glauciene Paula de Souza Marcone. Nanotecnologia e nanociência: Aspectos gerais, aplicações e perspectivas no contexto do brasil. *Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia-ISSN: 1984-5693*, 7(2):1, 2016.
- [11] Magda Suzana Novo. Nanociências, nanotecnologia: uma visão desde seu nascimento até apresentação das temáticas à sociedade. 2013.

- [12] Ann Dowling. Nanoscience and nanotechnologies. In *An international symposium on the nature, purposes, ethics and politics of evidence in a democracy*, page 61, 2006.
- [13] Henrique E Toma. *O mundo nanométrico: a dimensão do novo século*. Oficina de textos, 2009.
- [14] P Clyvedon. The royal society & the royal academy of engineering. In *Nanoscience and Nanotechnologies, workshop, Science Policy Section*, pages 6–9.
- [15] Ingrid David Barcelos. *Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas por materiais bidimensionais*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2015.
- [16] Aldo JG Zarbin. Química de (nano) materiais. *Química Nova*, 30(6):1469, 2007.
- [17] Gerhard Hummer, Jayendran C Rasaiah, and Jerzy P Noworyta. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*, 414(6860):188, 2001.
- [18] Max Whitby, Laurent Cagnon, Maya Thanou, and Nick Quirke. Enhanced fluid flow through nanoscale carbon pipes. *Nano letters*, 8(9):2632–2637, 2008.
- [19] RR Nair, HA Wu, PN Jayaram, IV Grigorieva, and AK Geim. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, 335(6067):442–444, 2012.
- [20] Jia Geng, Kyunghoon Kim, Jianfei Zhang, Artur Escalada, Ramya Tunuguntla, Luis R Comolli, Frances I Allen, Anna V Shnyrova, Kang Rae Cho, Dayannara Munoz, et al. Stochastic transport through carbon nanotubes in lipid bilayers and live cell membranes. *Nature*, 514(7524):612, 2014.
- [21] Shirui Guo, Eric R Meshot, Tevye Kuykendall, Stefano Cabrini, and Francesco Fornasiero. Nanofluidic transport through isolated carbon nanotube channels: Advances, controversies, and challenges. *Advanced Materials*, 27(38):5726–5737, 2015.
- [22] M Whitby and N Quirke. Fluid flow in carbon nanotubes and nanopipes. *Nature Nanotechnology*, 2(2):87, 2007.
- [23] Lydéric Bocquet and Elisabeth Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39(3):1073–1095, 2010.
- [24] Nadanai Laohakunakorn, Benjamin Gollnick, Fernando Moreno-Herrero, Dirk GAL Aarts, Roel PA Dullens, Sandip Ghosal, and Ulrich F Keyser. A landau–squire nanojet. *Nano letters*, 13(11):5141–5146, 2013.

- [25] Jens Eggers and Emmanuel Villermaux. Physics of liquid jets. *Reports on progress in physics*, 71(3):036601, 2008.
- [26] Gabriele Tocci, Laurent Joly, and Angelos Michaelides. Friction of water on graphene and hexagonal boron nitride from ab initio methods: very different slippage despite very similar interface structures. *Nano letters*, 14(12):6872–6877, 2014.
- [27] ME Suk, AV Raghunathan, and NR Aluru. Fast reverse osmosis using boron nitride and carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 92(13):133120, 2008.
- [28] Loup Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1):98, 1967.
- [29] A Barati Farimani and NR Aluru. Spatial diffusion of water in carbon nanotubes: from fickian to ballistic motion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(42):12145–12149, 2011.
- [30] Vitor Rafael Coluci and Cidade Universitária Zeferino Vaz. Simulação de dinâmica molecular usando o potencial de lennard-jones.
- [31] Wm G Hoover. Molecular dynamics. In *Molecular Dynamics*, volume 258, 1986.
- [32] Cristina Saldanha Pereira. Estudo de estruturas, interações e reconhecimento molecular em carboidratos utilizando simulação computacional. 2004.
- [33] José Pedro Rino and Nelson Studart. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. *Química Nova*, 24(6):838–845, 2001.
- [34] L Martinez, IA Borin, and MS Skaf. Fundamentos de simulação por dinâmica molecular. *Morgon, NH; Coutinho, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, 2007.
- [35] RW Lof, MA Van Veenendaal, B Koopmans, HT Jonkman, and GA Sawatzky. Band gap, excitons, and coulomb interaction in solid c 60. *Physical Review Letters*, 68(26):3924, 1992.
- [36] Ian Naismith Sneddon. Mixed boundary value problems in potential theory. 1966.
- [37] John E Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43(5):461, 1931.
- [38] Nouredine Zettili. Quantum mechanics: concepts and applications, 2003.
- [39] Lianchi Liu, Yi Liu, Sergey V Zybin, Huai Sun, and William A Goddard III. Reaxff-ig: Correction of the reaxff reactive force field for london dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(40):11016–11022, 2011.

- [40] Chang Lyoul Kong. Combining rules for intermolecular potential parameters. ii. rules for the lennard-jones (12–6) potential and the morse potential. *The Journal of chemical physics*, 59(5):2464–2467, 1973.
- [41] Aidan Thompson Steve Plimpton and Axel Kohlmeyer Stan Moore. Lammmps: Molecular dynamics simulator. *Sandia National Labs and Temple University*, acessado em 2017 <<http://lammmps.sandia.gov/>>.
- [42] Aldo JG Zarbin and Marcela M Oliveira. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis. *Química Nova*, 36(10):1533–1539, 2013.
- [43] Karolline Aparecida de Souza Araújo. *Estudo de propriedades elétricas de nanotubos de carbono e monocamadas de ácido retinóico por microscopia de varredura por sonda*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Estado de Minas Gerais - Brasil, Março 2016. Tese apresentada para a Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Física.
- [44] PM Ajayan. Nanotubes from carbon. *Chemical reviews*, 99(7):1787–1800, 1999.
- [45] J Silva Junior, AMi RAMALHO, and GSi BOBROVNITCHII. Transformação do nitreto hexagonal de boro em nitreto cúbico de boro com o catalisador magnésio. *Revista Matéria*, 13(2):258–266, 2008.
- [46] Li Song, Lijie Ci, Hao Lu, Pavel B Sorokin, Chuanhong Jin, Jie Ni, Alexander G Kvashnin, Dmitry G Kvashnin, Jun Lou, Boris I Yakobson, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano letters*, 10(8):3209–3215, 2010.
- [47] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Hisao Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature materials*, 3(6):404–409, 2004.
- [48] Gianluca Giovannetti, Petr A Khomyakov, Geert Brocks, Paul J Kelly, and Jeroen Van Den Brink. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Physical Review B*, 76(7):073103, 2007.
- [49] Samir Silva Coutinho. Estudo de primeiros princípios de bundles de nanotubos de nitreto de boro sob pressão hidrostática. Master's thesis, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís, Estado do Maranhão - Brasil, 2007.

- [50] Nilton Ferreira Frazão. Estudo de estrutura eletrônica de nanofitas de nitreto de boro utilizando cálculos de primeiros princípios. Master's thesis, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís, Estado do Maranhão - Brasil, 2009.
- [51] Tiago Daniel Machado Pinto Ribeiro, Luis Menezes Pinheiro, and Vitor Hugo Magalhães. Caracterização morfológica e estrutural dos vulcões de lama da margem sul portuguesa profunda. *VIII CNG 2010*, 12, 2010.
- [52] Clovis R Maliska. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional: fundamentos e coordenadas generalizadas*. Livros Técnicos e Científicos, 1994.
- [53] HJC Berendsen, JR Grigera, and TP Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 91(24):6269–6271, 1987.
- [54] John A Thomas and Alan JH McGaughey. Reassessing fast water transport through carbon nanotubes. *Nano letters*, 8(9):2788–2793, 2008.
- [55] Tod A Pascal, William A Goddard, and Yousung Jung. Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(29):11794–11798, 2011.
- [56] Jose LF Abascal and Carlos Vega. A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005. *The Journal of chemical physics*, 123(23):234505, 2005.
- [57] Herbert S Green. *The molecular theory of fluids*. North-Holland Publishing Company Amsterdam, 1952.
- [58] GA Fernandez, J Vrabec, and H Hasse. A molecular simulation study of shear and bulk viscosity and thermal conductivity of simple real fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 221(1):157–163, 2004.
- [59] Mohamed Gad-el Hak and Promode R Bandyopadhyay. Questions in fluid mechanics. *Journal of Fluids Engineering*, 117(3):5, 1995.
- [60] Roger Temam. *Navier-stokes equations*, volume 2. North-Holland Amsterdam, 1984.