



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Tecnologia

Vanessa Cadan Scheffer

**Comportamento de florestas de nanotubos de carbono  
helicoidais sujeitas à compressão mecânica**

Limeira  
2017



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Tecnologia

Vanessa Cadan Scheffer

## **Comportamento de florestas de nanotubos de carbono helicoidais sujeitas à compressão mecânica**

Dissertação apresentada à Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Tecnologia, na área de Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Vitor Rafael Coluci

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Vanessa Cadan Scheffer, e orientada pelo Prof. Dr. Vitor Rafael Coluci

---

Limeira

2017

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CAPES

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia  
Felipe de Souza Bueno - CRB 8/8577

Sch24e Scheffer, Vanessa Cadan, 1984-  
Comportamento de florestas de nanotubos de carbono helicoidais sujeitas à compressão mecânica / Vanessa Cadan Scheffer. – Limeira, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Vitor Rafael Coluci.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia.

1. Nanotubos de carbono. 2. Deformações (Mecânica). 3. Simulação (Computadores). I. Coluci, Vitor Rafael, 1976-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Tecnologia. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Mechanical behavior of the helical carbon nanotubes forests subjected to mechanical compression

**Palavras-chave em inglês:**

Carbon nanotubes  
Deformations (Mechanics)  
Computer simulation

**Área de concentração:** Ciência dos Materiais

**Titulação:** Mestra em Tecnologia

**Banca examinadora:**

Vitor Rafael Coluci [Orientador]  
Alexandre Fontes da Fonseca  
Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

**Data de defesa:** 24-02-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Tecnologia

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Abaixo se apresentam os membros da comissão julgadora da sessão pública de defesa de dissertação para o Título de Comportamento de florestas de nanotubos de carbono helicoidais sujeitas à compressão mecânica em Tecnologia na área de concentração de Ciência dos Materiais, a que submeteu a aluna Vanessa Cadan Scheffer, em 24 de fevereiro de 2017 na Faculdade de Tecnologia- FT/ UNICAMP, em Limeira/SP.

**Prof. (a). Dr (a) Vitor Rafael Coluci**

Presidente da Comissão Julgadora

**Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca**

IFGW-UNICAMP

**Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos**

IGCE-UNESP

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna na Universidade.

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente meu orientador, Prof. Vitor que sempre esteve disponível para as discussões, me proporcionando a oportunidade de aprimorar em várias áreas do conhecimento, em especial, à física computacional.

Também agradeço as agências governamentais que contribuem para a capacitação e aperfeiçoamento. Em especial a CAPES pelo fomento de parte da pesquisa, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), responsável pela aquisição do *cluster*, no qual a pesquisa pode ser desenvolvida.

Agradeço ao técnico do laboratório, Bruno, e ao colega Fábio que sempre atenderam as dúvidas e problemas técnicos decorrentes do uso do *cluster*.

E agradeço minha família e meus amigos, que não mediram esforços para que eu pudesse realizar esse trabalho. Em especial, agradeço ao Marcos e Cristiane pela paciência, compreensão e conforto nos momentos difíceis.

*“Os problemas significativos que enfrentamos não podem ser resolvidos no mesmo nível de pensamento em que estávamos quando os criamos.”*  
*(Albert Einstein)*

# Resumo

Florestas de nanotubos de carbono helicoidais sujeitos a compressão mecânica exibem um comportamento não linear da tensão mecânica em função da deformação. Resultados experimentais apontam que o comportamento mecânico está diretamente associado a geometria das hélices e da floresta, entretanto, parâmetros como separação entre hélices vizinhas, passo e diâmetro da hélice ainda não podem ser controlados durante o processo de síntese, limitando assim a exploração do efeito de tais parâmetros no comportamento mecânico das florestas. Nesse trabalho, a resposta mecânica de florestas de nanotubos de carbono helicoidais foi estudada utilizando simulações computacionais de dinâmica molecular clássica na aproximação atomística e *coarse-grained*. O modelo *coarse-grained* foi desenvolvido e parametrizado com base em dados experimentais e permitiu estudar florestas duas ordens de grandeza maiores que o modelo atomístico. As simulações permitiram observar o efeito da separação das hélices, do passo da hélice, do tamanho das florestas, da compressão máxima e velocidades de compressão, nos valores da tensão mecânica, da deformação e do tempo necessário para a recuperação das florestas. As florestas com maior separação exibiram comportamentos mecânicos similares a comportamentos de hélices individuais, enquanto que as florestas com menor separação exibiram comportamentos não lineares mais próximos do experimento.

**Palavras-chaves:** Nanotubos de Carbono; Comportamento Mecânico; Simulação Computacional.

# Abstract

Helical carbon nanotube forests under mechanical compression exhibit a nonlinear stress/strain behavior. Experimental results indicated that the mechanical behavior is directly associated with the geometrical aspects of the forest, such as separation between neighboring tubes, pitch, and diameter. However, these aspects can not be controlled during the synthesis process, which limits the study of the effect of such parameters on the mechanical behavior of the forests. In this work, the mechanical response of helical carbon nanotubes forests was studied using classical molecular dynamics in the atomistic and coarse-grained approximations. The coarse-grained model was developed and parameterized based on experimental data and allowed to study forests two orders of magnitude higher than the atomistic model. The simulations allowed to observe the effect of tube separation, pitch, forest size, maximum compression, and compression velocities on the stress-strain behavior and on the forest recovering time. Forests with larger tube separation exhibited mechanical behaviors similar to the ones for individual tubes, whereas the nonlinear behavior, close to the experiments, was observed for denser, entangled forests.

**Keywords:** Carbon Nanotubes; Mechanical Response; Computer Simulation.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Tipos de nanotubo de carbono . . . . .	12
Figura 2 – Formação dos nanotubos de carbono no formato helicoidal . . . . .	13
Figura 3 – Florestas de nanotubos de carbono helicoidais . . . . .	15
Figura 4 – Resposta mecânica experimental de florestas de HCNTs . . . . .	16
Figura 5 – Modelos <i>coarse-grained</i> . . . . .	21
Figura 6 – Condições Periódicas de Contorno . . . . .	25
Figura 7 – Ângulo torsional . . . . .	30
Figura 8 – Modelo Meso Escala . . . . .	32
Figura 9 – Constante de mola . . . . .	34
Figura 10 – van der Waals Meso . . . . .	35
Figura 11 – Parâmetros do modelo de uma floresta de HCNTs . . . . .	36
Figura 12 – Modelo para compressão atomística . . . . .	37
Figura 13 – Efeito da massa na simulação atomística . . . . .	38
Figura 14 – Esquema do protocolo <i>coarse-grained</i> . . . . .	39
Figura 15 – Modelo para compressão <i>coarse-grained</i> . . . . .	39
Figura 16 – Efeito do espaçamento inicial de 3,4 Å . . . . .	41
Figura 17 – Efeito do espaçamento de 24 Å . . . . .	41
Figura 18 – Efeito do espaçamento na primeira fase da resposta mecânica . . . . .	42
Figura 19 – Efeito do espaçamento na recuperação da floresta . . . . .	43
Figura 20 – Efeito do espaçamento para deformação acima de 30% . . . . .	43
Figura 21 – Efeito do impacto da velocidade em relação às taxas de deformações . . . . .	45
Figura 22 – Efeito do impacto da velocidade em relação à separação inicial dos HCNTs . . . . .	46
Figura 23 – Efeito do impacto da velocidade em relação à separação inicial dos HCNTs . . . . .	47
Figura 24 – Efeito da taxa de compressão no tempo de recuperação . . . . .	48
Figura 25 – Efeito da taxa de compressão no tempo de recuperação para maior separação . . . . .	48
Figura 26 – Efeito da taxa de compressão para passo de $\simeq 20$ Å . . . . .	49
Figura 27 – Efeito do passo das hélices em florestas com separação de 3,4 Å . . . . .	50
Figura 28 – Efeito do passo das hélices em florestas com espaçamento de 24Å . . . . .	50
Figura 29 – Efeito do passo das hélices na compressão de 50% . . . . .	51
Figura 30 – Efeito do passo das hélices e do espaçamento entre as hélices . . . . .	52
Figura 31 – Efeito da altura da floresta na resposta mecânica . . . . .	53
Figura 32 – Efeito do tamanho da caixa de simulação no modelo <i>coarse-grained</i> . . . . .	54
Figura 33 – Efeito da separação no modelo <i>coarse-grained</i> . . . . .	55

Figura 34 – Resposta mecânica modelo <i>coarse-grained</i> comparados com dados experimentais. . . . .	55
Figura 35 – Efeito de <i>bundles</i> na ordem de grandeza da tensão no modelo <i>coarse-grained</i>	56

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>22</b>
2.1	Dinâmica Molecular	23
2.2	Modelo atomístico	27
2.2.1	Potencial atomístico reativo	28
2.3	Modelo <i>coarse-grained</i>	31
2.3.1	Geometria da hélice	31
2.3.2	Massa das partículas	31
2.3.3	Potencial <i>coarse-grained</i>	33
2.4	Protocolo de simulações atomísticas	34
2.5	Protocolo de simulações <i>coarse-grained</i>	37
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>40</b>
3.1	Simulações atomísticas	40
3.1.1	Efeito do espaçamento inicial entre as paredes das hélices	40
3.1.2	Efeito da velocidade de compressão	43
3.1.3	Efeito da compressão máxima	44
3.1.4	Efeito do passo das hélices	49
3.1.5	Efeito da altura da floresta	51
3.2	Simulações <i>coarse-grained</i>	53
3.2.1	Efeito do tamanho da caixa de simulação	54
3.2.2	Efeito da separação das hélices	54
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>57</b>
	<b>Referências</b>	<b>59</b>

# 1 Introdução

Até a década de 1970, somente o diamante e o grafite eram as formas alotrópicas conhecidas do carbono. Em 1985, outro alótropo do carbono foi descoberto, o fulereno ( $C_{60}$ ). A descoberta da nova estrutura impulsionou pesquisas e, no ano de 1991, Iijima[1] redescobriu<sup>1</sup> a quarta alotropia do carbono, consistindo de uma forma alongada do fulereno, que era constituída por várias camadas de grafeno enroladas. Essa forma ficou então conhecida por nanotubos de carbono de multi-camadas (*multi-walled carbon nanotubes* - MWCNTs). Em seguida, nanotubos com apenas uma camada de grafeno foram sintetizados [4, 5], e o nome consolidou-se como nanotubos de carbono de parede única (*single-walled carbon nanotubes* - SWCNTs).

Dependendo do processo de síntese dos nanotubos, eles podem se formar verticalmente retos - VACNT (do inglês *Vertical Aligned Carbon Nanotube*) ou formando espirais - HCNT (*Helical Carbon Nanotube*). Essas são as duas variações da quarta forma alotrópica do carbono (Fig. 1).

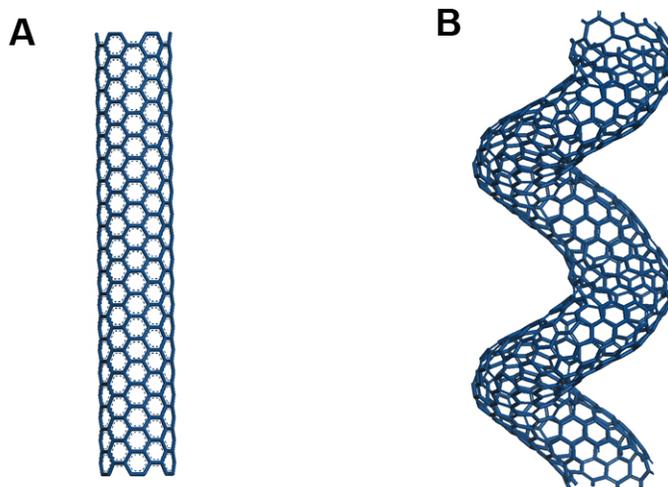


Figura 1 – (A) Nanotubo de carbono verticalmente reto. (B) Nanotubo de carbono em formato helicoidal.

A geometria dos HCNTs está associada a defeitos - pentágonos e heptágonos - na

<sup>1</sup> Embora a maioria dos artigos sobre nanotubos de carbono atribua a descoberta destes à Iijima [1], existe uma discussão sobre quem realmente os descobriu [2]. A discussão surge por acreditar que a primeira imagem de um nanotubo de carbono de multi camadas está em um artigo no jornal *Physical Chemistry of Russia* publicado no ano de 1952 [3].

estrutura da rede hexagonal do grafeno [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. A combinação de pentágonos e heptágonos pode resultar em inúmeras geometrias diferentes, então para que resulte em HCNTs deve haver uma combinação, tanto de posição, como de quantidade, de pentágonos e heptágonos para que o resultado seja uma hélice. Os pentágonos acarretam em uma curvatura positiva na malha, portanto estão sempre localizados na parte externa dos HCNTs, enquanto que os heptágonos levam a uma curvatura negativa, e assim são encontrados na parte interna dos HCNTs [6, 9] (Fig. 2).

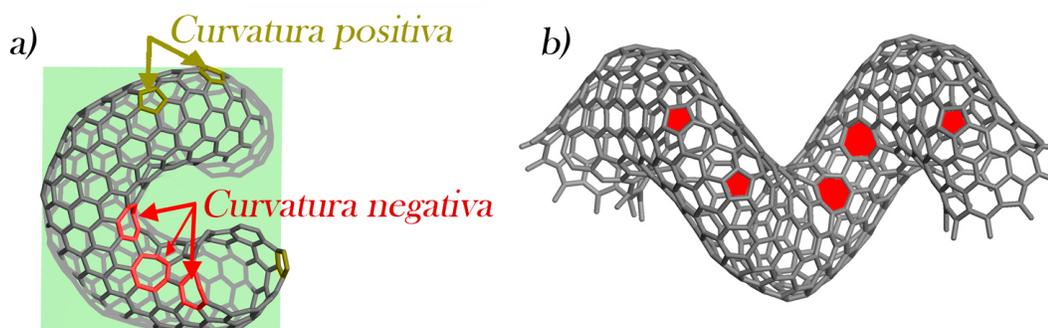


Figura 2 – (a) Célula unitária indicando os locais das distorções causadas pela inserção de pentágonos e heptágonos na rede hexagonal do grafeno; (b) Imagem de um HCNT com alguns pentágonos e heptágonos destacados.

Materiais compostos por carbono têm sido largamente explorados devido suas interessantes propriedades. Seu alto módulo de Young e sua força de resistência a tensões mecânicas permitem que os nanotubos sejam explorados como elementos para reforço mecânico em compósitos [13]. A forma regular dos CNTs acarretam em alta condutividade e estabilidade química, colocando os CNTs como candidatos a utilização em painéis [14]. A morfologia e estrutura tubular dos HCNTs permite utilizá-los como materiais eletrocatalisadores. Por exemplo, Reddy et. al. sintetizaram catalisadores compostos por HCNTs e analisando as curvas de polarização (densidade da corrente elétrica [ $A/cm^3$ ] por densidade da potência [ $mW\ cm^{-2}$ ]) observaram o valor máximo de densidade da potência de aproximadamente  $700\ mW\ cm^{-2}$ , enquanto os VACNTs apresentaram o valor de aproximadamente  $290\ mW\ cm^{-2}$  para a mesma propriedade [15]. Os autores ainda mostraram que submetidos a um processo de purificação e dispersão de platina (Pt), os HCNTs podem ser utilizados como células de armazenamento de energia, pois a atividade catalítica da platina ajuda na dissociação das moléculas de hidrogênio. A melhor performance dos HCNTs comparado ao VACNTs foi atribuído tanto a geometria interior da rede formada por HCNTs, que devido aos espaços que surgem há uma melhor difusão de gás melhorando assim a condutividade, quanto a superfície do material composto por HCNTs, onde foi verificado uma distribuição homogênea de nanopartículas de Pt, melhorando a interação entre Pt e HCNTs. Um terceiro fator associado a

auto performance dos HCNTs também foi relatada. Os HCNTs passaram por uma fase de pré tratamento com  $\text{HNO}_3$ , esse pré tratamento resultou em "defeitos funcionais" que ajudaram a melhorar a aderência das nanopartículas de Pt na superfície. Também utilizando HCNTs, Rakhi et. al. mostrou a utilização desse tipo de nanotubo em materiais supercapacitores. Os HCNTs foram utilizados como molde para construir polímeros condutores, permitindo assim uma condução uniforme pelo material. A combinação de Polianilina com HCNTs resultou em uma capacidade de condução de  $360 \text{ F g}^{-1}$ , enquanto que a combinação de Polipirrol com HCNTs resultou em  $202 \text{ F g}^{-1}$  [16]. O uso dos nanotubos se estende também para a área da biomedicina, na qual os nanotubos são promissores na utilização, por exemplo, como regeneradores de pele combinando-os com as proteínas e amino ácidos ou até mesmo no tratamento de câncer [17].

Dependendo do processo de síntese dos CNTs, eles podem se formar dispostos lado a lado sobre um substrato ocupando uma determinada área, formando um arranjo matricial (Figura 3). Essa estrutura é conhecida por florestas de nanotubos de carbono<sup>2</sup>, e pode ser formada tanto por VACNTs, quanto por HCNTs. As florestas de CNTs apresentam propriedades ópticas, elétricas, térmicas e mecânicas que são de interesse para diversas aplicações que envolvam, por exemplo, condutividade, reforço mecânico, armazenamento e dissipação de energia, sensores, campo elétrico e radiação, dentre outros [13, 21, 24, 25, 26]. Por exemplo, Kin-tak et al. [27] realizou um estudo comparando as propriedades mecânicas de materiais que receberam a adição de VACNTs e HCNTs. Um material recebeu 2% de VACNTs, e o outro recebeu a mesma quantidade de HCNTs. Através dos resultados obtidos nos testes de compressão, os autores concluíram que o primeiro material mostrou uma melhora na resistência a impactos<sup>3</sup> de 19%, enquanto o segundo material mostrou uma melhora de 54% na mesma propriedade. O resultado foi atribuído ao comportamento mecânico do tipo mola que o formato helicoidal proporciona.

<sup>2</sup> Experimentalmente três técnicas são utilizadas para formar as florestas de nanotubos: (i) arco elétrico [1]; (ii) ablação por laser [18]; (iii) deposição por vapor químico [19]. Dentre as três técnicas, deposição por vapor químico é a mais promissora para a produção dos CNTs em grande escala [20, 21, 22, 23]. A técnica de deposição por vapor químico, consiste em depositar um filme catalisador (normalmente Fe, Ni, Co, dentre outros) sobre um substrato, e através de ataque químico ou tratamento térmico, fazer a nucleação do catalisador no substrato. Em seguida, o material é colocado em um forno aquecido a uma temperatura adequada para a reação ( $600 - 1200^\circ\text{C}$ ) e uma mistura de gás hidrocarboneto (etileno, metano, xileno, dentre outros) com outro gás (nitrogênio, hidrogênio, argônio) é colocado para reagir sobre a superfície do substrato com o catalisador no forno, por um determinado período de tempo (entre quinze e sessenta minutos). Quando ocorre a decomposição do carbono precursor, os CNTs crescem sobre a partícula catalisadora dentro do reator, para depois serem coletados e resfriados à temperatura ambiente. A partícula catalisadora pode permanecer na parte de baixo ou na parte superior dos CNTs [23].

<sup>3</sup> O autor usou para calcular a resistência o método de dureza Vickers. Esse método consiste em um ensaio laboratorial, no qual uma estrutura com forma de pirâmide é comprimida contra o material com uma determinada força  $F$ . O Número Vickers ( $HV$ ) é então determinado pela razão entre a carga ( $kgf$ ) e a área superficial da impressão marcada no material ( $mm^2$ ) O método para calcular é dado pela fórmula:  $V \approx 0,1891F/d^2 [kgf/mm^2]$ , onde  $F$  é dado em Newton e  $d$  em milímetros.

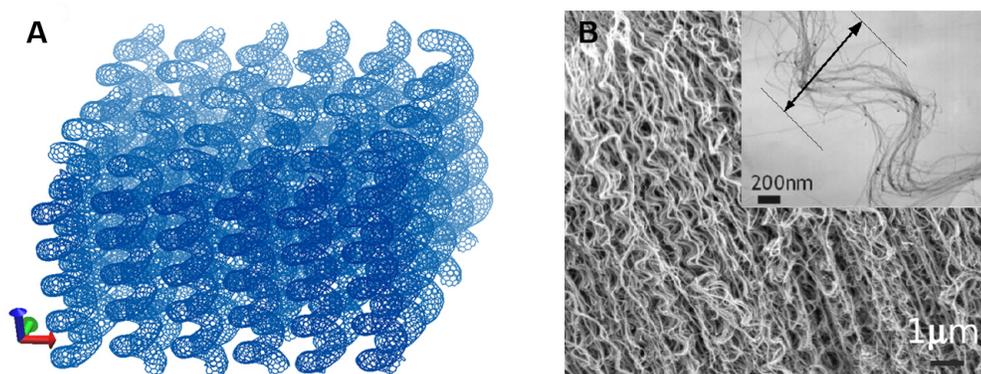


Figura 3 – Florestas de nanotubos de carbono helicoidais. (A) Floresta gerada computacionalmente a partir de uma célula unitária. (B) Floresta experimental com altura de  $\sim 100 \mu\text{m}$  sintetizada através de CVD, adaptada de [28].

O comportamento mecânico dos HCNTs se difere do comportamento dos VACNTs. Devido ao formato helicoidal do nanotubo, espera-se um comportamento do tipo mola para a resposta dos HCNTs à deformações. A constante da mola  $k$  é proporcional ao diâmetro da hélice elevada a quarta potência ( $k \propto d^4$ ) [29]. Chen *et al.* encontrou o valor para a constante de mola  $k$  de 0,12 Nm para HCNTs com passo de hélice no valor de  $\simeq 600$  nm e diâmetro do tubo de  $\simeq 200$  nm [30]. Outro parâmetro relevante, quando se trata do comportamento mecânico dos materiais, é o módulo de Young. Para os HCNTs, o módulo de Young costuma variar de 100 GPa [25] até 700 GPa [31].

Estudos recentes do comportamento mecânico de estruturas compostas por nanotubos de carbono [19, 32] apontam a ligação entre a resposta mecânica do material e fatores de nanoescala, associados tanto às características do elemento químico, quanto ao processo de síntese do material. As florestas de HCNTs<sup>4</sup> foram submetidas a testes de compressão e descompressão, variando a velocidade do impacto e a taxa de compressão. Os autores caracterizaram os testes em dois regimes: quase-estático, no qual a taxa de deformação foi de 1% por segundo, e dinâmico, no qual a velocidade de compressão foi variada entre 1 e 6 m/s, ambas alcançando 80% de deformação na floresta.

Em ambos regimes, quase-estático e dinâmico, as florestas de HCNTs exibiram um

<sup>4</sup> Para esse estudo, florestas de HCNTs foram sintetizadas usando o processo de deposição por vapor químico, e o resultado foi uma matriz de HCNTs com altura de aproximadamente 1 mm, em um substrato de área de 9 cm<sup>2</sup>. Durante a caracterização das florestas, foi encontrado que a densidade de HCNTs é menor na parte próxima ao substrato, e aumenta linearmente com a altura da estrutura. A densidade média obtida foi de 0,15 g cm<sup>-3</sup> com uma variação de 59% ao longo da altura. O diâmetro do nanotubo foi da ordem de  $250 \pm 50$  Å, e a periodicidade entre as hélices da ordem de 1500 Å.

comportamento não linear de resposta da tensão mecânica (*stress*) pela deformação (*strain*)<sup>5</sup>, caracterizado por uma histerese do ciclo de compressão e descompressão (Figura 4). A área dentro da histerese representa a quantidade de energia do objeto que causou a compressão que foi dissipada pela floresta. Quando a floresta é submetida a vários ciclos de compressão e descompressão, a curva de *stress* e *strain* muda junto com a taxa de deformação. Foi observado que após o terceiro ciclo de compressão/descompressão, dentro da mesma taxa de deformação, a curva *stress* x *strain* se estabiliza, e os ciclos posteriores ao terceiro ficam pré condicionado ao caminho definido pelos ciclos anteriores. Porém, quando se aumenta a taxa de deformação, por exemplo, de 30% para 50%, a curva *stress* x *strain* se difere do camininho pré condicionado na taxa anterior, voltando a exibindo uma resposta primitiva (não pré condicionada). Esse tipo de comportamento é caracterizado pela mudança na deformação plástica<sup>6</sup> quando submetidos a testes subsequentes. No caso das florestas de HCNTs, cada taxa de compressão causava uma deformação plástica, e quando essa taxa era incrementada, outras deformações plásticas foram observadas.

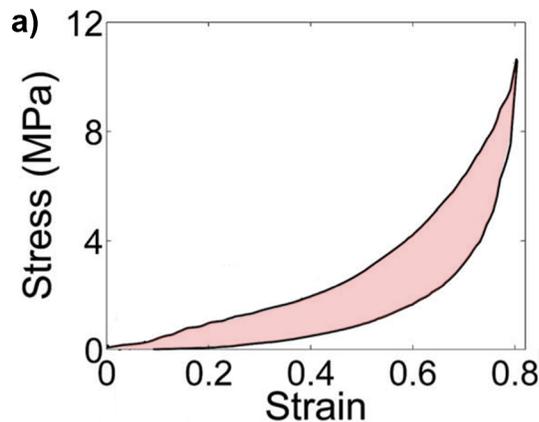


Figura 4 – Resposta da tensão mecânica pela deformação de uma floresta de HCNTs submetida a compressão no regime dinâmico. Imagem adaptada de [19].

A deformação máxima testada foi de 80% em ambos regimes. No regime quase-estático, essa deformação foi alcançada com um pico de *stress* de  $22,2 \pm 1,4$  MPa. No regime dinâmico o pico de *stress* variou com a velocidade de compressão, sendo a velocidade máxima testada de 6 m/s, e a tensão máxima com essa velocidade foi 12 MPa.

<sup>5</sup> Para acompanhar o mecanismo de deformação o grupo utilizou microscópio de alta velocidade, um microscópio de escaneamento eletrônico e um microscópio de transmissão eletrônica. O perfil de *stress* x *strain* foi obtido através de um mecanismo de medida de espalhamento altamente sensível, baseado em interferometria geométrica de moiré.

<sup>6</sup> Deformação plástica é a deformação permanente nos materiais. Ela ocorre quando o limite da deformação elástica é ultrapassado.

Dentre os resultados referentes ao comportamento mecânico obtidos experimentalmente, os autores destacaram: a capacidade de recuperação da floresta. Apesar das deformações plásticas que foram observadas, as florestas de HCNTs foram capazes de se recuperar cerca de 90% de uma deformação da ordem de 80%, ou seja, mesmo após ter sido quase totalmente comprimidas (80%), ainda assim o material foi capaz de voltar quase totalmente ao seu tamanho original. Através dos resultados obtidos pelo regime quase-estático, foi constatado que a deformação na floresta não ocorre de forma uniforme, as áreas mais frágeis são as que primeiro sofrem a deformação. Esse comportamento foi obtido também em florestas de nanotubos retos [32], e não esperado para os nanotubos helicoidais, uma vez que sabe-se do efeito de mola que eles apresentam. Uma das hipóteses levantadas para o não comportamento do tipo mola dos HCNTs foi a razão de aspecto da floresta de aproximadamente 2000. Já no regime dinâmico, a densidade da floresta foi que governou a deformação e não foi possível ver defeitos ou deformações em regiões específicas, mas sim uma deformação uniforme começando na parte inferior da floresta, onde a densidade é menor. Comparando os resultados obtidos das florestas HCNTs com os trabalhos sobre florestas de VACNTs [32], o primeiro tipo mostrou-se mais eficiente na atenuação de impacto e dissipação de energia. Florestas de HCNTs sofrem uma menor tensão mecânica, pois os HCNTs são capazes de se deformar mais quando comparados aos VACNTs.

A resposta mecânica é associada predominantemente a estrutura dos nanotubos e ao arranjo desses no material, porém nem todas as questões referentes ao comportamento mecânico foram esclarecidas. O papel do emaranhamento dos nanotubos acarreta efeitos em micro e nano escala, e através dos experimentos não ficou evidente a relação entre a causa e o efeito. Algumas questões que ainda precisam ser respondidas: (i) Qual o papel dos HCNTs no amortecimento de impactos, pois florestas de HCNTs e VACNTs, com a mesma densidade aproximada, apresentam diferenças consideráveis no comportamento mecânico. (ii) Qual a influência entre HCNTs vizinhos na dissipação de energia, na resposta da tensão mecânica pela deformação e na recuperação da floresta? (iii) Qual a influência do passo dos HCNTs na resposta mecânica? (iv) Qual ou quais os mecanismos de dissipação de energia? (v) Qual o efeito da razão de aspecto (altura/diâmetro da hélice)? (vi) Existe alguma dependência da resposta mecânica com a taxa de compressão?

Individualmente, essas questões não puderam ainda ser explicadas experimentalmente, pois não é possível controlar as propriedades dos HCNTs durante a síntese. Diante das limitações experimentais inerentes à escala de tamanho desses nanomateriais, métodos teóricos têm sido utilizados para estudar os fenômenos decorrentes dessa ordem de tamanho. Dentre os métodos utilizados, a dinâmica molecular clássica (DM) é uma opção que permite estudar sistemas com maiores quantidades de átomos. Embora a utilização de métodos computacio-

nais atomísticos seja uma abordagem tradicional, sabemos de suas limitações com relação à escala de tempo e espaço no qual a simulação acontece. Quanto maior o sistema, mais cálculos e conseqüentemente maior a demanda computacional.

Outra abordagem é a aproximação *coarse-grained*. A proposta de modelos embasados por essa aproximação, consiste na elaboração de estruturas simplificadas, ou seja, estruturas que consideram um número reduzido de variáveis na sua elaboração, mas que sejam capazes de reproduzir o comportamento de fenômenos reais. A elaboração de modelos mais simples, permite estudar sistemas ainda maiores que os suportados por DM atomística, aproximando assim das escalas de tamanho experimentais. O método *coarse-grained* vem amadurecendo com a elaboração de modelos cada vez mais capazes de representar as estruturas reais, e com o aperfeiçoamento do modelo os resultados se tornam cada vez mais compatíveis com os resultados experimentais. Por exemplo, em 2006 Buehler [33] modelou SWCNTs com a aproximação *coarse-grained* (Figura 5 - 1). Com essa abordagem foi possível modelar e simular sistemas com tempo e escala mais próximos do fenômeno real. Os SWCNTs foram representados como conjuntos de pontos ligados por molas. O campo de força foi parametrizado utilizando exclusivamente DM clássica e o potencial de interação proposto foi capaz de tratar as deformações, elasticidade, fratura e propriedades de adesão entre os SWCNTs. Através do seu modelo em mesoescala, Buehler estudou a razão de aspecto de VACNTs de paredes simples com comprimentos que variaram entre 200 e 300 nm e encontrou uma relação entre a razão de aspecto e a deformação do tipo "raquete"<sup>7</sup>. O autor também realizou testes mecânicos de *bundles* de VACNTs e encontrou que o máximo de deformação suportado pelo *bundle* foi de 29%. O máximo de deformação é alcançado com um pico de força de aproximadamente  $5 \times 10^{10}$  pN. Após esse valor, os CNTs começaram a se romper individualmente.

Para o estudo de florestas, um modelo de VACNT similar ao de Buehler foi desenvolvido por Fraternali *et al.* [34]. Para cada VACNT, os autores criaram uma estrutura com pontos ligados por molas, e distribuíram os VACNT unidimensionalmente. O modelo de nanotubo tinha como comprimento  $860 \mu m$ , porém o número de molas entre um nanotubo e outro era uma variável do modelo (Figura 5 - 2). Testes de compressão foram realizados, e a resposta mecânica foi classificada em três fases: uma deformação inicial elástica, seguida por uma estabilização, no qual os tubos se dobram de forma não uniforme e por fim uma fase de densificação. Os resultados numéricos foram comparados aos dados experimentais validando assim os resultados do modelo. Segundo os autores, o modelo se mostrou adequado para descrever o rearranjo microestrutural decorrente da compressão dos VACNT dentro de um cenário unidimensional.

---

<sup>7</sup> Um VACNT com grande comprimento, e conseqüentemente, grande razão de aspecto pode se deformar e adquirir diversas formas devido às forças de vdW. Buehler aplicou uma força externa nas extremidades de um VACNT e constatou que a forma adquirida com a deformação sempre era parecida com uma raquete.

Os nanotubos de carbono podem se curvar levemente durante o processo de síntese devido às forças de van der Waals, dando origem ao que Torabi *et al.* chamou de CNTs *turfs* [35]. Para representar essa formação os autores desenvolveram um modelo computacional o qual forma VACNTs com um certo ângulo de inclinação criado de forma aleatória. Os CNTs *turfs* alcançaram a altura média de  $10\mu\text{m}$  (Figura 5 - 3). Os parâmetros escolhidos para serem analisados nesse trabalho foram: a tortuosidade (curvatura) de cada CNT, a densidade (comprimento médio dos CNTs por unidade de volume), e a conectividade (contato) dos CNTs. A estrutura gerada foi submetida a uma equilibração seguida de compressão na direção contrária ao crescimento. A superfície compressora foi deslocada de forma uniforme à uma velocidade de 3 m/s. A curva de *stress/strain* foi obtida como uma função da curvatura dos CNTs e da semente de densidade ( $\rho_s$ ) usada para gerar cada modelo. O pico de *stress* foi atribuído às consecutivas dobras que os CNTs sofreram no processo de compressão. Os autores concluíram que a tortuosidade e a densidade foram os fatores que contribuíram significativamente para a rigidez do material, enquanto que a densidade foi o fator chave na recuperação da floresta.

O crescimento de VACNTs foi estudado computacionalmente por M. R. Maschmann [36]. Nesse modelo, a cada intervalo discreto de tempo um novo pequeno cilindro era inserido na parte inferior de cada CNT. Cada cilindro possuía seis graus de liberdade mecânica: na direção axial, na direção transversal e de rotação. Afim de estudar a resposta mecânica, Maschmann usou como parâmetro para o módulo elástico o valor de 1 TPa para cada VACNT. Um dos parâmetros utilizado no processo de simulação da síntese das florestas foi a taxa de crescimento de cada VACNT. Como padrão foi adotado o valor de 75 nm por intervalo de tempo, e outros valores foram utilizados como desvio padrão do valor inicial. O aumento do desvio padrão resultou em florestas menos alinhadas verticalmente (Figura 5 - 4). O autor realizou testes de compressão nas florestas geradas comprimindo-as nas direções axial e transversal, separadamente. Para a compressão axial, uma superfície horizontal foi deslocada na direção do substrato, se movendo  $50 \text{ \AA}$  a cada intervalo de tempo. A resposta mecânica foi medida através da força normal (que foi normalizada pela largura da floresta) *versus* a deformação, em função de algumas densidades de florestas.

Os trabalhos já realizados utilizando a metodologia *coarse-grained* estudaram principalmente o comportamento dos VACNTs. No nosso conhecimento, nenhum trabalho sobre o comportamento de HCNTs foi ainda realizado, o único trabalho que trata explicitamente os HCNTs foi publicado recentemente trazendo uma abordagem analítica para a resposta mecânica de um HCNT. N. Karathanasopoulos *et al.* [37] desenvolveu um modelo analítico para caracterizar a resposta mecânica de HCNTs. O modelo foi desenvolvido afim de calcular a força dos HCNTs sob temperatura constante e variável. Os autores puderam observar

que conforme a temperatura aumenta, a força diminui. Sendo assim, eles concluíram que a estabilidade de uma estrutura pode alterar em consequência à mudanças na temperatura.

Como as questões sobre a resposta mecânica das florestas de HCNTs ainda estão abertas, estudamos nesse trabalho, em um modelo atomístico e *coarse-grained*, o comportamento mecânico de florestas de HCNTs. Os parâmetros foram escolhidos de acordo com os resultados experimentais, que apontaram a relação entre a geometria dos HCNTs na resposta mecânica das florestas. Fatores como o espaçamento entre os nanotubos na floresta, altura, periodicidade e diâmetro ainda não podem ser controlados experimentalmente, mas podem ser parametrizados e monitorados durante o processo de compressão e descompressão utilizando os métodos de simulação computacional.

O trabalho está dividido da seguinte maneira. O capítulo 2 apresenta uma descrição do método de dinâmica molecular, abordando sua fundamentação teórica, suas características, os métodos que fazem parte dessa abordagem, o potencial de interação utilizado e a descrição do nosso modelo *coarse-grained*, elucidando sua parametrização. Na última parte do capítulo, apresentamos os protocolos de simulação, nos quais determinamos quais parâmetros serão explorados. No capítulo 3, apresentamos os resultados obtidos com os modelos atomísticos e *coarse-grained*. E por fim, no capítulo 4, apresentamos as conclusões e perspectivas futuras.

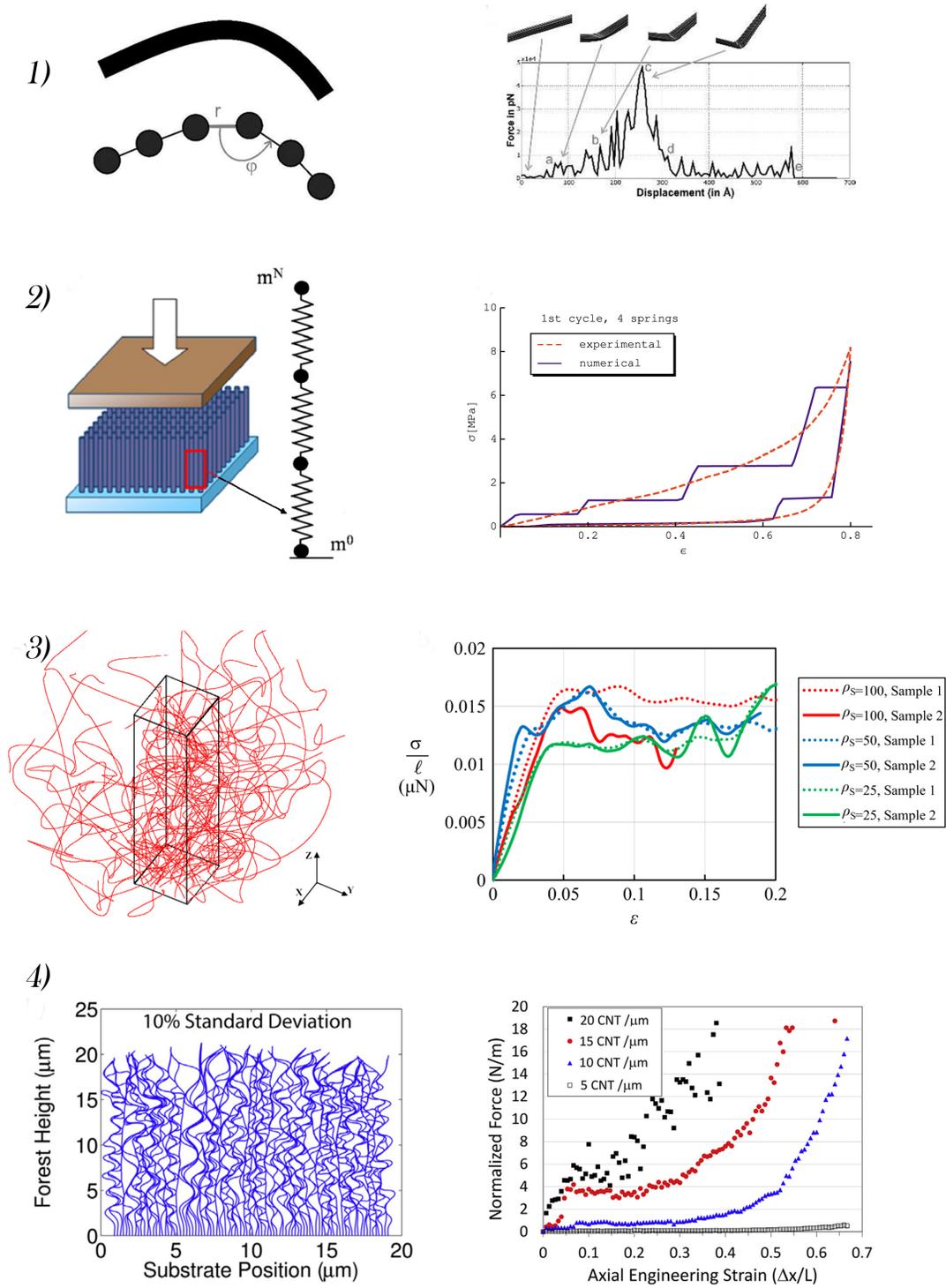


Figura 5 – Do lado esquerdo, esquemas de alguns modelos *coarse-grained* desenvolvidos até o momento, e do lado direito os resultados referentes a resposta mecânica de cada modelo.

## 2 Metodologia

Estudos de sistemas reais utilizando computadores não é um tema original do século XXI. Essa abordagem vem sendo utilizada desde meados da década de 1950 [38, 39]. Entretanto, o aprimoramento da capacidade de processamento dos computadores vivenciada nas últimas décadas criou um cenário propício para consolidar essa abordagem na pesquisa científica. Os computadores de alta performance se mostram ferramentas poderosas para o estudo de sistemas físicos, químicos e biológicos através da modelagem desses sistemas baseado em simulações numéricas. São muitas as vantagens em se utilizar tal abordagem, por exemplo, não é necessário a etapa de sintetização e não existe degradação da amostra, o que muitas vezes se mostra um desafio no experimento, mas principalmente, quando se usa modelos é possível controlar variáveis que são inacessíveis do ponto de vista experimental, ampliando assim, o alcance da exploração dos sistemas.

A abordagem computacional não visa substituir os métodos teóricos e experimentais, mas sim complementá-los, a fim de obter resultados mais acurados, compreender melhor o sistema observado e fazer inferências sobre o comportamento de sistemas correlacionados [40, 41, 42].

Dentre as áreas exploradas pela simulação computacional, encontra-se o estudo de sistemas atômicos - moleculares. Existem duas abordagens fundamentais para tal estudo, os métodos de química teórica conhecidos por primeiros princípios, que são baseados na mecânica quântica, e os métodos baseados na mecânica molecular clássica que utilizam campos de força para determinar o movimento dos átomos do sistema [39, 40, 43].

O estudo de sistemas nessa escala utilizando mecânica quântica não é trivial, e algumas vezes pode ser inviável pela complexidade envolvida na resolução dos sistemas. A partir de resultados experimentais, pesquisadores têm desenvolvido métodos baseado na mecânica clássica para estudar os sistemas atômicos. O grau de complexidade e acurácia do modelo depende do método escolhido e dos resultados que se pretende alcançar. Quando um modelo é parametrizado de forma coerente com resultados experimentais, a simulação do comportamento do sistema pode indicar tendências e fornecer informações relevantes para os experimentalistas [38].

A essência do método da mecânica molecular clássica consiste em resolver numericamente as equações do movimento para os N-elementos do sistema, utilizando a mecânica clássica como base teórica. Nessa abordagem o estudo de átomos e moléculas não considera diretamente os elétrons, estes aparecem como parâmetros nos campos de força, e podem

ser calculados utilizando métodos de mecânica quântica. Os átomos são considerados uma unidade com uma determinada massa que estão conectados por uma espécie de mola, e seu movimento é determinado pelas equações clássicas do movimento de Newton. O sucesso do método depende diretamente da correta parametrização do campo de força que rege o movimento dos átomos. Sendo assim, a escolha do potencial de interação interatômica se torna um elemento chave para simulações de mecânica molecular.

## 2.1 Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular (DM) é uma técnica de simulação computacional baseada na mecânica clássica. Nessa abordagem os átomos são considerados partículas no formato esférico e seus movimentos são determinados pelas equações do movimento e um potencial de interação. Em outras palavras, a dinâmica molecular permite estudar a evolução de um sistema, num determinado intervalo de tempo, baseado em um potencial de interação e nas equações clássicas do movimento.

A partir de uma configuração de posição e velocidade inicial, e conhecendo o potencial que rege a força sob as partículas, estas mudam suas posições de forma determinística, ou seja, da posição inicial  $x_1$  e do tempo inicial  $t_0$ , as partículas evoluem para a posição  $x_2$  e para o tempo  $t_0 + \Delta t$  com base nas forças resultantes do potencial aplicado. Fica evidente nesse método, que o potencial é o fator principal na determinação da evolução do sistema, e a força calculada sobre as partículas é dada pelo gradiente negativo do potencial:

$$\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n). \quad (2.1)$$

Ao conjunto de todos os parâmetros que compõem o potencial  $V(\vec{r}_i)$  é dado o nome de campo de força [43]. A quantidade de termos e a complexidade do campo de força depende do potencial escolhido.

Na dinâmica molecular Newtoniana, o movimento dos átomos é calculado a partir da segunda lei de Newton:

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}, \quad (2.2)$$

onde  $m_i$  é a massa da partícula que não se altera com o tempo e velocidade e  $\vec{r}_i$  é um vetor que representa as coordenadas da partícula  $i$ . Para  $N$  partículas, a equação do movimento de Newton representa  $3N$  equações diferenciais de segunda ordem.

As trajetórias são usadas para obter medidas das propriedades do sistema. Através de médias, calculadas em pequenos espaços de tempo durante a simulação, é possível obter medidas de propriedades físicas de interesse. Uma propriedade pode ser escrita como uma função das posições e das velocidades de uma partícula. Assim nomeando uma propriedade de  $A$ , no tempo  $t$  tem-se:

$$A(t) = f(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_n(t), \vec{v}_1(t), \dots, \vec{v}_n(t)), \quad (2.3)$$

e a média da propriedade  $A$ :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} A(t) \quad (2.4)$$

As propriedades físicas comumente estudadas por DM são: Energia (total, potencial, cinética), temperatura, curva calorífica, pressão, dentre outras. Os sistemas estudados por simulação de DM são dependentes dos efeitos da temperatura. As energias envolvidas são da ordem de  $k_B T$  (constante de Boltzmann e temperatura). A interpretação das grandezas físicas geradas por tais sistemas baseiam-se na mecânica estatística [42, 43].

Algumas considerações são relevantes para tratar sistemas atômicos moleculares utilizando mecânica clássica ao invés de mecânica quântica. A mecânica clássica descreve bem sistemas atômicos cujo comprimento de onda térmico de de Broglie,  $\Lambda = (\pi \hbar^2 / m k_B T)^{1/2}$  (onde  $m$  é a massa do átomo e  $\hbar = h/2\pi$ ), seja menor que a distância atômica entre as partículas. Além disso, as energias e massas do sistema molecular precisam ser maiores que as envolvidas nos efeitos quânticos. Por exemplo, a queda no calor específico de cristais, abaixo da temperatura de Debye, e o comportamento anormal do coeficiente de expansão térmica [42]. Os efeitos quânticos se tornam importantes à medida que a temperatura se torna baixa em relação a temperatura de Debye<sup>1</sup>.

Os sistemas reais são simulados computacionalmente dentro de uma determinada região, cujo tamanho é determinado de acordo com o sistema em estudo. Em um sistema bidimensional essa região de confinamento é representada por uma caixa com coordenadas  $(x_i, x_f; y_i, y_f)$ , e um sistema em três dimensões além das coordenadas  $x, y$  acrescenta-se as coordenadas referente ao terceiro eixo  $z$ . Existem duas possibilidades para as partículas confinadas nessa região quando elas se aproximam de alguma das bordas. A primeira opção é não acontecer nada, ou seja, a partícula próxima a extremidade terá menos vizinhos que

<sup>1</sup> A temperatura de Debye para nanotubes ainda não está clara [44], porém estima-se que a temperatura seja próxima a temperatura do grafite [45]. Estudos mostram que a temperatura de Debye para o grafite pode ser maior que 2000 K, entretanto ressaltam que a temperatura pode variar dependendo se a medida está sendo feita de modo longitudinal ou transversal no material. [46]

as partículas do interior, essa opção é quando não há condições periódicas de contorno. A segunda opção é estabelecer que a região é periódica, ou seja, nesse caso os átomos que aparentemente saem de um lado, aparecem em outro lado. A região determinada é considerada a célula primária e imagens dela são criadas, a fim de se comportar como um sistema infinito, que não possui paredes confinando o sistema (Figura 6).

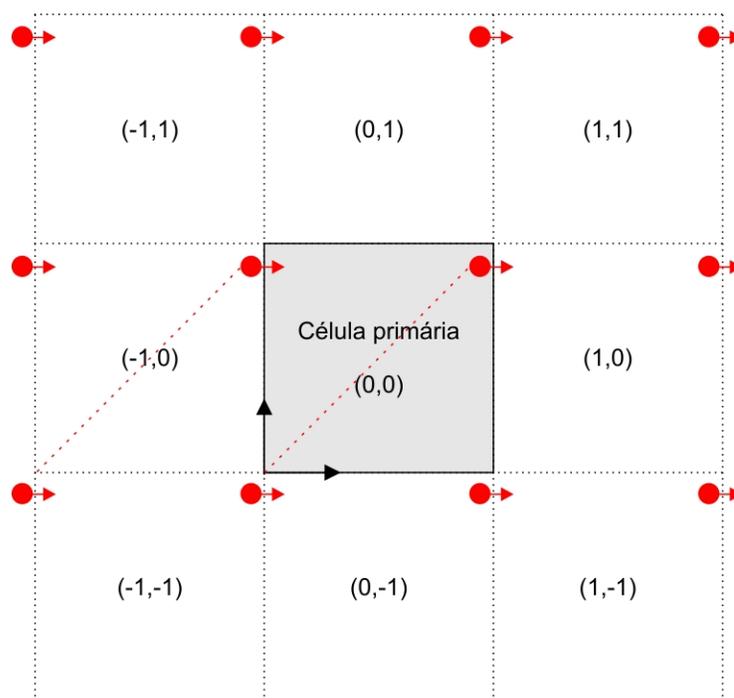


Figura 6 – Esquema da condição periódica de contorno em sistema bidimensional. A célula central (0,0) é a célula determinada durante a simulação, e as outras 8 células são imagens da original que tornam o sistema livre de confinamentos.

A parte principal da dinâmica molecular é o algoritmo que irá integrar as equações do movimento. Conhecendo as equações que regem o movimento das partículas, suas posições e velocidades iniciais, e a força que atua sobre os átomos, utiliza-se um método de integração numérica para obter a trajetória em um determinado espaço de tempo.

Os métodos de integração são baseados em métodos de diferenciação finitos, assim a integração acontece em tempos discretos. O termo *time step*  $\Delta t$  determina o período de tempo em que ocorrerá a integração. Se o intervalo for muito grande, informações importantes sobre a trajetória da partícula poderão não ser computadas, por outro lado, se o intervalo for muito pequeno dois problemas podem surgir: quanto maior a quantidade de passos maior será o erro numérico associado ao  $\Delta t$ , além disso, uma simulação exigirá uma quantidade exorbitante de memória e processamento. Por exemplo, considerando um *time step* de 1 femtosegundo (fs), para gerar uma simulação de 1 picosegundo (ps), são necessários 1000 passos de integração.

A cada passo, as forças sobre as partículas são calculadas e combinadas com as posições e velocidades atuais, gerando novas posições.

O algoritmo Verlet [47] é um dos mais utilizados para integração em simulações de DM [40, 39, 42, 43, 48]. O método consiste em fazer duas expansões de Taylor, até terceira ordem, da posição em função do tempo  $\vec{r}_i(t)$ , uma no sentido positivo e outra no sentido negativo do tempo:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3}(\Delta t)^3 + O(\Delta t^4). \quad (2.5)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3}(\Delta t)^3 + O(\Delta t^4). \quad (2.6)$$

Somando as duas equações e fazendo um truncamento até a terceira ordem, obtém-se:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 + O(\Delta t^4). \quad (2.7)$$

Essa é a formulação básica do algoritmo de Verlet. Existe um erro, da ordem de  $(\Delta t)^4$ , intrínseco à formulação devido ao truncamento até terceira ordem. A aceleração é obtida pela força que a partícula sente, e através da segunda Lei de Newton a equação 2.7 pode ser reescrita:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m}(\Delta t)^2 \quad (2.8)$$

Nesse algoritmo a velocidade não é calculada de forma direta, porém ela é necessária para o cálculo da energia cinética do sistema. Uma estimativa para a velocidade pode ser obtida utilizando uma média de duas posições através da fórmula:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.9)$$

Para executar esse algoritmo é necessário memória para armazenar  $9N$  variáveis que correspondem às posições, velocidades e acelerações para um sistema em três dimensões.

O comportamento das partículas na simulação dependem do *ensemble* escolhido. Ensembles são conjuntos de parâmetros macroscópicos que determinam algumas variáveis do sistema em estudo. Os parâmetros são:  $N$ , que representa a quantidade de partículas total no sistema,  $P$ , o valor da pressão,  $V$  é o volume e  $T$  a temperatura. Esses parâmetros podem ser

combinados de quatro formas distintas:  $NpT$ ,  $NVT$ ,  $NVE$  ou  $\mu VT$ . Na última combinação o parâmetro  $\mu$  é o potencial químico das substâncias. Cada uma dessas combinações significa que os parâmetros escolhidos se mantêm constantes durante a simulação.

No *ensemble*  $NVT$ , também conhecido como canônico, o número de átomos, o volume (dimensões da caixa de simulação) e a temperatura permanecem constantes. A energia não é mantida constante para controlar a temperatura do sistema. Hoover *et al.* em 1982 propôs um método no qual, um termo dependente da velocidade foi adicionado ao cálculo das forças para que a energia cinética se mantivesse constante. Seu método produziu a distribuição canônica para o termo da energia potencial [49]. Um pouco depois, em 1984, Nosé [50] propôs um método para a dinâmica molecular usando o *ensemble*  $NVT$  no qual um grau de liberdade é introduzido agindo como um sistema externo, que permitirá o sistema manter a temperatura constante através do escançamento das velocidades das partículas. Nesse método o sistema troca calor com um sistema externo. O sucesso do método foi obtido pela escolha de uma determinada energia potencial:  $(f + 1)kT_{eq} \ln s$ ;  $f$  é a quantidade de graus de liberdade,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T_{eq}$  é o valor da temperatura externa e  $\ln s$  é um parâmetro associado ao grau de liberdade, para controlar o banho térmico nos átomos do sistema. Esse *ensemble* é indicado para a etapa de termalização do sistema, o qual visa equilibrar o sistema termodinamicamente. Os autores continuaram suas pesquisas melhorando os métodos propostos e atualmente o termostato Nose-Hoover é altamente utilizado em simulações de dinâmica molecular.

## 2.2 Modelo atomístico

Para o modelo onde se trata os átomos individualmente, o campo de força  $V(r)$  é escrito como:

$$V(r) = \sum V_{lig} + \sum V_{angular} + \sum V_{torcao} + \sum V_{nao-ligados}, \quad (2.10)$$

onde  $\sum V_{lig}$  computa a soma das forças entre todos os átomos que estão ligados, ou seja, estão dentro de uma distância que é menor que o raio de corte escolhido para a função; O termo  $\sum V_{angular}$  trata da força que três átomos ligados sentem em função de um determinado ângulo;  $\sum V_{torcao}$  é o termo relacionado as torções que ocorrem entre quatro átomos ligados (ângulo diedral); e o termo  $\sum V_{nao-ligados}$  contabiliza as forças entre átomos a uma longa distância. A forma explícita de cada termo dependente do potencial escolhido.

Os campos de força são calculados empiricamente para cada tipo de átomo, e quanto mais adequados forem os parâmetros utilizados, maior será a precisão do comportamento do

modelo. Quando os átomos estão muito distantes um do outro, não existe interação entre eles, conforme eles se aproximam um começa a exercer uma força sobre o outro. Os primeiros modelos de potencial que surgiram só contabilizavam a interação entre duas partículas próximas. Esse modelo não é capaz de representar sistemas físicos mais complexos, então novos modelos de função potencial se fazem necessários. Um dos modelos que surgiu dessa necessidade de aprimoramento foi o potencial reativo, que incorpora mais termos em sua função, tendo uma forma similar à função 2.10. Em estudo de sistemas moleculares, o uso de um potencial reativo é conveniente, pois permite a quebra de ligações entre os átomos, o que não é permitido nos potenciais não reativos.

### 2.2.1 Potencial atômico reativo

Na década de 1980, Abell [51] desenvolveu um pseudopotencial<sup>2</sup> para calcular a energia de ligação molecular e metálica. O método foi desenvolvido de forma empírica baseando-se em resultados experimentais obtidos por Ferrante [53, 54]. Abell propôs a seguinte expressão para calcular a energia de ligação:

$$\xi(G, q; r) \cong Z(G)[qV_r(r) + p(G, q)V_a(r)], \quad (2.11)$$

onde,  $Z$  representa o número de vizinhos,  $G$  é um mapa dos vizinhos mais próximos, ou seja as interações primárias,  $q$  é a densidade dos elétrons na camada de valência,  $V_r$  é a força de repulsão,  $V_a$  é a força de atração, e  $p$  indica a ordem de ligação que no caso é considerado somente a primeira ordem, ou seja somente os primeiros vizinhos. Assim, o método proposto por Abell calcula a energia de ligação de uma determinada espécie de átomo considerando apenas a distância entre as partículas. As forças de repulsão e atração são determinadas de acordo com:

$$V_r = A \exp(-\theta r), \quad (2.12a)$$

$$V_a = -B \exp(-\lambda r), \quad (2.12b)$$

onde os parâmetros  $A$ ,  $B$ ,  $\theta$  e  $\lambda$  são positivos e dependem de cada tipo de átomo usado.

A partir da formulação de Abell, potenciais reativos vêm sendo desenvolvidos. O potencial de Tersoff [55] foi um dos pioneiros a tratar das ligações covalentes. O modelo

<sup>2</sup> A teoria do pseudopotencial foi introduzida por Hellmann em 1935 [52]. Essa abordagem consiste em simplificar sistemas mais complexos de interações atômicas. O método consiste em substituir o potencial referente ao núcleo dos átomos, por um potencial simplificado. Nesse potencial, somente os elétrons na camada de valência são considerados de forma explícita.

desenvolvido por Brenner [56] REBO (*Reactive Empirical Bond Order*) utiliza o método de Tersoff para descrever as ligações covalentes em carbonos e hidrogênio. Embora esse modelo trate apenas de interações de curto alcance, por exemplo, para ligações entre dois átomos de carbono (C - C) menores que 2 Å [57], ele se tornou uma grande referência nas simulações de mecânica molecular envolvendo esse tipo de ligação.

O potencial AIREBO (*Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order*) é um potencial reativo utilizado para o estudo da interação entre átomos de carbono e/ou hidrogênio. O potencial foi proposto por Stuart em 2000 [57], e é baseado no potencial REBO. AIREBO estende o modelo de Brenner para tratar átomos não ligados, além de ser capaz de contabilizar os ângulos diedrais, tornando assim um modelo mais preciso nas simulações computacionais. AIREBO pode ser representado como uma soma das interações entre todos os pares de átomos do sistema:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[ E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kijl}^{tors} \right]. \quad (2.13)$$

Esse potencial está escrito em função de três termos. O primeiro termo  $E_{ij}^{REBO}$  é o potencial REBO, seguindo a formatação original proposta por Tersoff [55]. É a parte do potencial que trata das ligações de curto alcance (raio < 2 Å). Cada par de átomo ligado, interage pelo potencial:

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^R(r_{ij}) + b_{ij} V_{ij}^A(r_{ij}), \quad (2.14)$$

onde  $V_{ij}^R$  e  $V_{ij}^A$  são os termos repulsivo e atrativo determinado para cada tipo de átomo (H ou C), e dependem somente da distância  $r_{ij}$ ; o termo  $b_{ij}$  vem do potencial de Tersoff, e está relacionado aos efeitos químicos que afetam a força da ligação covalente, como o número de coordenação, os ângulos das ligações, e os efeitos de hibridização.

O segundo termo  $E_{ij}^{LJ}$  é o potencial de *Lennard-Jones* (LJ). Enquanto o primeiro termo contempla as interações intramoleculares, o segundo trata da interação intermolecular. O potencial de LJ é dado por:

$$E_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.15)$$

onde  $r_{ij}$  é distância de separação entre os átomos  $i - j$ , o parâmetro  $\varepsilon$  é a profundidade do potencial, e o parâmetro  $\sigma$  define o valor no qual o potencial interpartícula é zero ( $\sigma = r$ ). O ponto mínimo de energia dessa função determina a posição de equilíbrio entre as duas

partículas, quando as partículas estão nessa posição o sistema se encontra estável. Se as partículas se aproximam ( $r < \sigma$ ) a energia repulsiva se torna extremamente forte fazendo com que as partículas se afastem. Por outro lado, se as partículas se afastam uma força atrativa tenta reaproximá-las para estabilizar o sistema. A parte repulsiva é o termo  $(\sigma/r_{ij})^{12}$  e a parte atrativa é o termo  $(\sigma/r_{ij})^6$ . Devido a força da parte repulsiva esse termo deve ser corretamente parametrizado para não afetar o caráter reativo do potencial [57].

O último termo  $E_{kijl}^{tors}$  depende dos ângulos diedros e computa as interações torsionais sobre as ligações simples. O potencial torcional implementado leva em consideração o peso da ligação que contribui para a formação do ângulo diedro e tem a seguinte forma:

$$E_{kijl}^{tors} = \frac{1}{2} \sum_1 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} w_{ij}(r_{ij}) w_{jk}(r_{jk}) w_{kl}(r_{kl}) V^{tors}(\omega_{ijkl}). \quad (2.16)$$

Cada par de átomos ligados contribui com um peso ( $w_{ab}$ ), associado ao peso de ligação com seu vizinho em uma certa distância ( $r_{ab}$ ) (Fig. 7). O uso dos pesos das ligações garante que a energia torsional associada ao ângulo diedro diminua levemente, quando uma ligação for quebrada. O potencial torsional entre os átomos  $V^{tors}(\omega_{ijkl})$  (Fig. 7) utilizado é dado pela equação:

$$V^{tors}(\omega) = \epsilon \left[ \frac{256}{405} \cos^{10} \left( \frac{\omega}{2} \right) - \frac{1}{10} \right], \quad (2.17)$$

onde,  $\omega$  é um ângulo diedral e  $\epsilon$  é a altura da barreira do potencial. A barreira do potencial foi parametrizada para os três casos possíveis de ângulo diedral no potencial AIREBO: (i) H-C-C-H, o valor de  $\epsilon$  é 2,9 kcal/mol; (ii) C-C-C-H, o valor  $\epsilon$  é de 3,4 kcal/mol; (iii) C-C-C-C, o valor de  $\epsilon$  é de 0,90 kcal/mol [57].

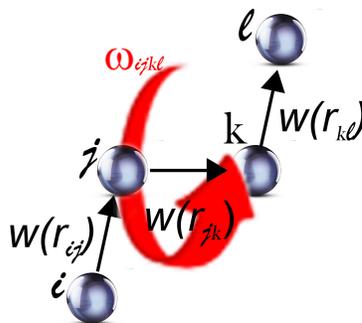


Figura 7 – Esquema de um tipo de ângulo diedral. No potencial AIREBO, cada par de átomo ligado contribui com um peso ( $w$ ) em função da sua ligação com o átomo vizinho ( $r_{ab}$ ) no potencial torsional final.

## 2.3 Modelo *coarse-grained*

Os HCNTs que compunham as florestas experimentais sintetizadas em [19] possuíam hélices de diâmetro  $\phi_{\text{hélice}}=100 - 400$  nm, diâmetro do tubo  $\phi_{\text{tubo}}=25$  nm e passo das hélices  $p=150$  nm. Utilizamos esses dados para modelar e parametrizar nossa estrutura *coarse-grained*.

### 2.3.1 Geometria da hélice

A construção da hélice foi feita através de um programa em Fortran, o qual constrói os HCNTs distribuindo pontos no espaço através da combinação de funções seno e cosseno de acordo com as equações:

$$x = r \cos \theta, \quad (2.18a)$$

$$y = r \sin \theta, \quad (2.18b)$$

$$z = \frac{p}{2\pi} \theta, \quad (2.18c)$$

onde,  $-2\pi < \theta < 2\pi$ ,  $r$  é o raio da circunferência. O termo referente ao passo da hélice ( $p$ ) é calculado em função do parâmetro ( $r$ ) e da quantidade de átomos que irão ser distribuídos em uma célula unitária.

$$p = 2\pi \sqrt{\left(\frac{N_{\text{atom}} \Delta d}{2\pi}\right)^2 - r^2}. \quad (2.19)$$

Os parâmetros  $N_{\text{atom}}$  e  $\Delta d$  refere-se, respectivamente, à quantidade de átomos que irá compor uma célula unitária e à distância de espaçamento entre os átomos. Além desses parâmetros, o espaçamento entre as paredes de cada hélice ( $l$ ) pode ser escolhido como parâmetro de entrada.

Os valores obtidos para  $r$  e  $p$  foram obtidos de [19].

### 2.3.2 Massa das partículas

Cada ponto que foi construído de acordo com a equação 2.18 representa uma região composta por vários átomos, a qual chamamos de partículas "*beads*". Para determinar o valor da massa desses pontos, temos que considerar a quantidade de átomos que realmente

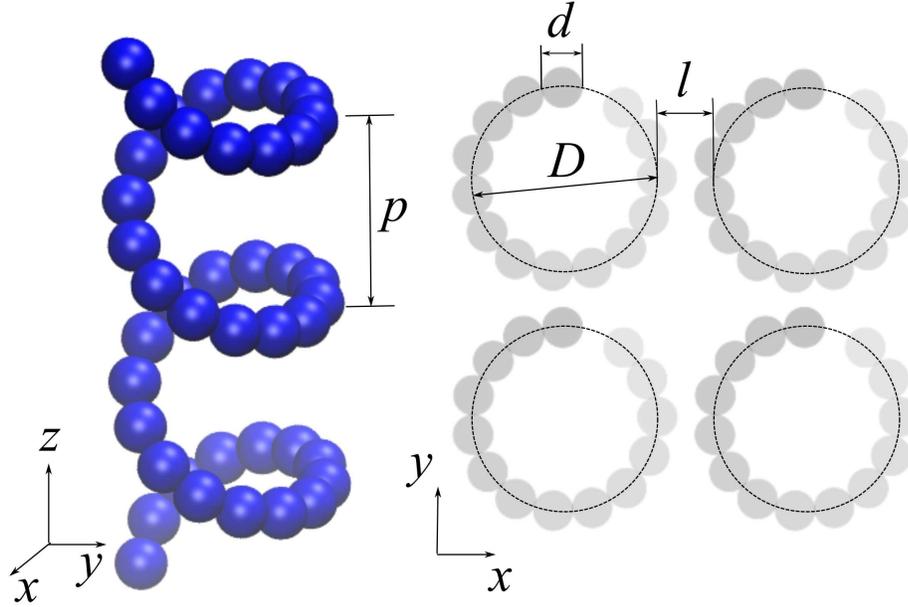


Figura 8 – Modelo utilizado para as simulações em mesoescala. Os parâmetros  $D$  e  $l$ , referem-se respectivamente ao diâmetro da hélice e a distância entre as paredes de cada hélice, ambos os parâmetros podem ser escolhidos como valores de entrada para o programa de geração. O parâmetro  $p$  refere-se ao passo das hélices e é calculado baseado no raio escolhido, no número de átomos e o espaçamento desses átomos dentro de uma célula unitária.

estariam naquela região. Para isso partimos da geometria de um SWCNT, que tem seu diâmetro determinado por:

$$d_t(n, m) = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (2.20)$$

onde  $a = 2,45 \text{ \AA}$  é valor da constante de rede do grafeno,  $n$  e  $m$  são inteiros que caracterizam o vetor que determina o diâmetro do tubo, e o tipo de formação do tubo (*armchair*, *zigzag*, *chiral*). Para modelar a massa de um tubo com diâmetro de 25 nm [19], foi necessário considerar um tubo MWCNT, por questões de estabilidade. A distância entre as paredes de cada tubo é de  $\simeq 0,34 \text{ nm}$  (distância aproximada entre as folhas de grafeno no grafite), então considerando um MWCNT composto por dois tubos  $t_1$  e  $t_2$  a diferença do diâmetro entre eles ( $d_{t_1} - d_{t_2}$ ) resulta em 0,68 nm. Considerando um tubo *zig-zag*, ou seja  $m = 0$  tem-se que  $n_1 - n_2 \simeq 9$ . Como queremos um diâmetro de 25 nm, então precisamos  $n = 316$  para  $m = 0$ . A célula unitária do grafeno é composta por dois átomos, então a densidade do grafeno (massa célula unitária / área célula unitária) é dada por:  $\rho = \frac{2 \times 12 \text{ amu}}{\sqrt{3} a^2 / 2} \simeq 443 \text{ amu} / \text{nm}^2$  Portanto, a massa de um tubo será:  $m = \rho A = \rho 2\pi r L$ , onde,  $r$  é o raio do tubo e  $L$  o comprimento. Como estamos considerando MWCNTs, temos que saber a massa de  $N$  tubos. Assim, a massa de 1 MWNT de  $N$  tubos com  $\{n_i, n_i + 9, \dots, n_f - 9, n_f\}$  é dado por:

$$M = \sum_{i=n_i}^{n_f} \rho \pi \frac{aiL}{\pi} = \rho aL \sum_{i=n_i}^{n_f} i$$

Assim, para  $N = 10$ ,  $\{235, 244, 253, 262, 271, 280, 289, 298, 307, 316\}$  e  $L=1$  nm temos  $M = 299013.9$  amu. Por fim, para calcular a massa de um tubo com comprimento  $L$  qualquer, basta multiplicar o comprimento pela massa  $M$ .

### 2.3.3 Potencial *coarse-grained*

Assim como o modelo atômico depende de um campo de força, o modelo *coarse-grained* também precisa de um potencial de interação entre as partículas. A forma geral do potencial é representada da mesma forma que a equação 2.10, a diferença está nas equações de cada termo e na parametrização das constantes. Para nosso modelo, usamos como potencial as formas harmônicas dos termos do potencial:

$$V(r)_{coarse-grained} = \sum k_b(r - r_0)^2 + \sum k_a(\theta - \theta_0)^2 + \sum k_d[1 + d\cos(n\phi)] + \sum 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r - \Delta} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r - \Delta} \right)^6 \right]. \quad (2.21)$$

O primeiro termo da expressão é responsável por determinar a força entre os átomos ligados. A estabilidade e resposta mecânica da hélice, depende diretamente do valor das constantes de mola ( $k_b, k_a, k_d$ ) escolhido para representar a ligação dos modelos de átomos. A determinação desses parâmetros foi feita através de simulações, onde as hélices foram “puxadas” em suas extremidades, e a força foi medida em função do deslocamento (Figura 9). Para pequenos deslocamentos, até  $\approx 15000\text{\AA}$  a força resultante do estiramento em função do valor da constante de mola não altera, mesmo mudando duas ordens de grandeza no valor de  $k_b$  (100 - 10000) (Figura 9 - esquerda). Para deslocamentos acima de  $\simeq 16000\text{\AA}$ , a força de resposta altera com a mudança do valor de  $k_b$  (Figura 9 - direita).

O segundo termo é responsável pela força do ângulo formada por três átomos. A escolha do parâmetro  $k_a$  implica em criar estruturas mais rígidas ou mais flexíveis. Nesse modelo, adotamos o valor de  $10000$  eV/radiano<sup>2</sup> para a constante  $k_a$ . O terceiro termo refere-se ao ângulo diedral, formado por quatro átomos (Figura 7), e o valor parametrizado para a constante  $k_d$  foi de  $10000$  eV. A escolha desses valores para  $k_b$  e  $k_a$  foi obtido por ajuste do comportamento linear (distância  $< 5000\text{\AA}$ ) para se obter uma constante de mola total de  $0,12\text{N/m}$  [30].

O último termo trata das interações entre átomos não ligados. O termo  $\Delta$  é um valor constante que representa a curva do potencial Lennard Jones deslocada. Todos os parâmetros

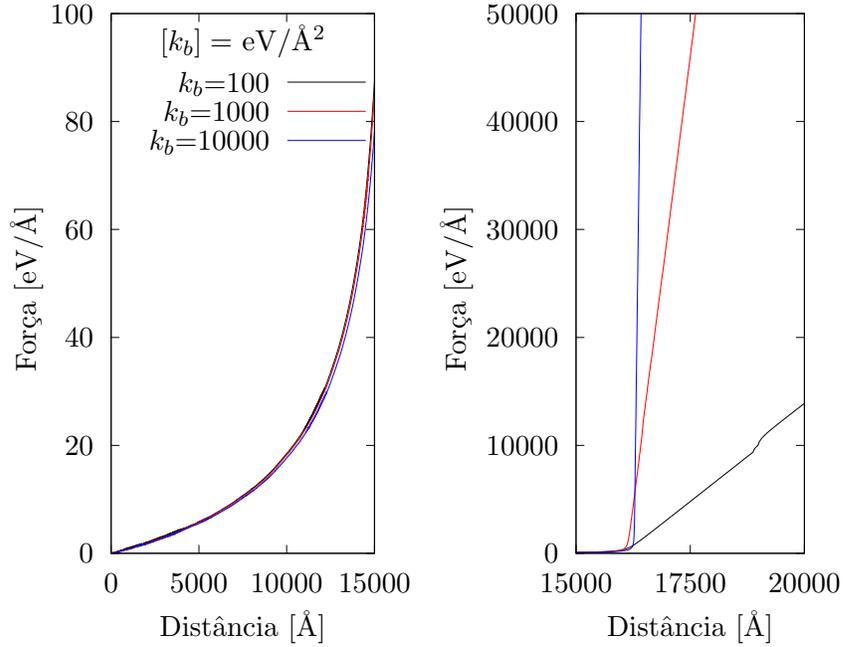


Figura 9 – Força de resposta do HCNT em função do valor da constante de mola ( $k_b$ ). Para pequenos deslocamentos até  $\approx 15000\text{\AA}$  a escolha de  $k_b$  não causa alterações na força, porém para valores de deslocamento acima desse valor, valores diferentes de  $k_b$  resultam em diferentes forças.

para as interações van der Waals foram determinadas através de simulações atomísticas usando o potencial AIREBO descrito na seção 2.2.1. Os parâmetros calculados com AIREBO obtidos da interação de 2 MWNTs foram:  $\sigma = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $\Delta = 246.25 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_L = -503.7 \text{ meV/\AA}$  ( $\epsilon = \epsilon_L L$ ). O valor de  $\epsilon_L$  está de acordo com o obtido em [58] ( $-579.62 \text{ meV/\AA}$ ), obtido por cálculos considerando um modelo contínuo para os CNTs (Figura 10).

## 2.4 Protocolo de simulações atomísticas

Através de simulações por dinâmica molecular, propomos um estudo explorando algumas propriedades mecânicas de florestas de HCNTs. Os parâmetros foram escolhidos baseados nas questões apresentadas no Capítulo 2.

Para estudar o efeito da altura da floresta na resposta mecânica, duas alturas foram estabelecidas:  $82 \text{ \AA}$  e  $160 \text{ \AA}$  (Figura 11). Utilizando a altura e o diâmetro da hélice, pudemos examinar a influência da relação de aspecto no efeito mola que se espera da floresta de HCNTs.

Afim de estudar o efeito da influência entre as hélices vizinhas, duas composições de floresta foram montadas. Na primeira matriz, os HCNTs foram distribuídos com a distância entre as paredes de um tubo e outro de  $3,4 \text{ \AA}$  (Fig. 11). Esse valor foi escolhido por ser a

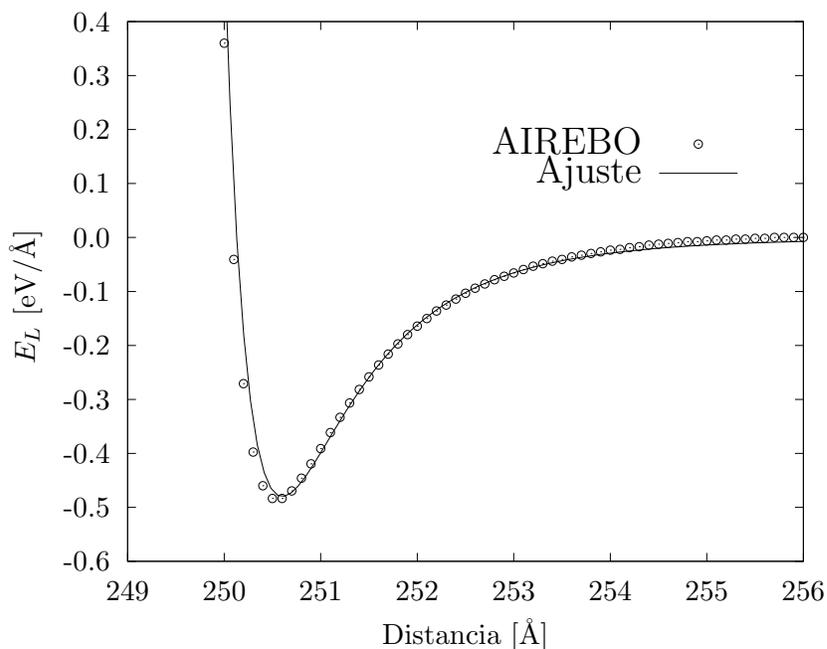


Figura 10 – Para parametrizar as interações van de Waals no modelo *coarse-grained*, utilizamos simulações atomísticas. Dois MWCNTs foram aproximados utilizando o potencial AIREBO, e a partir dos dados obtidos, os valores do  $\sigma$ ,  $\Delta$ ,  $\epsilon$  foram ajustados.

distância entre as folhas de grafeno em uma estrutura de grafite, e também a mesma distância entre as paredes de um MWCNT. Para a segunda estrutura, determinamos um valor de 24 Å, nesse caso os HCNTs estão distantes, e somente depois de uma grande compressão, começará a haver a influência entre HCNTs vizinhos. Assim pudemos estudar a resposta mecânica para o caso no qual as hélices estão “encostadas” desde o início da compressão e para o caso no qual as hélices não interagem, ou demoram para interagir.

Dois tipos de HCNTs foram utilizados. No primeiro (Coil 1) o passo das hélices é de 14,279 Å, e no segundo (Coil 2), o passo é de 20,246 Å. Os diâmetros das hélices são respectivamente 19,67 Å e 19,45 Å para os dois HCNTs. O passo e o diâmetro da hélice são fatores determinantes no efeito de mola da floresta.

Para testar a capacidade de recuperação da floresta, dois valores de compressão foram estudados 30% e 50%. Além de variar a compressão, também variamos a velocidade de compressão, utilizando 1 m/s e 5 m/s. A compressão foi realizada por meio de uma estrutura de uma folha de grafeno agindo por toda a superfície da floresta de modo uniforme conforme Fig. 12. A distância inicial entre a folha e a floresta foi de 3,4 Å, pois uma maior distância iria implicar em mais passos de simulação até que a floresta começasse a ser comprimida.

As florestas de HCNTs são geradas por um programa em Fortran, que distribui os HCNTs como uma matriz. O tamanho adotado para todas as florestas foi uma matriz de

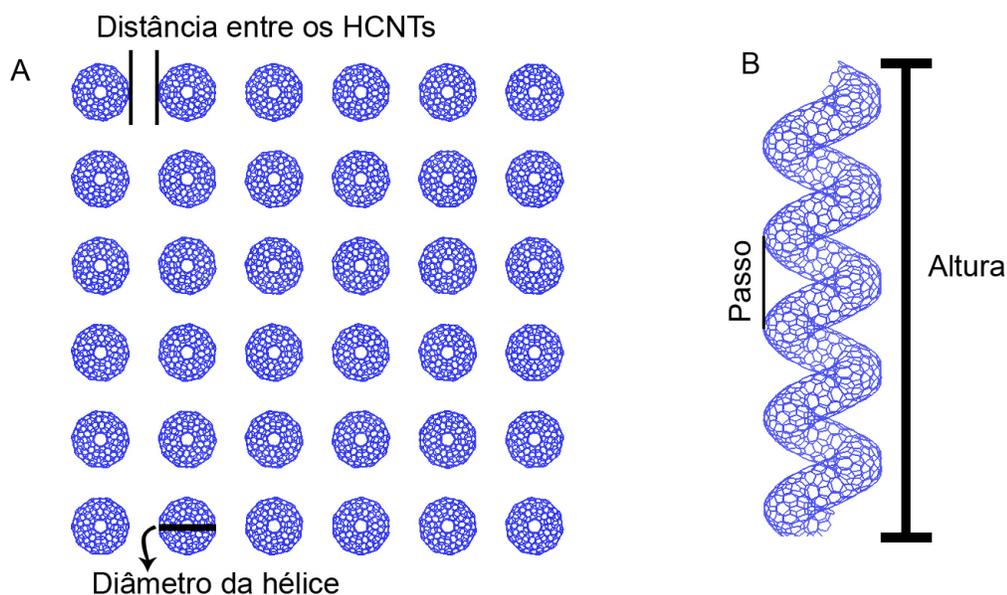


Figura 11 – (A, B) Florestas utilizadas nas simulações com os parâmetros propostos para o estudo.

6x6. A área total que simula o substrato é aproximadamente  $19,486 \text{ \AA}^2$ , para uma distância entre as paredes dos HCNTs de  $3,4 \text{ \AA}$ , e aproximadamente  $69,912 \text{ \AA}^2$ , para a distância entre as paredes do HCNTs de  $24 \text{ \AA}$ .

Utilizamos o programa LAMMPS *Molecular Dynamics Simulator (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)* para as simulações, adotando como potencial de interação o AIREBO descrito na Seção 2.2.1, e o algoritmo de integração numérica Verlet, descrito na Seção 2.1. O *time step* utilizado para as simulações foi de  $0,5 \text{ fs}$ .

Ao final das primeiras simulações, percebemos que usando a massa do átomo de carbono na folha de grafeno responsável pela compressão, o contato da folha e da floresta era desfeito durante o processo de descompressão. A floresta respondia abruptamente ao processo de compressão e a folha era ejetada para além do alcance do potencial (Figura 13). Para corrigir esse comportamento e monitorar com mais detalhes o processo de descompressão, alteramos a massa da folha adotando como padrão o valor de 1000 vezes a massa total da floresta. Como não existe efeito da gravidade na simulação, essa mudança não causa impacto na força de compressão, mas somente no tempo necessário que a floresta precisará para descomprimir-se, desde que, o processo de compressão não cause modificações na estrutura e ela não possa se recuperar por algum outro motivo, por exemplo, por ter sofrido deformação plástica.

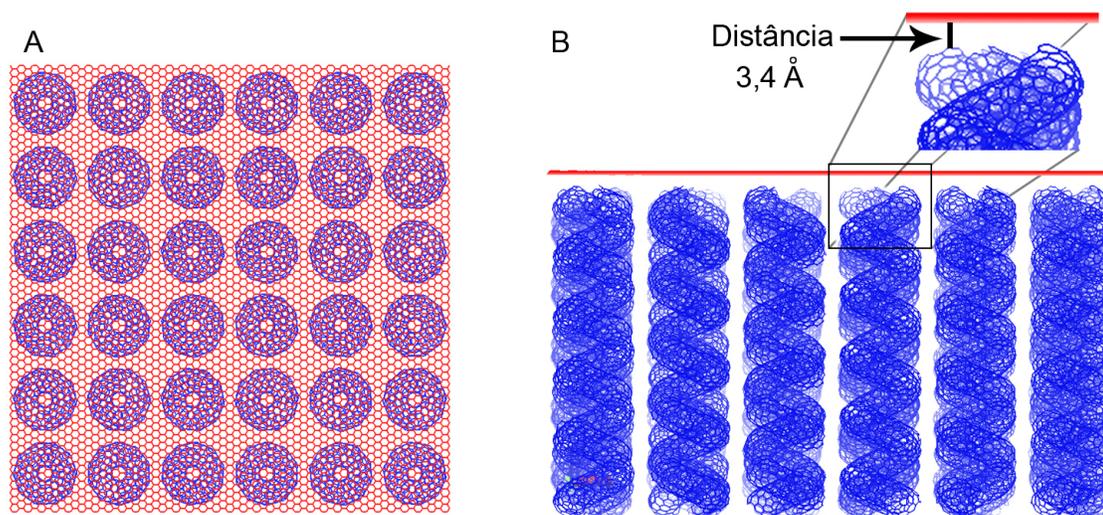


Figura 12 – (A) Visão superior da floresta e (B) visão lateral de uma floresta com a folha de grafeno na parte superior, responsável pela compressão e decompressão da floresta.

## 2.5 Protocolo de simulações *coarse-grained*

As hélices foram geradas de acordo com a equação 2.18, e os parâmetros de entrada para geração foram: raio da hélice ( $r$ ) 500 Å, números de átomos por célula unitária ( $N_{atom}$ ) 14, espaçamento entre os átomos, que representa o diâmetro do tubo ( $\Delta d$ ) 250 Å. Como resultado obtivemos uma hélice com passo de 1542,838 Å e altura de  $\approx 15000$  Å (Figura 14).

A compressão foi realizada por uma folha com massa 10 vezes maior que a floresta, sendo colocada a uma distância do topo que depende do tamanho da floresta nas direções  $x$  e  $y$  (Figura 15 - a). Afim de estudar os efeitos da proximidade das hélices, ou seja, o efeito do emanhamento da floresta, escolhemos três distâncias ( $l$ ) entre as parades das hélices para a configuração inicial: 1000 Å, que representa uma estrutura sem nenhum contato inicial entre as hélices; 0 Å, ou seja, as hélices interagem com seus vizinhos desde o início da compressão; e por fim, -250 Å, para simular um alto grau de emanhamento das hélices. Além da alterar a distância entre as hélices para explorar o emanhamento, foi inserido no programa de geração rotinas para randomizar a direção das hélices (Figura 15 - b), tornando o modelo mais próximo do processo de síntese dos HCNs. Foram criadas duas estruturas, com hélices distribuídas em uma matriz 10x10, e outra distribuída em uma matriz 5x5, com isso pudemos analisar a razão de aspecto da floresta.

Utilizamos o programa LAMMPS *Molecular Dynamics Simulator (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)* para as simulações, adotando como potencial

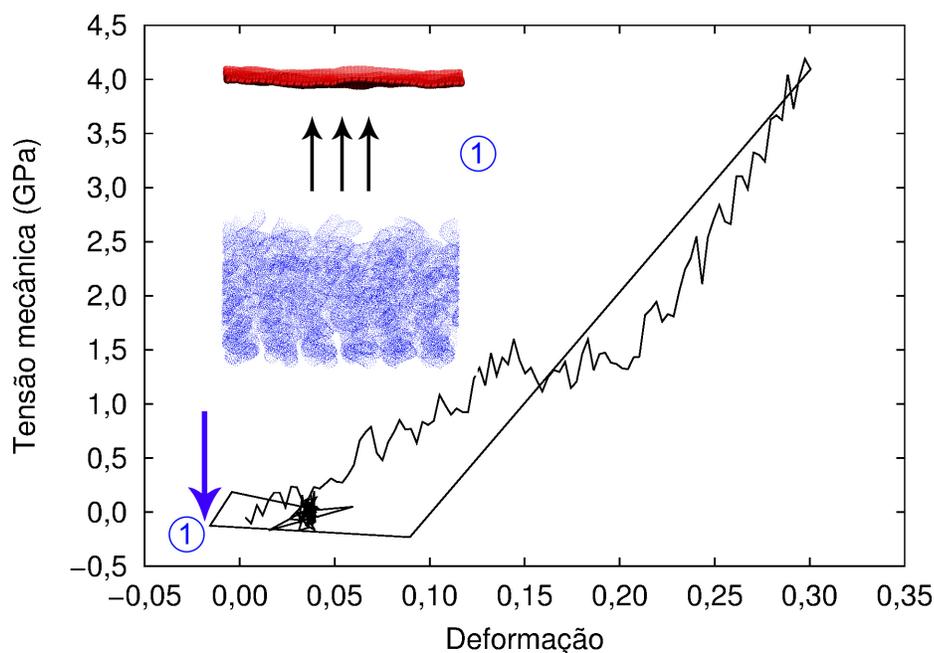


Figura 13 – Resposta da tensão mecânica da floresta sob compressão em função da deformação (*stress/strain*). Utilizando a massa do carbono na folha de compressão, a floresta respondeu de forma abrupta, acarretando na perda de contato entre a folha e a floresta. Consequentemente, perdeu-se dados durante o processo de descompressão.

o modelo descrito na seção 2.3.3, e o algoritmo de integração numérica Verlet, descrito na Seção 2.1. A simulação foi dividida em três partes: Na primeira parte, foi realizada uma equilibrção NVE com *time step* de 1 fs para que a estrutura pudesse se adaptar aos átomos que estavam muito próximos de acordo com os parâmetros do potencial. Em seguida foi realizada uma equilibrção NVT com *time step* de 10 fs, e por fim, o processo de compressão e descompressão usando o mesmo *time step* que a segunda equilibrção.

Todas as simulações, atomísticas e mesoescala, foram realizadas nos computadores do Laboratório de Simulação e de Computação de Alto Desempenho (LaSCADo) da Faculdade de Tecnologia/UNICAMP [59]. O *cluster* computacional de alto desempenho da empresa IBM que possui: 160 cores Power7 modelo 755 de 3.3 GHz, 8 cores Power7 720 3.0 GHz, 24 cores Intel X5650 2.6 GHz, 2 Nvidia Tesla M2070, Rede Infiniband, 640 GB RAM (divididos em 5 nós de 128 GB cada) e 32 TB disco.

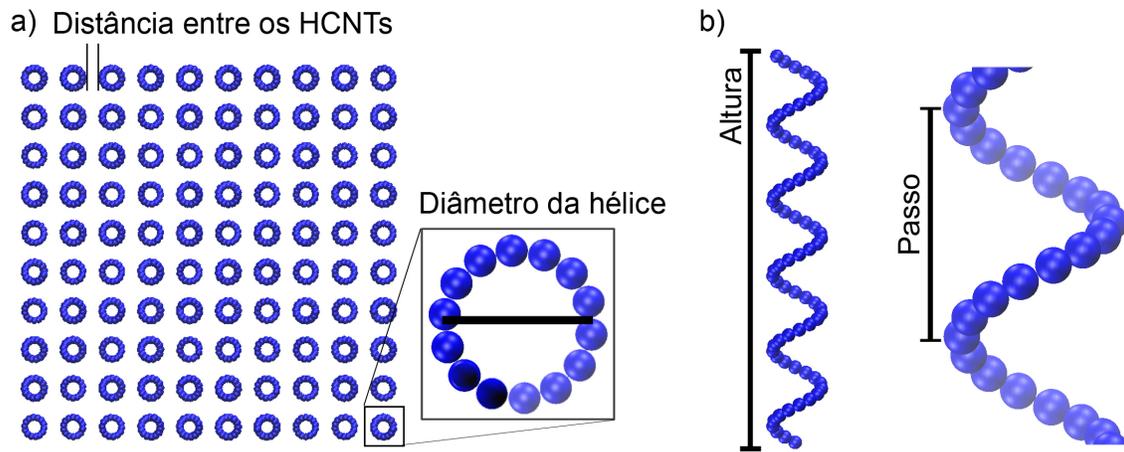


Figura 14 – a) Visão superior da floresta mostrando os parâmetros de distância entre as hélices e diâmetro da hélices. b) Como resultado da escolha de alguns parâmetros na geração, tem-se uma determinada altura e um determinado passo no HCNTs.

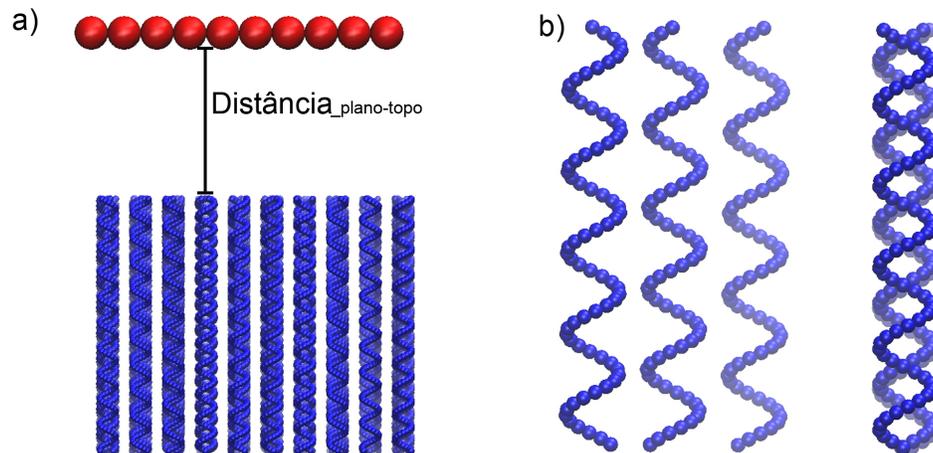


Figura 15 – a) Esquema utilizado para realizar a compressão. Uma folha contendo cem átomos e massa dez vezes maior que a floresta é utilizada para realizar a compressão. b) Rotinas randômicas foram inseridas no programa de geração das hélices, afim de criar direções aleatórias tornando o modelo mais próximo do que acontece durante o processo de síntese.

## 3 Resultados

Os resultados estão divididos em duas seções: uma remetente às simulações atomísticas e outra às simulações na aproximação *coarse-grained*. Em cada uma delas há subseções para cada parâmetro analisado.

### 3.1 Simulações atomísticas

Através dos parâmetros escolhidos no protocolo atomístico, pudemos analisar os efeitos das velocidades de compressão na resposta mecânica das florestas, os efeitos de diferentes taxas de compressão, o efeito da separação das hélices vizinhas, o efeito da periodicidade das hélices e o efeito da altura da floresta.

#### 3.1.1 Efeito do espaçamento inicial entre as paredes das hélices

Identificamos três fases na resposta mecânica para as florestas com separação de 3,4 Å em três fases (Figura 16): *(i)* na primeira, a floresta exhibe uma resposta linear da tensão pela deformação, efeito esse atribuído a elasticidade das hélices individuais, que até esse ponto não interagiram com seus vizinhos; *(ii)* o segundo momento é caracterizado por uma pequena estabilização e uma queda na tensão, que é resultante de um arranjo das hélices dentro das florestas; *(iii)* e por fim, a floresta alcança um ponto de compressão no qual as hélices passam a interagir com suas vizinhas, retornando uma tensão não linear. Através dos resultados obtidos não observamos reações químicas nas condições analisadas durante as simulações.

A distância inicial entre as paredes das hélices teve um papel fundamental na resposta mecânica das florestas. Nas florestas com separação inicial de 3,4 Å, observamos um comportamento típico da não linearidade da tensão mecânica pela deformação, que também foi observado experimentalmente [19] e teoricamente [60].

A resposta mecânica das florestas com separação entre as hélices de 24 Å (Figura 17) é caracterizada por um primeiro momento onde a curva *stress/strain* exhibe um comportamento linear da tensão mecânica. No segundo momento da resposta mecânica, entre aproximadamente 5% e 35%, observamos um longo período de estabilização na tensão mecânica.

O comportamento observado para o caso com maior separação pode ser explicado através de um trabalho realizado por Wang e colaboradores [61]. O grupo utilizou DM para

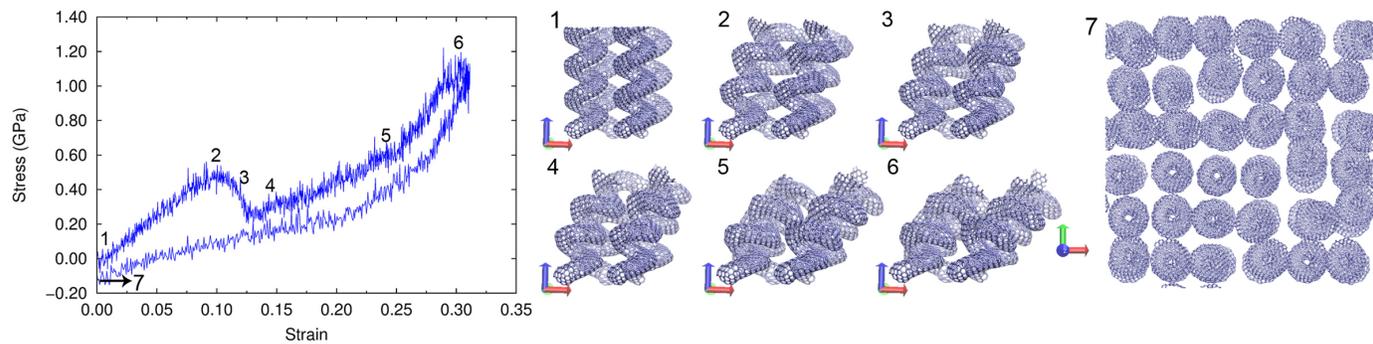


Figura 16 – Resposta mecânica das florestas com espaçamento inicial entre as hélices de 3,4 Å. As imagens representam os pontos indicados durante a simulação.

realizar testes de compressão em um único HCNT. A tensão mecânica em função da deformação obtida para o HCNT isolado, passou por uma primeira fase de crescimento linear da tensão mecânica, até por volta de 12% de deformação, e depois a tensão se manteve estável até o nanotubo alcançar a deformação máxima utilizada de cerca de 40%. No resultado da força pela deformação obtido pelo grupo, ficou evidente a linearidade da força de resposta. Para o nosso caso, no qual o espaçamento inicial das hélices é de 24 Å, as hélices demoram a interagir com seus vizinhos, o que explica o comportamento linear inicial seguido de uma longa estabilização.

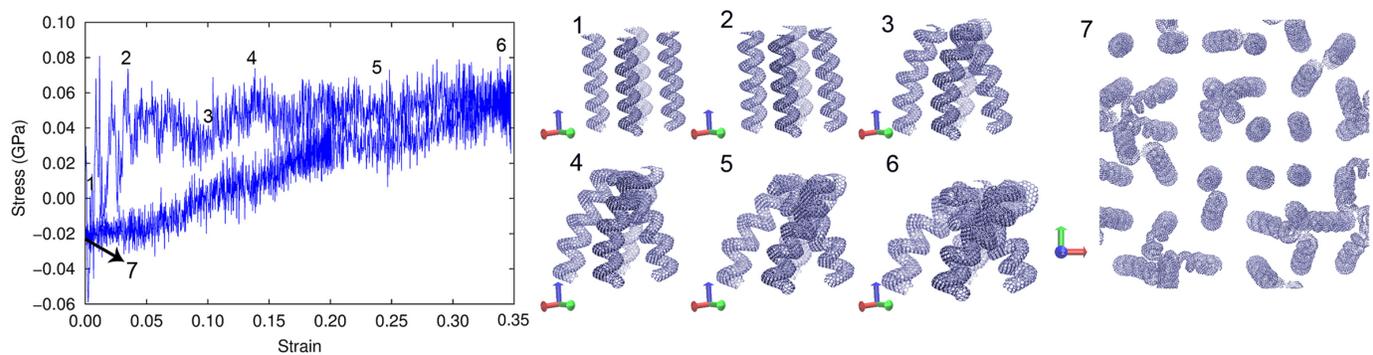


Figura 17 – Resposta mecânica das florestas com espaçamento inicial entre as hélices de 24 Å. As imagens representam os pontos indicados durante a simulação.

Embora a primeira fase da resposta mecânica das florestas seja observado para os dois casos de espaçamento, existe uma diferença significativa entre os valores obtidos para ambos. Quando consideramos as hélices com passo de  $\simeq 14$  Å, esse primeiro regime linear para as florestas com espaçamento de 24 Å alcança sua força máxima em menos de 5% de

deformação, enquanto que, para as florestas com espaçamento menor, a força máxima na primeira fase é alcançada por volta de 10% de deformação (Figura 18).

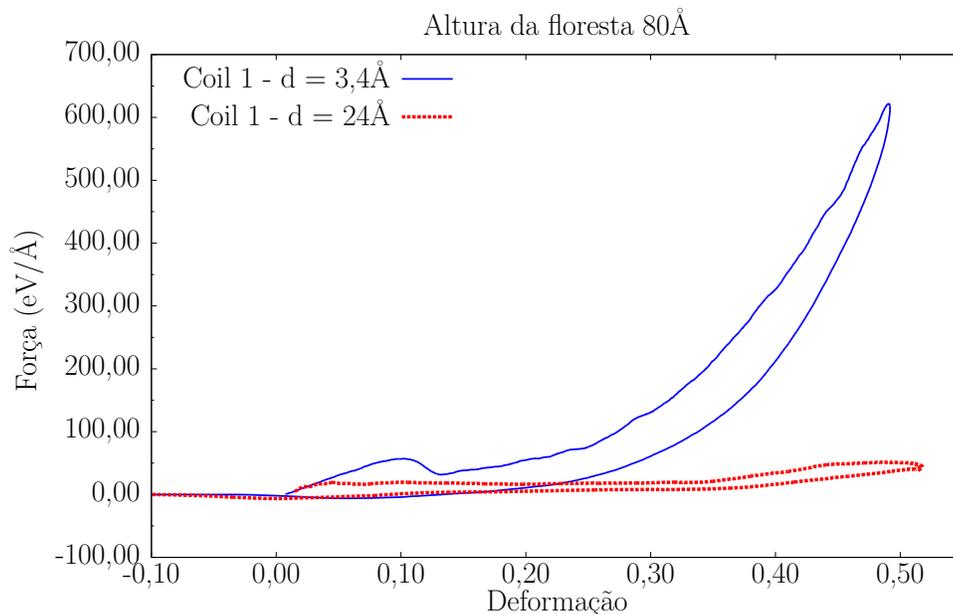


Figura 18 – Resultado da força pela deformação, para florestas deformadas em 50%, com diferentes separações entre as hélices.

Para as hélices com passo de  $\simeq 20$  Å, a separação influencia não somente na linearidade da força mas também na recuperação da floresta (Figura 19). A floresta com menor separação se recuperou primeiro que a floresta com maior espaçamento. Após 500 ps de simulação, a floresta com separação de 3,4 Å se recuperou da deformação de 30%, entretanto, mesmo após 2.400 ps de simulação a floresta com separação de 24 Å, ainda continuou deformada. À direita da figura 19, uma imagem exibe a vista de cima da floresta após os 2.400 ps de simulação. A floresta para a recuperação em cerca de 10%, e através da imagens podemos observar que alguns HCNTs acabaram "se enroscando" com seus vizinhos, o que não foi observado para o caso de menor espaçamento. Sendo assim, a não recuperação da floresta, no tempo observado, foi atribuído a esse emaranhamento entre hélices vizinhas.

Observamos ainda que para deformações acima de 30%, depois que a força passa por um longo período de estabilidade, ela volta subir, mas de uma forma linear o que difere do comportamento com separação de 3,4 Å (Figura 20). Isso acontece porque após uma certa quantidade de deformação, algumas hélices que no início estavam distantes, acabam interagindo com uma ou outra hélice vizinha.

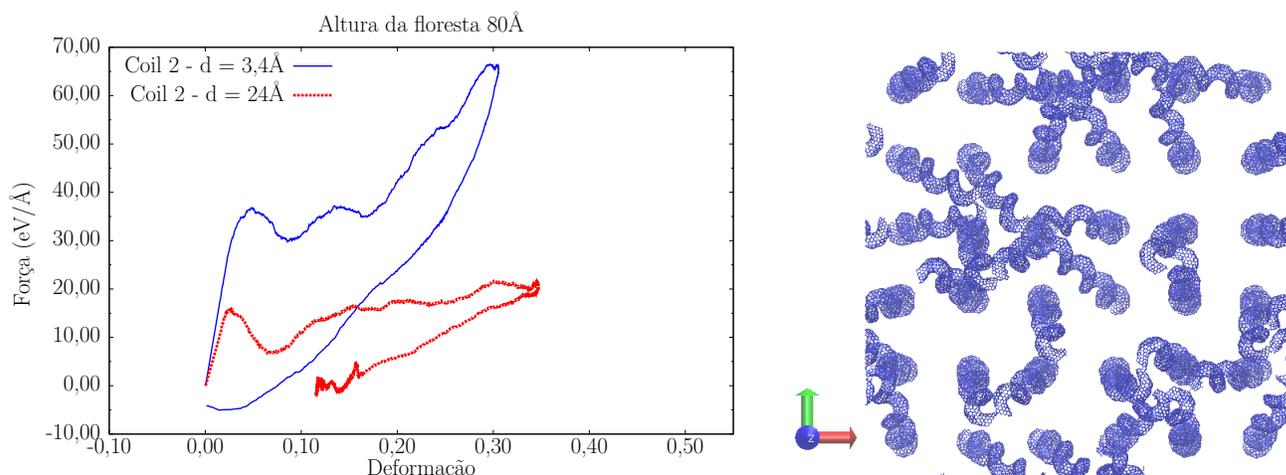


Figura 19 – Em florestas compostas por hélices com passo de  $20,246 \text{ \AA}$ , a separação inicial entre as hélices influenciou no tempo de recuperação. À esquerda a comparação entre florestas com distância menor e maior. Para a floresta com menor espaçamento foram necessários 500 ps de simulação, enquanto que a floresta com maior espaçamento, mesmo depois de 2.400 ps a floresta não se recuperou. À direita, imagens da simulação com maior espaçamento passados 2.400 ps.

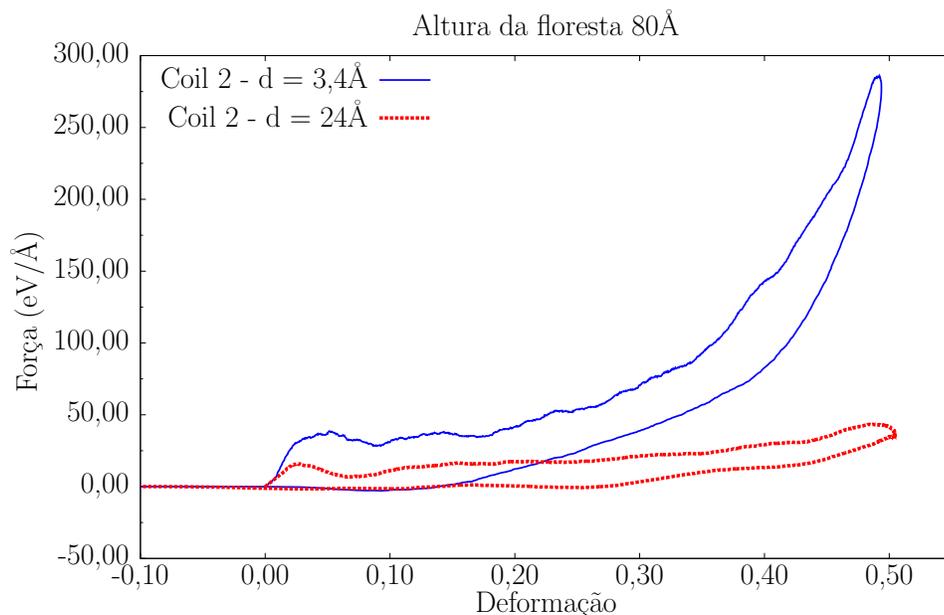


Figura 20 – Para deformações acima de 30%, as florestas com espaçamento de  $24 \text{ \AA}$ , voltam a ter sua força incrementada.

### 3.1.2 Efeito da velocidade de compressão

As velocidades de  $1\text{m/s}$  e  $5\text{m/s}$  foram escolhidas baseadas nas velocidades do regime dinâmico utilizadas experimentalmente [19]. Em termos de simulação computacional, o tempo necessário de simulação para cada uma das velocidades é um fator importante, visto

a quantidade de cálculos necessários a cada intervalo discreto de tempo. Por exemplo, para uma compressão de 30%, na floresta com altura de 80 Å utilizando velocidade de 1m/s, com o *timestep* de 0,5 fs, foram necessários 2.400 ps de simulação para completar a compressão, enquanto que, utilizando a velocidade de 5m/s foram necessários 480 ps.

O efeito das diferentes velocidades para as florestas de 80 Å com espaçamento inicial entre as hélices de 3,4 Å, periodicidade da hélice de 14,279 Å deformadas em 30% e 50% (Figura 21 - a) não foi significativo na resposta mecânica. As curvas de tensão/deformação apresentam comportamentos similares para ambas velocidades, mesmo quando a taxa de deformação é alterada. Quando comprimidas 30%, as florestas exibem uma tensão máxima de  $\approx 1,10$  GPa, e quando comprimidas 50% alcançam uma tensão de  $\approx 5,5$  GPa (Figura 21 - b).

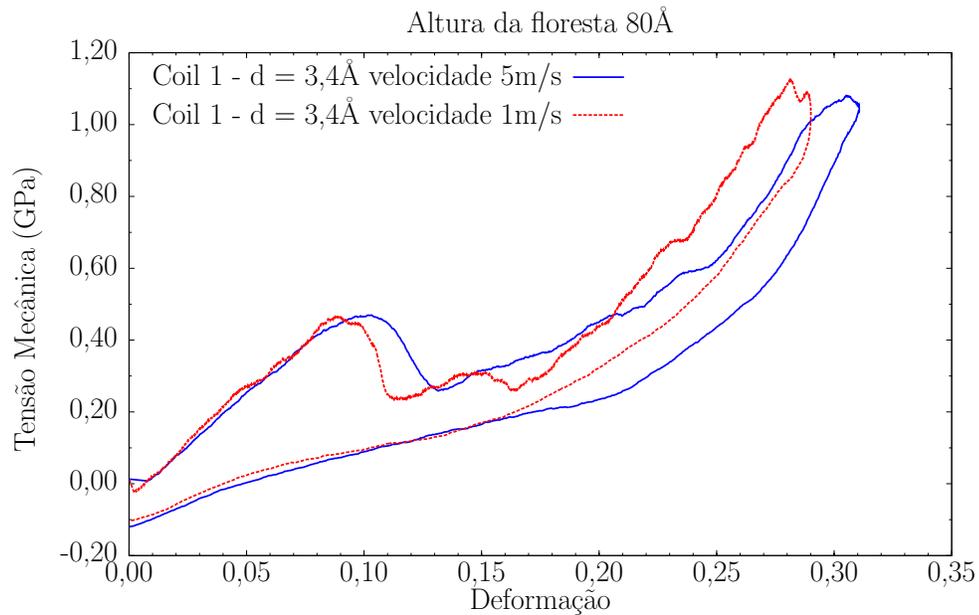
A resposta mecânica também exhibe um comportamento similar entre as diferentes velocidades (Figura 22) para separação de 24 Å. Embora exista uma diferença de  $\approx 0,02$  GPa no valor da tensão em 30% de compressão entre as curvas da duas velocidades, o comportamento das curvas seguem as mesmas tendências. Em 50% de compressão, o valor máximo da tensão alcançada é de  $\approx 0,11$  GPa para ambas velocidades.

O passo da hélice é um dos fatores que influencia o comportamento de mola das florestas de HCNTs e, conseqüentemente, a resposta mecânica. Analisando ainda o efeito das diferentes velocidades de compressão em uma floresta de 80 Å de altura, porém agora com um passo das hélices de 20,246 Å (Figura 23), também observamos o comportamento similar das curvas de tensão/deformação. Considerando uma separação inicial entre os HCNTs de 3,4 Å (Figura 23 a), o valor da tensão alcançado em  $\simeq 30\%$  de deformação foi de  $\simeq 0,6$  GPa para a velocidade de 1 m/s e de  $\approx 0,5$  GPa para a velocidade de 5 m/s. Considerando uma separação de 24 Å entre os HCNTs (Figura 23 b), a diferença do valor da tensão em 30% é menor, e em  $\simeq 50\%$ , a diferença entre as tensões é de  $\approx 0,02$  GPa, menor que o caso com distância inicial de 3,4 Å. Mesmo com as diferenças no valor da tensão, as curvas entre as diferentes velocidades seguem o mesmo tipo de comportamento.

### 3.1.3 Efeito da compressão máxima

Para as compressões testadas (30% e 50%), pudemos observar a influência desse parâmetro no tempo de resposta das florestas. Quando observamos o valor da tensão durante o processo de compressão e descompressão nas duas compressões, percebemos que o valor da tensão mecânica, durante o processo de descompressão, atinge o valor zero primeiro nas florestas que foram deformadas em 50% (Figura 24). Se observamos o tempo necessário para retornar a tensão zero, quando deformadas em 30%, as florestas demoraram cerca de 300 ps,

a)



b)

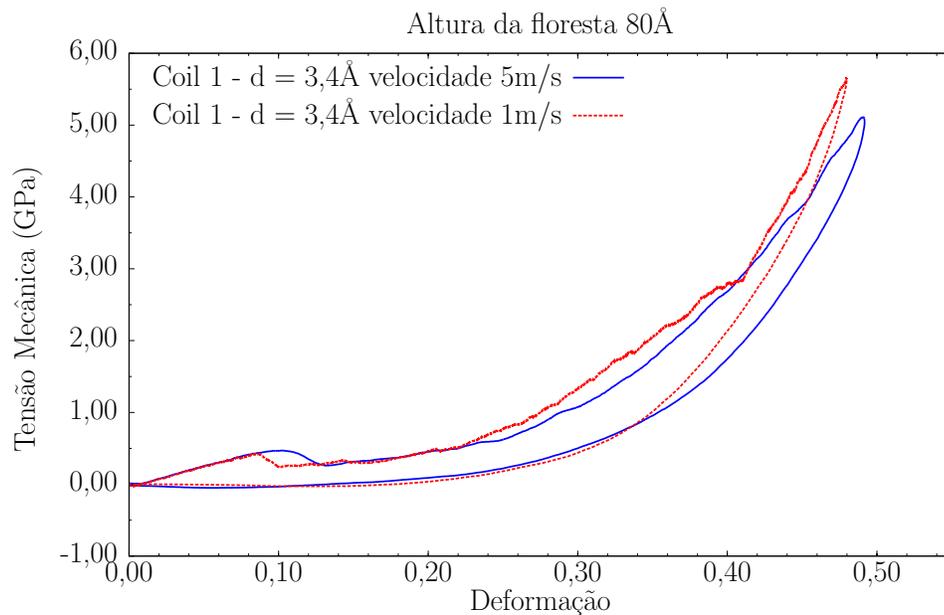
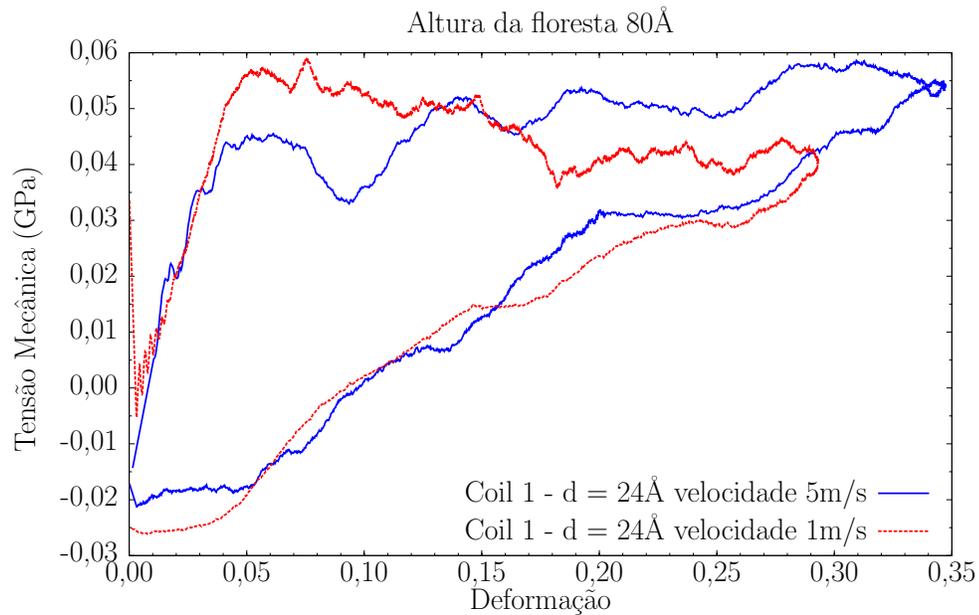


Figura 21 – Resposta mecânica de florestas com os mesmos parâmetros de separação e passo comprimidas com diferentes velocidades. a) compressão de 30%; b) compressão de 50%

enquanto que, as florestas deformadas em 50% precisaram de cerca de metade desse tempo até que a tensão se tornasse nula. Atribuímos esse resultado a tensão máxima sentida em cada caso. Quanto maior a compressão sofrida pela floresta, maior é a tensão que acumulada, e quando liberamos a folha compressora a floresta com tensão mais acumulada voltou ao seu estado inicial mais rapidamente.

a)



b)

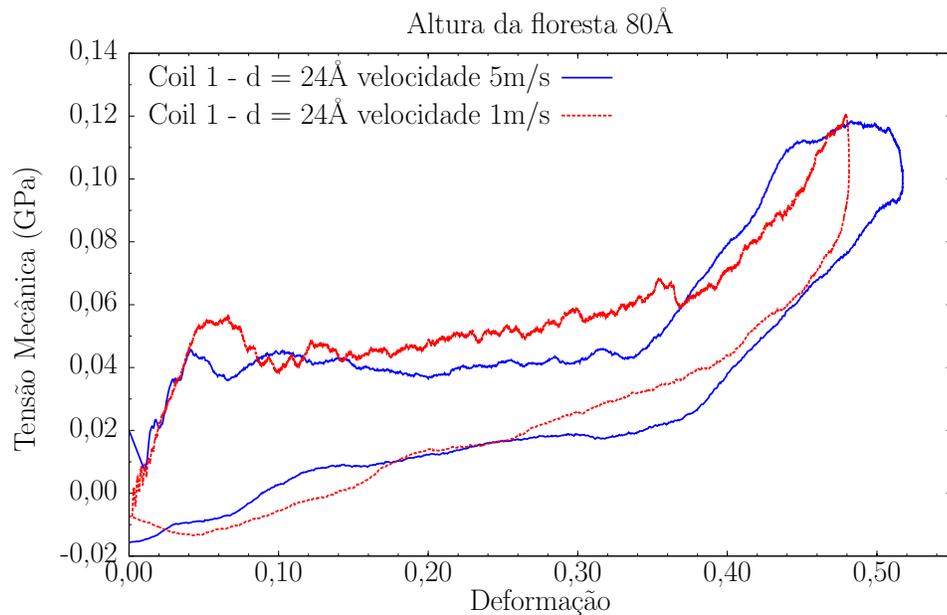
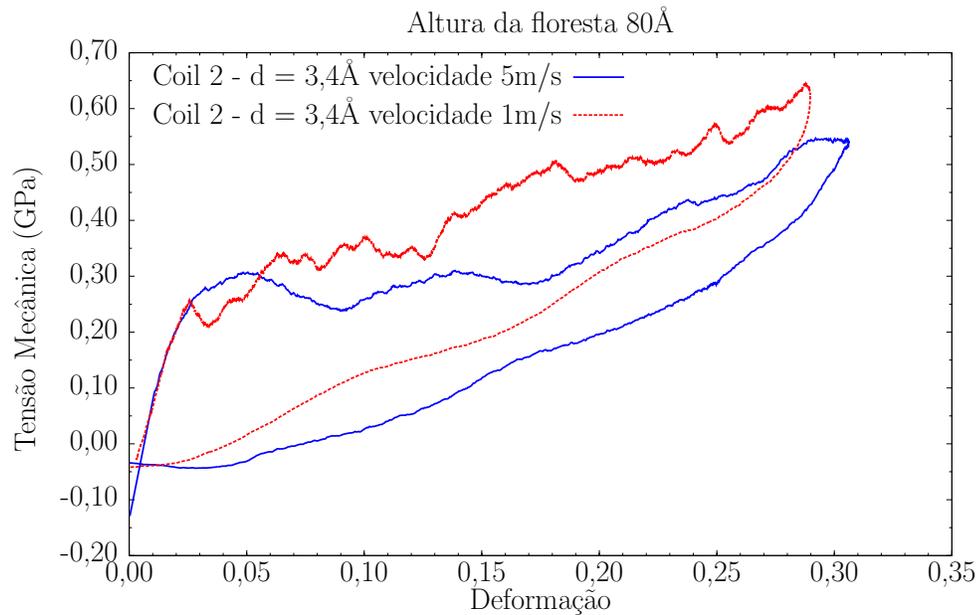


Figura 22 – Resposta mecânica de florestas com separação inicial de  $24 \text{ \AA}$  e com passo  $\simeq 14 \text{ \AA}$  comprimidas em diferentes velocidades. a) compressão de 30%; b) compressão de 50%

Analisando ainda os efeitos da taxa de compressão, mas com uma configuração inicial de floresta na qual as hélices vizinhas demoram a interagir (distância  $24 \text{ \AA}$ ), observamos o mesmo comportamento. As florestas deformadas em 50% retornam à tensão zero mais rápido que as deformadas em 30% (Figura 25). O tempo necessário para recuperação foi maior comparado ao caso em que as hélices estão mais próximas, sendo necessários  $\approx 800 \text{ ps}$  para

a)



b)

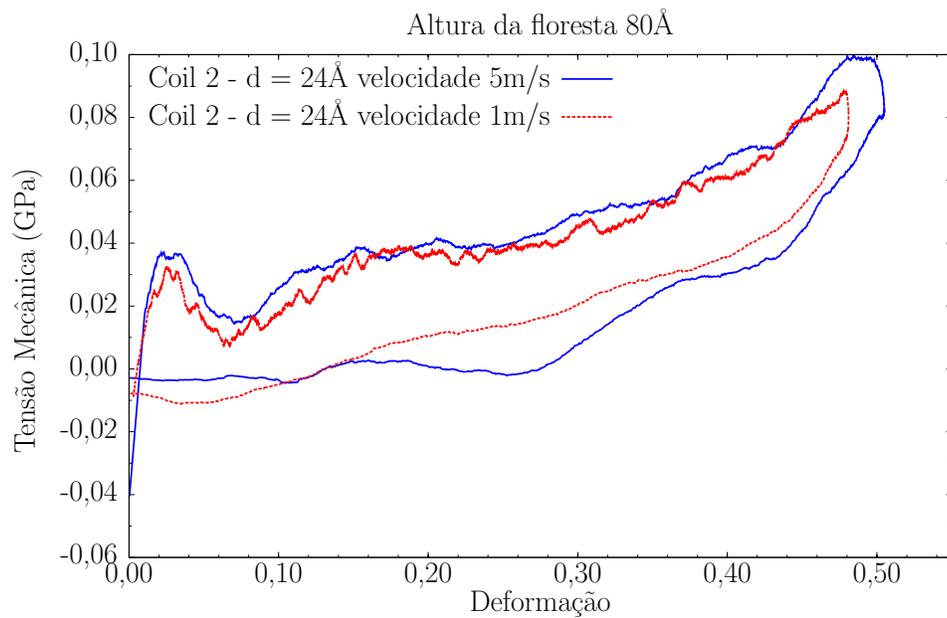


Figura 23 – Resposta mecânica de florestas com separação inicial de 24 Å e com passo  $\approx 20$  Å comprimidas em diferentes velocidades.

a recuperação da deformação de 50%, e mais que o dobro desse valor para a recuperação da menor taxa de compressão. O máximo de tensão obtido na menor taxa foi alcançado em  $\approx 600$  ps, e mesmo depois de 1800 ps de simulação a tensão ainda não voltou ao valor zero.

E por fim, analisando o efeito da taxa mas agora utilizando a hélice com passo maior (20,246 Å), o efeito da taxa de compressão continuou sendo um fator determinante no tempo

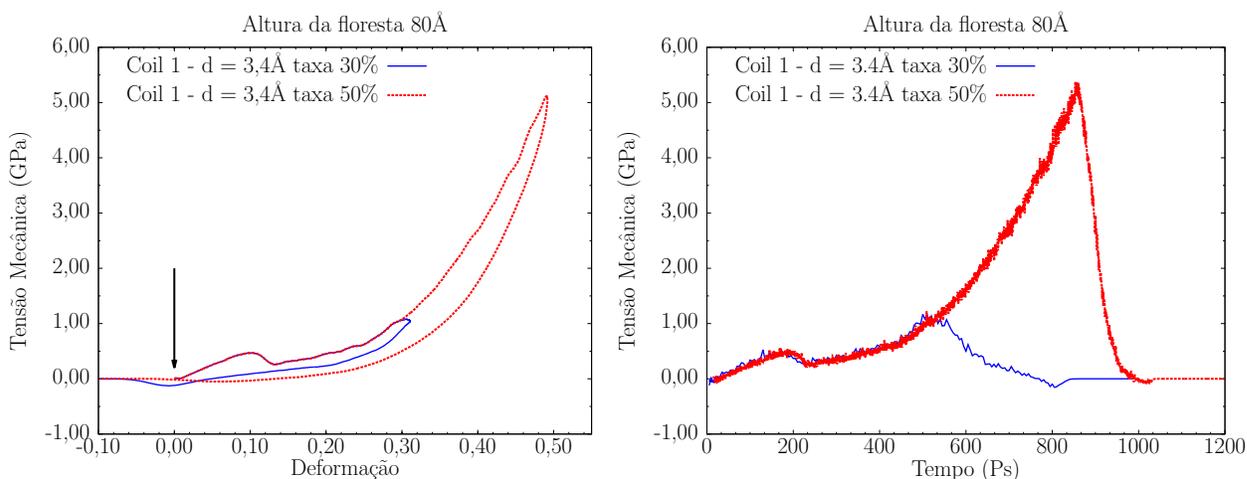


Figura 24 – (Esquerda) Resposta mecânica de florestas com mesma separação e passo nas hélices comprimidas em diferentes taxas. A seta indica o momento em que a floresta que sofreu a maior deformação se recupera. (Direita) Evolução da tensão mecânica.

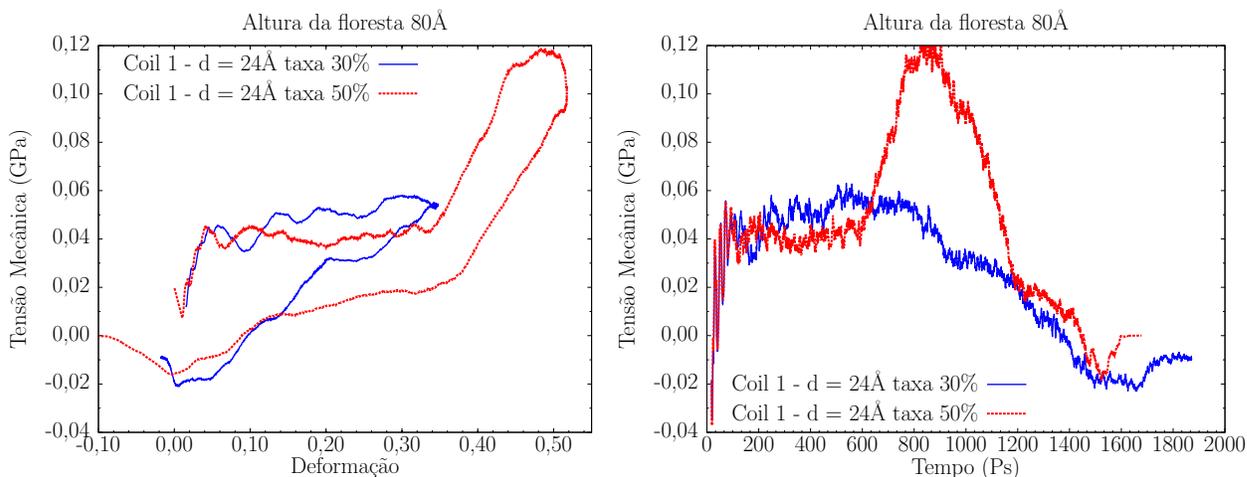


Figura 25 – (Esquerda) Resposta mecânica de florestas com mesma separação e passo nas hélices comprimidas em diferentes taxas. (Direita) Evolução da tensão mecânica.

necessário para a recuperação da tensão mecânica sentida pela floresta (Figura 26). Para ambas separações entre as hélices, as florestas deformadas em 50% se recuperaram mais rápido que as deformadas em menor taxa. Na configuração inicial com distância de  $3,4 \text{ \AA}$  foram necessários cerca de 500 ps para a tensão se tornar zero na deformação de 30%, e aproximadamente metade desse tempo para a deformação de 50%, repetindo o comportamento observado para o caso com o passo hélice menor. O mesmo aconteceu para a configuração inicial com distância maior entre as hélices, na compressão de 50% foram necessários cerca de 700 ps, enquanto que na menor compressão, passados 1000 ps de simulação, a tensão ainda

não havia se estabilizado.

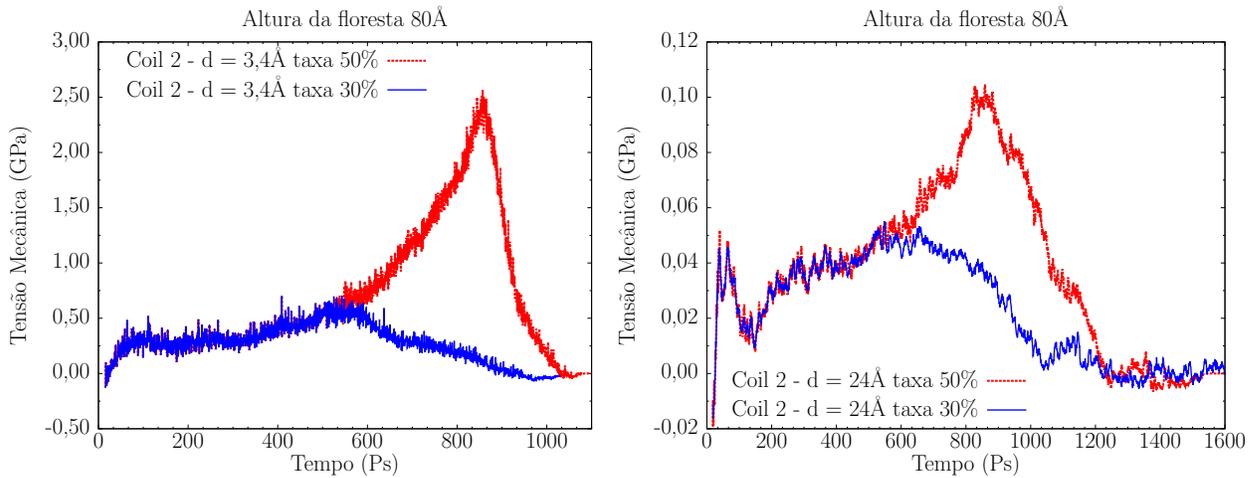


Figura 26 – (Esquerda) Resposta mecânica de florestas com separação de 3,4 Å e passo nas hélices de  $\simeq 20$  Å, comprimidas em diferentes taxas. (Direita) Resposta mecânica para florestas com mesmo passo de hélice, porém com separação de 24 Å.

### 3.1.4 Efeito do passo das hélices

A utilização dos HCNTs ao invés de VACNTs para reforço mecânico em materiais se justifica pela propriedade dos HCNTs em atenuar impactos de forma mais eficaz [19, 61, 27, 32]. A justificativa desse comportamento é baseada no efeito de mola dos HCNTs e nas implicações do efeito mola em torno do diâmetro do tubo. Utilizando duas hélices com passos diferentes, pudemos observar que esse parâmetro também influencia na resposta mecânica.

Para a separação inicial das hélices de 3,4 Å e uma deformação de 30%, a resposta mecânica apresenta as três fases discutidas no item 3.1.1. No entanto, o ponto em que cada fase inicia e termina, além do valor da tensão, são diferentes para os dois casos (Figura 27). Na floresta composta pela hélice com menor passo, a primeira fase alcança o valor máximo da tensão quando atinge cerca de 10% de deformação, enquanto que, para a de maior passo, a tensão na primeira fase atinge seu máximo em cerca de 5% de deformação. As duas florestas também passam por uma fase de arranjo. Nessa fase, as hélices que a princípio estavam se deformando em direções aleatórias começam a interagir com seus vizinhos e devido as forças envolvidas, todas as hélices acabam se deformando em uma mesma direção. Finalmente, na terceira fase, caracterizada pela não linearidade da tensão mecânica, a tensão da floresta com menor passo aumenta mais rápido, pois o contato entre as hélices é maior.

Considerando agora a separação inicial das hélices de 24 Å, a tensão mecânica, na mesma taxa de compressão, apresenta um comportamento similar na resposta mecânica das

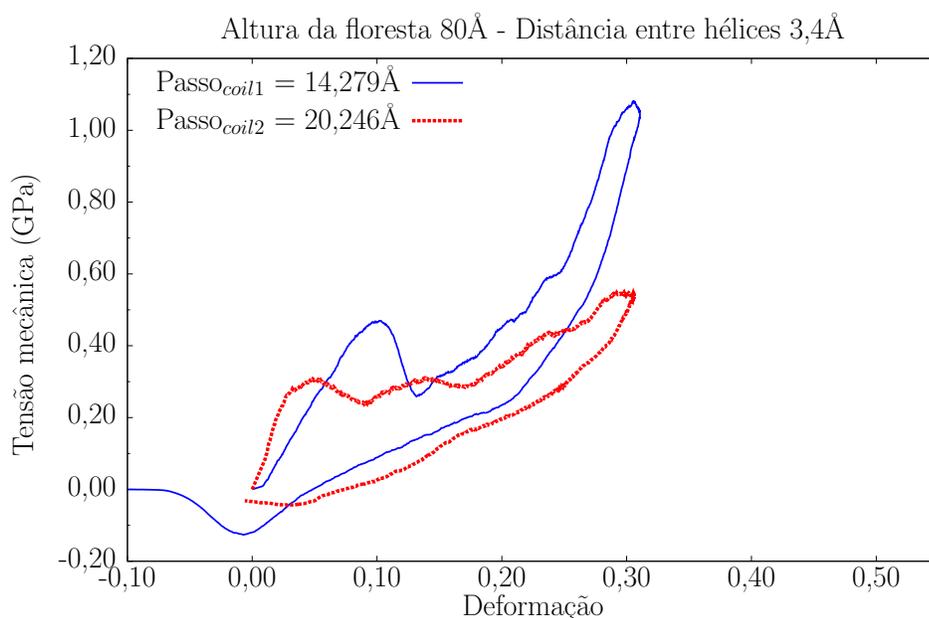


Figura 27 – Resposta mecânica de florestas com separação inicial entre as hélices de 3,4Å.

florestas com diferentes passos nas hélices (Figura 28). Embora o regime elástico inicial seja levemente diferente e os valores de tensão sejam menores para a floresta com hélices de maior passo, o aumento da tensão ocorre de forma uniforme para ambos os passos, após a fase de compressão em que as hélices se arranjam na floresta. Esse resultado reforça a ideia da não linearidade da tensão estar diretamente associada ao contato (emanharamento) das hélices na floresta.

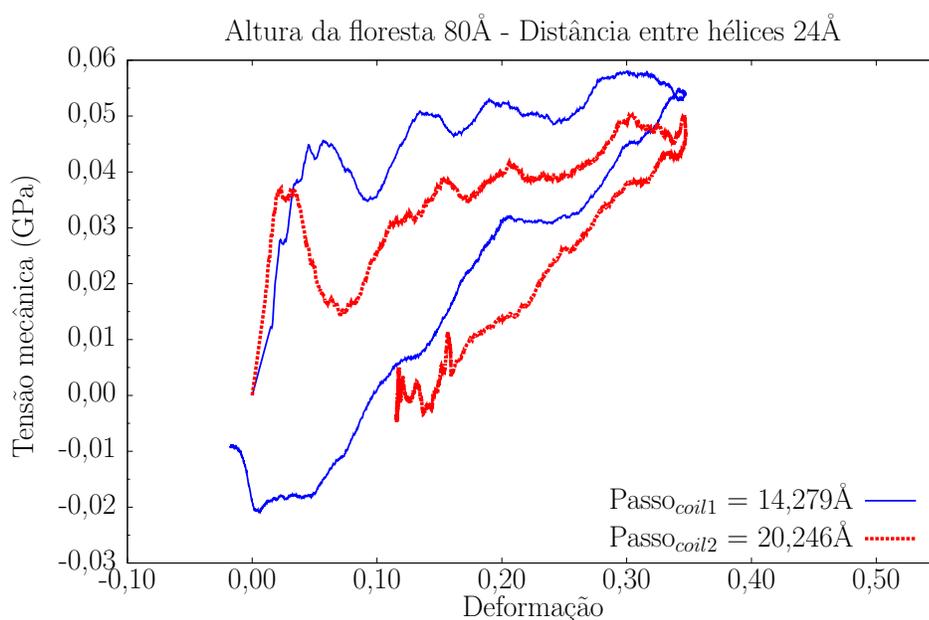


Figura 28 – Resposta mecânica de florestas com separação inicial entre as hélices de 24Å.

Quando deformadas em uma taxa maior, a floresta com hélices de passo menor alcança uma tensão máxima de  $\sim 5$  GPa, enquanto que a floresta com hélices de maior passo alcançam o valor de  $\simeq 2$  GPa (Figura 29). Comparando com os resultados experimentais obtidos por Thevamaran e colaboradores [19], observamos que as florestas com menor passo nas hélices apresentam um efeito menor de mola, pois já se encontra com as hélices mais compactada, comparadas às hélices com maior passo. Sendo assim, as hélices com menor passo, apresentam o comportamento similar ao VACNT, e por isso sentem uma maior tensão. Ao contrário das hélices com maior passo, que como possuem maior distância entre cada volta apresentaram menores valores de tensão, e conseqüentemente poderiam atenuar melhor impactos. Os resultados obtidos para as florestas com espaçamento inicial de  $24 \text{ \AA}$  (Figuras 28 e 30), indicam que, quando as hélices estão suficientemente separadas, a diferença nos valores da tensão mecânica para os dois passos é pequena comparada ao caso onde a separação é menor. Isso indica que o efeito do passo da hélice está fortemente associado ao emanhamento da floresta.

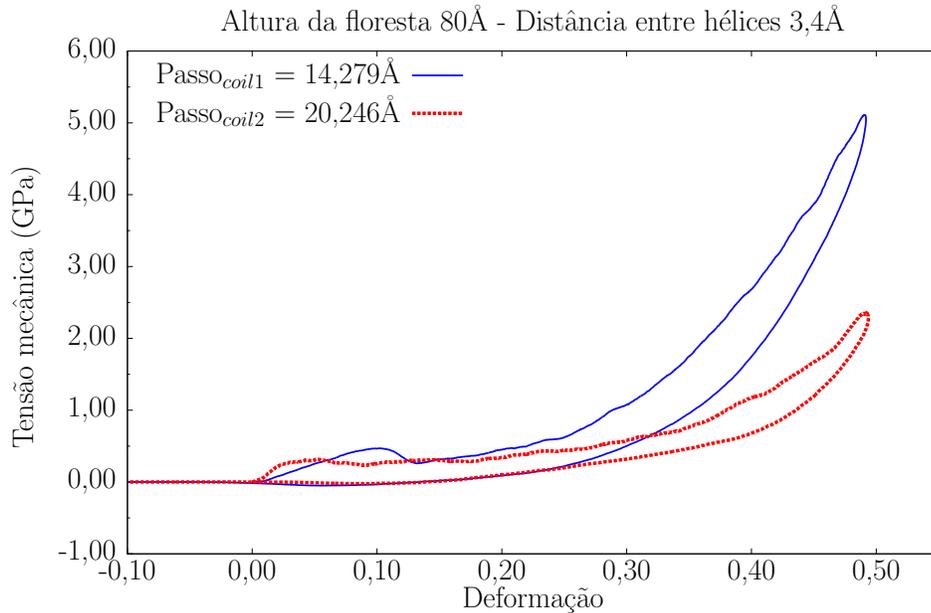


Figura 29 – Resposta mecânica de florestas com diferentes passos deformados em 50%.

### 3.1.5 Efeito da altura da floresta

A resposta mecânica para as florestas com o passo da hélice de  $14,279 \text{ \AA}$  e separação de  $3,4 \text{ \AA}$ , mas com alturas diferentes (Figura 31 - a), mostrou-se seguir o mesmo comportamento para ambos casos. Existe uma diferença no valor da tensão entre as alturas, isso se deve a razão de aspecto das hélices, que conforme mencionado em [19], está associado ao efeito de mola dos HCNTs, e portanto, a resposta mecânica da floresta.

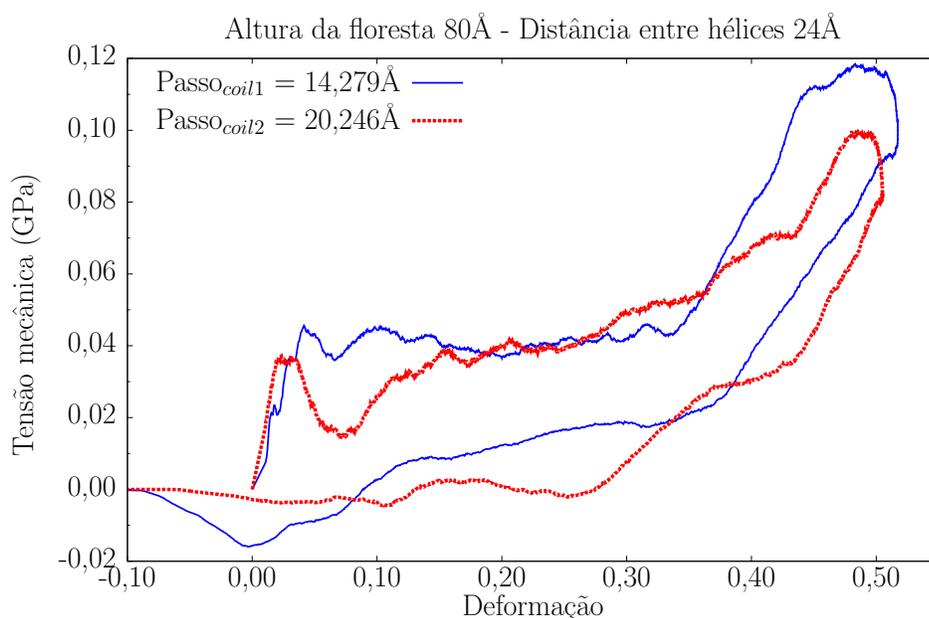
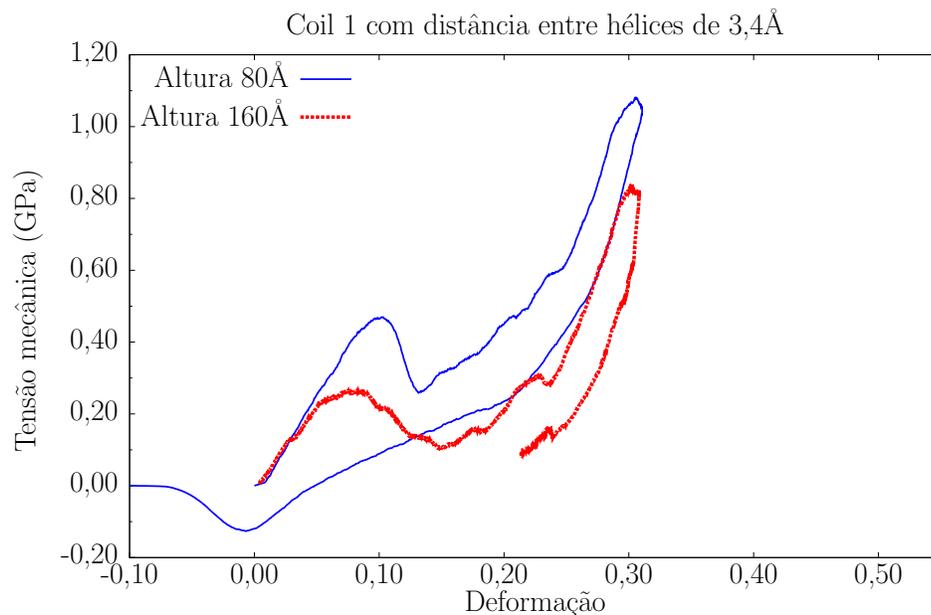


Figura 30 – Nas florestas compostas hélices com passos diferentes, mas ambas com espaçamento inicial de 24Å, o valor máximo da tensão alcançado nos dois casos, apresenta uma pequena diferença.

O aumento no tamanho das florestas, também teve impacto no tempo de resposta necessário para a floresta se recuperar da deformação. Como dobramos o tamanho da floresta, esperávamos que dobrar o tempo de descompressão seria suficiente, porém não obtivemos essa relação linear entre tamanho e tempo. Para a floresta de altura 80 Å, compostas por hélices com passo de 14,279 Å e separação de 3,4 Å o tempo gasto para se recuperar da compressão de 30% foi de 300 ps. Já para a floresta com os mesmos parâmetros, mas com o dobro de tamanho mesmo depois de 965 ps de simulação, a floresta ainda não havia se recuperado da deformação (Figura 31 - a). Nas florestas compostas por hélices com o passo de 20,246 Å, a mesma situação ocorreu, o tempo necessário para a menor floresta se recuperar da compressão foi de 500 ps, enquanto que para a floresta com maior altura, 1130 ps de simulação não foram suficientes (Figura 31 - b).

a)



b)

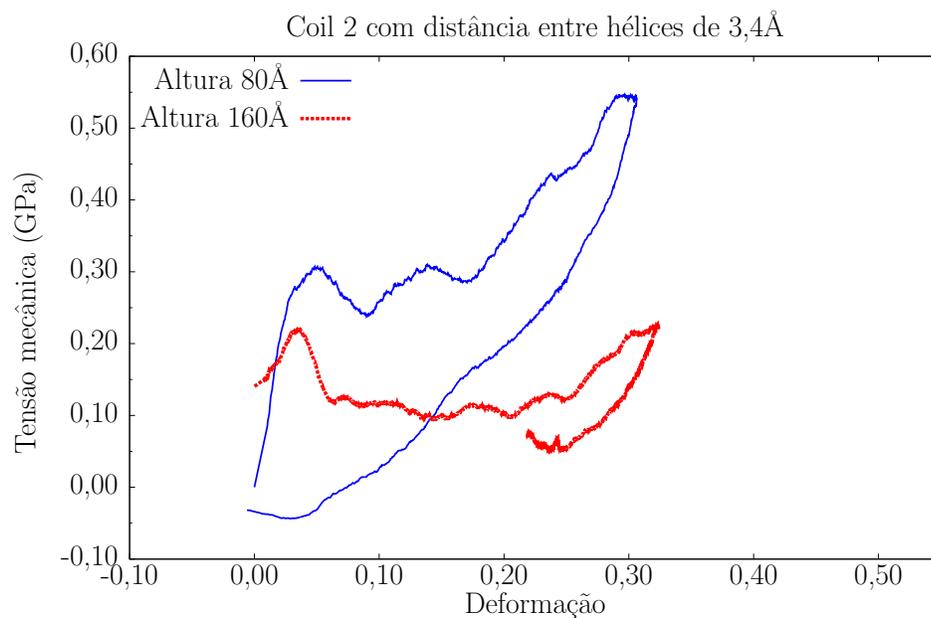


Figura 31 – Resposta mecânica de florestas com os mesmos parâmetros de passo e separação, mas com alturas diferentes.

## 3.2 Simulações *coarse-grained*

Através do modelo *coarse-grained* desenvolvido, pudemos analisar a resposta mecânica de florestas com escalas de tamanho maiores que o modelo atômico permite. Estudamos os efeitos do emaranhamento das hélices que foram modelados através da separação das hélices.

### 3.2.1 Efeito do tamanho da caixa de simulação

O primeiro parâmetro que analisamos refere-se a um dado para a simulação. Utilizando a mesma altura de floresta e a mesma separação entre as hélices, variamos o tamanho da caixa nas direções  $x$  e  $y$ . A floresta modelada com as hélices distribuídas em uma matriz  $5 \times 5$  e separação de  $-250 \text{ \AA}$ , resultou em um tamanho de  $3750 \text{ \AA}$  nas direções  $x$  e  $y$ . Para a floresta com as mesmas características mas com quatro vezes mais hélices ( $10 \times 10$ ), obtivemos o dobro do tamanho lateral. Os valores da tensão obtidos para os dois casos convergiram para  $\simeq 16 \text{ MPa}$  (Figura 32). Portanto, definimos que uma floresta  $10 \times 10$  possui tamanho suficiente para analisarmos a resposta mecânica.

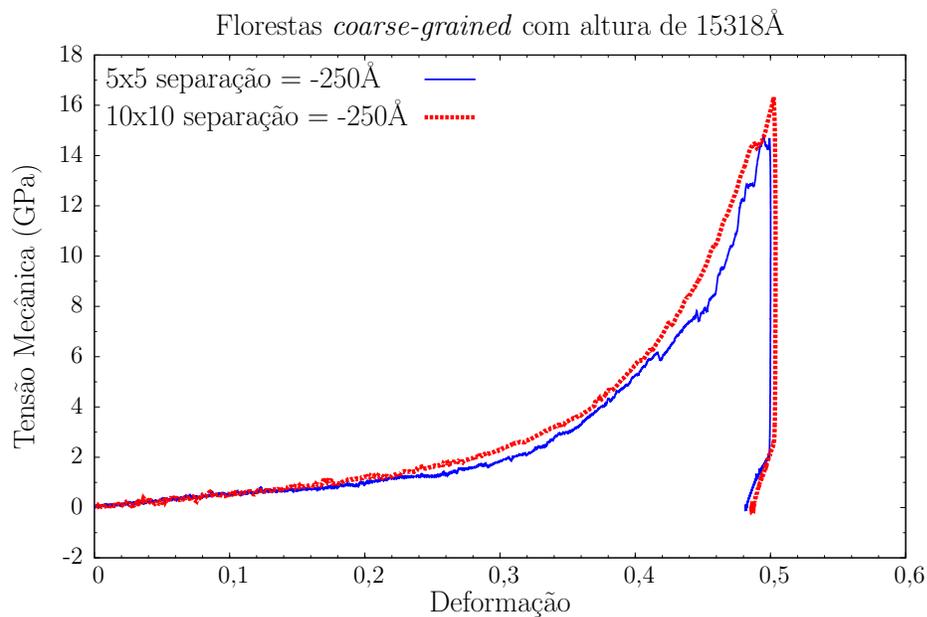


Figura 32 – Resposta mecânica de florestas no modelo *coarse-grained* obtidas para dois tamanhos de caixa de simulação.

### 3.2.2 Efeito da separação das hélices

O primeiro resultado que observamos utilizando diferentes separações entre as hélices refere-se a ordem de grandeza da tensão mecânica (Figura 33). Para a menor distância ( $-250 \text{ \AA}$ ) o grau de emalhamento da floresta é maior que para os outros casos, o que eleva a tensão na resposta mecânica (Figura 33).

Na Figura 34 apresentamos os resultados *coarse-grained* e os resultados experimentais obtidos pela referência [19], para o comportamento no regime dinâmico. Em florestas com hélices distantes ( $1000 \text{ \AA}$ ) observamos o efeito não linear da tensão mecânica a partir de 30% de deformação. Quando a separação é zero e  $-250 \text{ \AA}$ , esse comportamento começa a

ser observado antes. Um ajuste para essas distâncias levou ao comportamento da tensão com a quarta potência da deformação. O comportamento experimental está na região de tensão/deformação limitadas pelas separações de zero e  $-250 \text{ \AA}$ . Dessa forma uma procura mais detalhada dos parâmetros de separação e razão de aspecto poderão levar a uma descrição mais precisa das curvas experimentais.

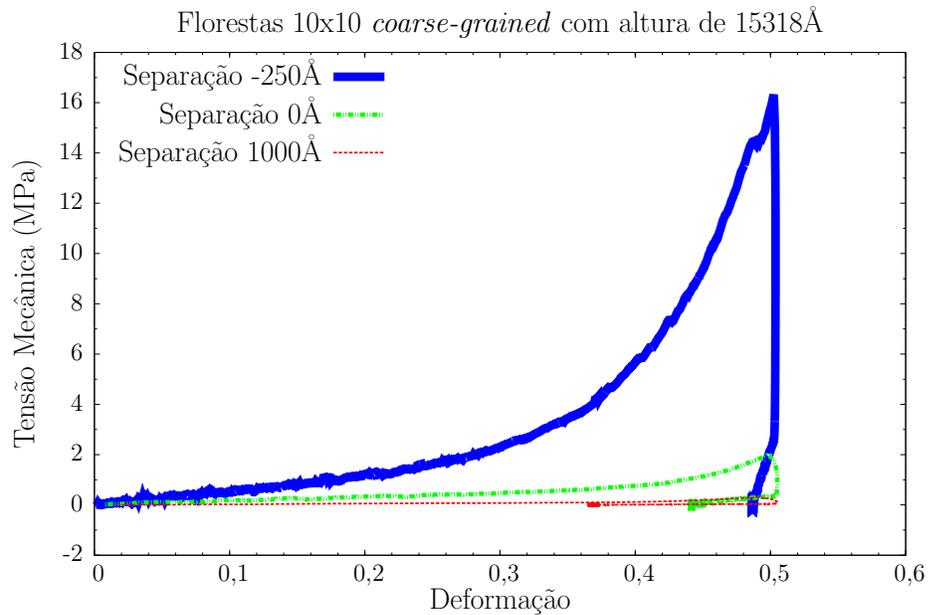


Figura 33 – Resposta mecânica das florestas com diferentes separações usando o modelo *coarse-grained*.

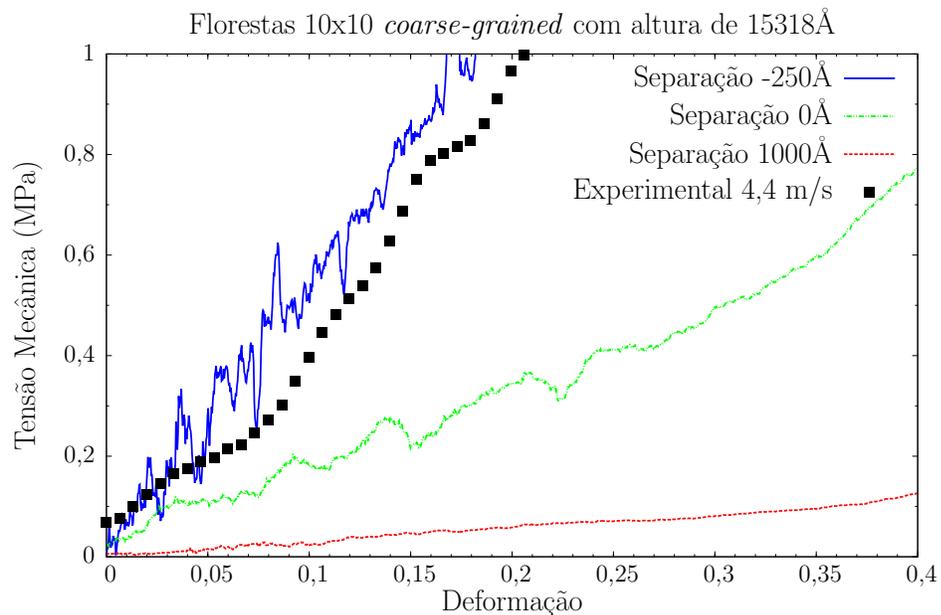


Figura 34 – Análise da resposta mecânica entre dados experimentais e aproximação *coarse-grained*.

Finalmente, o modelo *coarse-grained* também permitiu estudar o efeito de se ter *bundles* (hélices duplas) na floresta. A proximidade de uma grande quantidade de HCNTs, utilizando hélices duplas, resultou em valores de tensão da ordem de trinta vezes maior que os das hélices simples (Figura 35). A razão de aspecto das florestas juntamente com a separação das hélices, parecem ser os elementos chaves na resposta mecânica das florestas. A maneira como as hélices interagem parece determinar o comportamento da resposta mecânica. Observando o comportamento da tensão mecânica entre florestas compostas por hélices simples e hélices duplas, percebemos que as hélices duplas produzem uma floresta mais rígida. Isso está em acordo com os resultados obtidos por [35, 36], para hélices com um certo grau de inclinação e tortuosidade de que a tensão mecânica aumenta com o aumento da densidade das florestas.

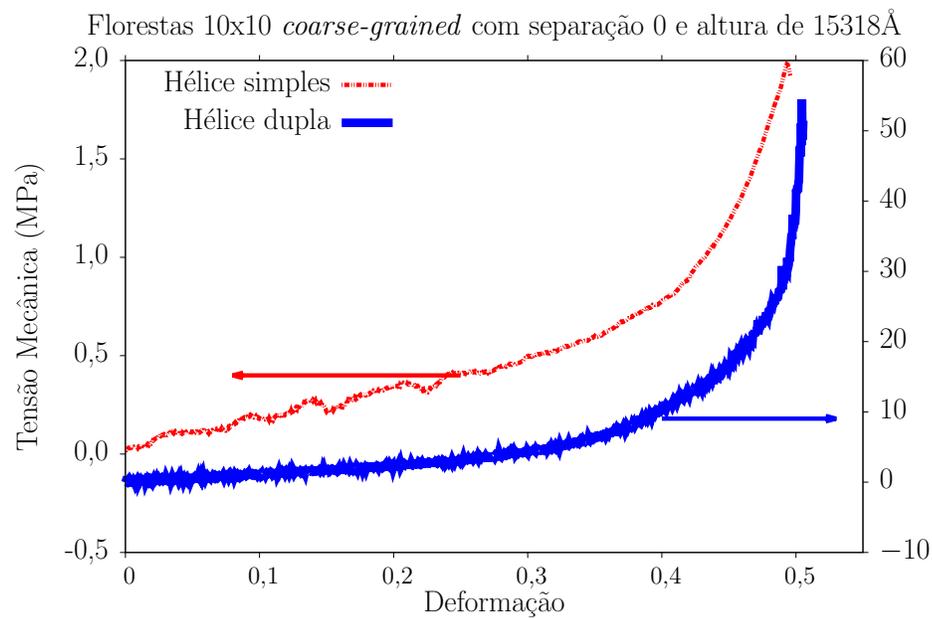


Figura 35 – Resposta mecânica das florestas usando hélices simples e hélices duplas no modelo *coarse-grained*. As setas sobre essa curva indica o lado com os valores da tensão mecânica para cada caso.

## 4 Conclusões

Estudamos nesse trabalho o comportamento mecânico de florestas de nanotubos de carbono helicoidais utilizando dinâmica molecular clássica em uma aproximação atomística e uma aproximação *coarse-grained*.

As simulações atomísticas possibilitaram observar o efeito de alguns parâmetros no tempo necessário para a recuperação da floresta. Florestas com hélices mais próximas se recuperam cerca de quatro vezes mais rápido que florestas com hélices distantes. A interação entre as hélices vizinhas é um dos parâmetros determinantes na recuperação da floresta. A compressão máxima também influenciou no tempo necessário para a recuperação. Florestas que foram mais deformadas, quando não sofreram deformação permanente, gastaram cerca de metade do tempo para se recuperar que as florestas menos deformadas.

A resposta mecânica das florestas mostrou ser pouco sensível ao efeito da velocidade de compressão. O comportamento e os valores da tensão mecânica foram similar para as diferentes velocidades.

O comportamento mecânico nas florestas com diferentes passos na hélice mostrou ser sensível somente nos casos em que as hélices estão próximas. As hélices com menor passo, exibiram valores de tensão mecânica cerca de duas vezes maiores que as hélices com maior passo. Como o mesmo comportamento não foi observado para o caso em que a separação das hélices é maior, atribuímos o aumento da tensão ao emanhamento das hélices.

Verificamos também que enquanto a razão de aspecto da floresta não influencia significativamente no comportamento da tensão mecânica e nos valores de tensão durante o processo de compressão. Porém, este parâmetro tem um papel importante na descompressão quando a floresta exibe sua capacidade de recuperação. Observamos que algumas florestas com maior razão de aspecto não se recuperaram totalmente mesmo durante um longo período de simulação.

Desenvolvemos o modelo *coarse-grained* e parametrizamos seu campo de força com os dados experimentais utilizando dinâmica molecular clássica. Esse modelo permitiu estudar florestas com características (raio da hélice e diâmetro do tubo) iguais ao do experimento.

Com o modelo *coarse-grained* pudemos verificar que quanto maior a separação lateral das hélices (emanhamento), maior o valor máximo atingido pela tensão mecânica durante a compressão. Esse aumento da tensão é ainda maior quando *bundles* (hélices duplas) estão presentes na floresta. Comparamos os dados obtidos para as diferentes separações com os

resultados experimentais, e percebemos que o comportamento mecânico da floresta depende da separação entre as hélices e da razão de aspecto da floresta. A comparação do modelo *coarse-grained* com os dados experimentais permitiu validar a parametrização do campo de força desenvolvido e mostrou-se adequado para estudar o comportamento mecânico das florestas helicoidais.

Dentre as questões levantadas no capítulo 1, podemos concluir que a separação e o passo das hélices possuem um papel fundamental na resposta mecânica. Esses parâmetros têm efeito no valor da tensão, no tempo necessário para a recuperação e, conseqüentemente na quantidade de energia dissipada. Além desses parâmetros pudemos constatar, através das simulações, que a razão de aspecto é um fator que precisa ser levado em conta no estudo do comportamento mecânico. Nossas simulações indicaram que algumas florestas com maior razão de aspecto não se recuperaram do processo de compressão, devido ao encurvamento de algumas das hélices da floresta. Dessa forma florestas com maior razão de aspecto podem ter esse efeito aumentado.

# Referências

- [1] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, November 1991.
- [2] Marc Monthieux and Vladimir L. Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9):1621 – 1623, 2006.
- [3] Radushkevich L. V. and Lukyanovich V. M. Structure ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda n azeleznom kontakte. *Zurn Fisic Chim*, (26):88 – 95, 1952.
- [4] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430):603–605, June 1993.
- [5] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363(6430):605–607, June 1993.
- [6] Sumio Iijima, Toshinari Ichihashi, and Yoshinori Ando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature*, 356(6372):776–778, April 1992.
- [7] B. I. Dunlap. Connecting carbon tubules. *Phys. Rev. B*, 46:1933–1936, Jul 1992.
- [8] Brett I. Dunlap. Constraints on small graphitic helices. *Phys. Rev. B*, 50:8134–8137, Sep 1994.
- [9] Sigeo Ihara and Satoshi Itoh. Helically coiled and toroidal cage forms of graphitic carbon. *Carbon*, 33(7):931 – 939, 1995.
- [10] A. Fonseca, K. Hernadi, J.B. Nagy, Ph. Lambin, and A.A. Lucas. Growth mechanism of coiled carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 77(13):235 – 242, 1996.
- [11] Zhong L. Wang Ruiping Gao and Shoushan Fan. Kinetically controlled growth of helical and zigzag shapes of carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(6):1227–1234, 2000.
- [12] Chern Chuang, Yuan-Chia Fan, and Bih-Yaw Jin. On the structural rules of helically coiled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Structure*, 1008:1 – 7, 2012.

- [13] Jonathan N. Coleman, Umar Khan, Werner J. Blau, and Yuri K. Gun'ko. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube polymer composites. *Carbon*, 44(9):1624 – 1652, 2006.
- [14] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, L. Lou, S. G. Kim, and D. Tománek. Unraveling nanotubes: Field emission from an atomic wire. *Science*, 269(5230):1550–1553, 1995.
- [15] Arava Leela Mohana Reddy, Razack Imran Jafri, Neetu Jha, S. Ramaprabhu, and Pulkickel M. Ajayan. Carbon nanocoils for multi-functional energy applications. *J. Mater. Chem.*, 21:16103–16107, 2011.
- [16] R. B. Rakhi, Wei Chen, and H. N. Alshareef. Conducting polymer/carbon nanocoil composite electrodes for efficient supercapacitors. *J. Mater. Chem.*, 22:5177–5183, 2012.
- [17] Ali Eatemadi, Hadis Daraee, Hamzeh Karimkhanloo, Mohammad Kouhi, Nosratollah Zarghami, Abolfazl Akbarzadeh, Mozhgan Abasi, Younes Hanifehpour, and Sang Woo Joo. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*, 9(1):393–393, June 2014.
- [18] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo E. Scuseria, David Tománek, John E. Fischer, and Richard E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273(5274):483–487, 1996.
- [19] Ramathasan Thevamaran, Mehmet Karakaya, Eric R. Meshot, Andre Fischer, Ramakrishna Podila, Apparao M. Rao, and Chiara Daraio. Anomalous impact and strain responses in helical carbon nanotube foams. *RSC Adv.*, 5:29306–29311, 2015.
- [20] Hongjie Dai. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, 500(1-3):218 – 241, 2002.
- [21] Valentin N Popov. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43(3):61 – 102, 2004.
- [22] A. Fonseca D. Vuono Z. Kónya A. Volodin C. Van Haesendonck L.P. Biro G. Giordano J. B. Nagy A. Csató, A. Szabó. Synthesis and characterisation of coiled carbon nanotubes. *Catalysis Today*, 181(1):33 – 39, 2012.
- [23] Khurshed A. Shah and Bilal A. Tali. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41:67 – 82, 2016.

- [24] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, and Walt A. de Heer. Carbon nanotubes—the route toward applications. *Science*, 297(5582):787–792, 2002.
- [25] T. Hayashida, L. Pan, and Y. Nakayama. Mechanical and electrical properties of carbon tubule nanocoils. *Physica B: Condensed Matter*, 323(14):352 – 353, 2002. Proceedings of the Tsukuba Symposium on Carbon Nanotube in Commemoration of the 10th Anniversary of its Discovery.
- [26] Xiao-Feng Li, Kin-Tak Lau, and Yan-Sheng Yin. Mechanical properties of epoxy-based composites using coiled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 68(14):2876 – 2881, 2008. Nanocomposites - Processing, Characterization, Properties, Applications and Modelling, selected papers from Nanocomposite Special Symposium of ACCM-5, with regular papers.
- [27] Kin tak Lau, Mei Lu, and Kin Liao. Improved mechanical properties of coiled carbon nanotubes reinforced epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(10):1837 – 1840, 2006.
- [28] Chiara Daraio, Vitali F. Nesterenko, Sungho Jin, Wei Wang, and Apparao M. Rao. Impact response by a foamlike forest of coiled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 100(6), 2006.
- [29] Xinqi Chen, Sulin Zhang, Dmitriy A. Dikin, Weiqiang Ding, Rodney S. Ruoff, Lujun Pan, and Yoshikazu Nakayama. Mechanics of a carbon nanocoil. *Nano Letters*, 3(9):1299–1304, 2003.
- [30] Xinqi Chen, Sulin Zhang, Dmitriy A. Dikin, Weiqiang Ding, Rodney S. Ruoff, Lujun Pan, and Yoshikazu Nakayama. Mechanics of a carbon nanocoil. *Nano Lett*, pages 1299–1304, 2003.
- [31] A. Volodin, M. Ahlskog, E. Seynaeve, C. Van Haesendonck, A. Fonseca, and J. B. Nagy. Imaging the elastic properties of coiled carbon nanotubes with atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3342–3345, Apr 2000.
- [32] Ramathasan Thevamaran, Eric R. Meshot, and Chiara Daraio. Shock formation and rate effects in impacted carbon nanotube foams. *Carbon*, 84:390 – 398, 2015.
- [33] Markus J. Buehler. Mesoscale modeling of mechanics of carbon nanotubes: Self-assembly, self-folding, and fracture. *Journal of Materials Research*, 21:2855–2869, 2006.
- [34] F. Fraternali, T. Blesgen, A. Amendola, and C. Daraio. Multiscale mass-spring models of carbon nanotube foams. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59(1):89 – 102, 2011.

- [35] Hamid Torabi, Harish Radhakrishnan, and Sinisa Dj. Mesarovic. Micromechanics of collective buckling in {CNT} turfs. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 72:144 – 160, 2014.
- [36] Matthew R. Maschmann. Integrated simulation of active carbon nanotube forest growth and mechanical compression. *Carbon*, 86:26 – 37, 2015.
- [37] Nikolaos Karathanasopoulos, Jean-Francois Ganghoffer, and Konstantin O. Papailiou. Analytical closed-form expressions for the structural response of helical constructions to thermal loads. *International Journal of Mechanical Sciences*, 117:258 – 264, 2016.
- [38] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989.
- [39] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA, 1st edition, 1992.
- [40] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, New York, NY, USA, 2nd edition, 2004.
- [41] Hashem Rafii-Tabar. *Computational Physics of Carbon Nanotubes*. Cambridge University Press, 2007. Cambridge Books Online.
- [42] Furio Ercolessi. A molecular dynamics primer, 1997.
- [43] N.H.M.K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica E Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [44] Zhong H. Lukes JR. Thermal conductivity of individual single-wall carbon nanotubes. 129(6):705–716, 2006.
- [45] M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund. Phonons in carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 49(6):705–814, 2000.
- [46] Ronald W. Gurney. Lattice vibrations in graphite. *Phys. Rev.*, 88:465–466, Nov 1952.
- [47] Loup Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, Jul 1967.
- [48] A. Hinchliffe. *Molecular Modelling for Beginners*. John Wiley & Sons, Inc., United Kingdom, 2nd edition, 2008.

- [49] William G. Hoover, Anthony J. C. Ladd, and Bill Moran. High-strain-rate plastic flow studied via nonequilibrium molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1818–1820, Jun 1982.
- [50] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [51] G. C. Abell. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. *Phys. Rev. B*, 31:6184–6196, May 1985.
- [52] H. Hellmann. A new approximation method in the problem of many electrons. *The Journal of Chemical Physics*, 3(1):61–61, 1935.
- [53] John Ferrante, John R. Smith, and James H. Rose. Diatomic molecules and metallic adhesion, cohesion, and chemisorption: A single binding-energy relation. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1385–1386, May 1983.
- [54] James H. Rose, John R. Smith, and John Ferrante. Universal features of bonding in metals. *Phys. Rev. B*, 28:1835–1845, Aug 1983.
- [55] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37:6991–7000, Apr 1988.
- [56] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42:9458–9471, Nov 1990.
- [57] Steven J. Stuart, Alan B. Tutein, and Judith A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14):6472–6486, 2000.
- [58] Cheng-Hua Sun, Gao-Qing Lu, and Hui-Ming Cheng. Simple approach to estimating the van der waals interaction between carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 73:195414, May 2006.
- [59] <http://www.ft.unicamp.br/lascado>, 2015.
- [60] V. R. Coluci, A. F. Fonseca, D. S. Galvão, and C. Daraio. Entanglement and the nonlinear elastic behavior of forests of coiled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 100:086807, Feb 2008.
- [61] Jinhe Wang, Travis Kemper, Tao Liang, and Susan B. Sinnott. Predicted mechanical properties of a coiled carbon nanotube. *Carbon*, 50(3):968 – 976, 2012.