



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**José Francisco da Silva Costa**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Belém – PA

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

## **Estudo de Nanofios de Au e Dendrímeros**

Autor: José Francisco da Silva Costa

Orientador: Antônio Maia de Jesus Chaves Neto

Belém – PA

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo de Nanofios de Au e Dendrímeros**

Autor: José Francisco da Silva Costa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFPA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física). Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Maia de Jesus Chaves Neto

Belém- PA  
2012

# **Estudo de Nanofios de Au e Dendrímeros**

Autor: José Francisco da Silva Costa

## **BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Antônio Maia de Jesus Chaves Neto**  
Faculdade de Física/UFPA – Orientador

---

**Prof. Dr. Prof. Dr. Cláudio Nahum Alves**  
Faculdade de Química /UFPA - Membro

---

**Prof.Dr. Kleber Roberto Pirola**  
Departamento de Física da Matéria Condensada/UNICAMP – Membro

**Julgado em:- 12/01/2010**

Belém- PA  
2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Av. Augusto Corrêa, 01 – 66075-110, Belém-PA

Fone/FAX: (091) 3201-7430

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**JOSÉ FRANCISCO DA SILVA COSTA**

**Estudo de Nanofios de Au e Dendrímeros**

A Banca Examinadora composta pelos Professores: Dr. Antônio Maia de Jesus Chaves Neto (Presidente e Orientador), Dr. Claudio Nahum Alves (Membro) e Dr. Kleber Roberto Pirota (Membro) consideram o candidato:

APROVADO

REPROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará, em 12 de janeiro de 2010.

Prof. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto  
Presidente e Orientador

Prof. Claudio Nahum Alves  
Membro

Prof. Kleber Roberto Pirota  
Membro

## RESUMO

A primeira parte deste trabalho aborda a simulação computacional de dinâmica molecular clássica da interação de sistemas matriciais constituídos de nanofios paralelos de Au simuladas em função do tempo. Como resultados foram encontrados os tempos de colisões entre os fios da matriz. A segunda parte deste trabalho utiliza dinâmica molecular clássica para simular cinco gerações de dendrímeros PAMAM, cada qual interagindo individualmente com um nanotubo de carbono em função do tempo resultando num motor molecular. Além disso, foram calculados os espectros de absorção deste sistema e foi verificado que eles são nanomotores controlados pela luz. Para todos estes sistemas foram calculadas energias cinética, potencial, total, velocidade, propriedades termodinâmicas como variação de entropia molar, capacidade molar térmica e temperatura *in situ*. Estas grandezas nos forneceram valiosas informações sobre o comportamento destes sistemas.

**Palavras-chave:** Dinâmica Molecular; Nanofios de Au; Dendrímeros, *PAMAM*; Nanotubo, Termodinâmica.

## ABSTRACT

First part of this work is about the classical molecular dynamics simulation of the interaction of matrix systems of parallel nanowires of Au as a function of time. The results find the time of collision between the wires of the array. The second part of this work is using classical molecular dynamics simulation for five generations of PAMAM dendrimers, each interacting individually with a carbon nanotube as a function of time resulting in a molecular motor. Furthermore, it were calculated the absorption spectra of this system and it was found that they could be nanomotors controlled by light. For all these systems were calculated kinetic energy, potential, speed, thermodynamic properties as molar entropy variation, molar heat capacity and temperature *in situ*. These quantities provide us with valuable information about the behavior of these systems.

**Keyword:** Molecular Dynamics; Nanowires of Au; dendrimer, *PAMAM*; Nanotube, Thermodynamics.

## DEDICATÓRIA

***Dedico a Deus.***

*“Se crerem, receberão tudo o que pedirem em oração”.  
(Mateus 21: 22)*

## AGRADECIMENTO

A Deus por sempre ter me dado força para prosseguir em cada difícil caminhada.

Ao professor Dr. Antônio Maia de Jesus Chaves Neto, pelas orientações, ensinamentos e pelas ajudas prestadas durante o curso.

Aos Professores Dr. Rosivaldo da Silva Borges e Dr. Gunar Vingre da Silva Mota pelas discussões construtivas sobre esta tese.

Ao Professor Dr. Cláudio Nahum Alves, pelos anos de amizade, companheirismo e ajuda constante.

Ao Professor Dr. Luis Carlos Bassalo Crispino, Coordenador do programa de Pós-Graduação em Física da UFPA.

Ao Anderson Viana, Secretário do Programa de Pós-Graduação em Física, pela constante ajuda.

Aos amigos do Laboratório de Preparação e Computação de Nanomateriais, os alunos Abel F. G. Neto e Leandro G. Silva pelo companheirismo.

À FAPESPA-VALE pelos auxílios financeiros da bolsa de mestrado e a SEDUC que permitiu eu me dedicar exclusivamente para esta tese.

A todos os professores que ministraram as disciplinas do curso do PPGF-UFPA no período no qual eu fui aluno.

A todos os demais amigos que de forma direta ou indiretamente mostraram incentivos e solidariedades, em especial, ao Samuel Almeida da Silva.

## LISTAS DE FIGURAS

**Figura 3.1:** Matriz de nanofios 5 x 5 simulado com dinâmica molecular: (a) tempo inicial nulo e (b) depois de 20 ps.

**Figura 3.2:** Energia cinética ( $E_{KIN}$ ) *versus* tempo. Ocorrem grandes variações de energias nas matrizes 4x4 e 10x10.

**Figura 3.3:** Energia potencial ( $E_{POT}$ ) *versus* tempo. Ocorrem grandes variações nas matrizes 4x4 e 10x10.

**Figura 3.4:** Energia total ( $E_{TOT}$ ) *versus* tempo. A matriz 10x10 é aquela que possui maior variação de  $E_{TOT}$  em relação às demais matrizes.

**Figura 3.5:** Temperatura *in situ* *versus* tempo. A matriz 4x4 é aquela que sofre maior variação de temperatura *in situ*.

**Figura 3.6:** A variação de entropia molar *versus* tempo. A matriz 10x 10 é que sofre maior variação de entropia. As demais decrescem suas entropias em função do tempo.

**Figuras 3.7:** Velocidades média *versus* tempo de um sistema matricial  $N \times N$  constituído de nanofios de Au.

**Figura 3.8:** Eficiência *versus* tempo. Os maiores valores de eficiência ocorrem para as matrizes 4x4 e 10x10.

**Figura 3.9:** Razão energia cinética e temperatura *in situ* *versus* tempo.

**Figura 3.10:** Capacidade molar térmica *versus* tempo. Ela cresce proporcionalmente a ordem das matrizes de nanofios.

**Figura 3.11:** Tempo de colisões *versus* número de matrizes. As matrizes 4x4 e 10x10 sofrem tempo de colisões em intervalos de tempos menores.

**Figura 4.1:** Crescimento em gerações num dendrimero *PAMAM*. Gerações 1 2, 3 e 4 da esquerda para a direita.

**Figura 4.2:** Nanotubo de *NC* e um *PAMAM* quinta geração (5G). O *NC* apresenta 690 átomos e o *PAMAM* é colocado, externamente. Esse sistema funciona como um nanomotor.

**Figura 4.3:** Energia cinética *versus* tempo. De acordo com esse gráfico os valores do  $E_{KIN}$  são concorrentes para os *PAMAM* 3G, 4G e 5G.

**Figura 4.4:** Energia potencial *versus* tempo. As energias  $E_{POT}$  são crescentes com o número de geração do *PAMAM*.

**Figura 4.5:** Energia total  $E_{TOT}$  *versus* tempo. Nas curvas assintóticas as energias são crescentes com o número de geração do *PAMAM*.

**Figura 4.6:** Temperatura *in situ versus* tempo.

**Figura 4.7:** A variação molar de entropia *versus* tempo. Próximo de 0ps a variação de entropia é crescente com o número de geração do *PAMAM*.

**Figura 4.8:** A capacidade calorífica molar *versus* tempo. A capacidade térmica molar é crescente com o número de geração do *PAMAM*.

**Figura 4.9:** Eficiência *versus* tempo. A eficiência de cada geração decresce na ordem inversa com o número de geração. Neste caso, a geração mais eficiente é a do *PAMAM* 1G, cujo valor é de 95%.

**Figura 4. 10:** Razão *versus* número de geração do *PAMAM*.

**Figura 4.11:** Spectra de absorção UV-vis de gerações de *PAMAM* e *CN*. Devido à incidência da radiação o sistema ao absorver essa energia transforma em energia cinética e o sistema executa um movimento harmônico amortecido.

**Figura 4.12** Velocidades do *PAMAMs* *versus* tempo. A maior velocidade é para 1G por ter menor inércia.

# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ii</b>
<b>DEDICATÓRIA</b>	<b>iii</b>
<b>AGRADECIMENTO</b>	<b>iv</b>
<b>LISTAS DE FIGURAS</b>	<b>v</b>
<b>CAPÍTULO</b>	<b>1</b>
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
<b>CAPÍTULO</b>	<b>3</b>
2. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	3
2.1. DINÂMICA MOLECULAR	3
2.2. MECÂNICA MOLECULAR	5
2.3 MÉTODO SEMI-EMPÍRICO	8
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>12</b>
3. DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA DE NANOFIOS DE AU	12
3.1. INTRODUÇÃO	12
3.2. METODOLOGIA	13
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>27</b>
4. DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA DE DENDRÍMEROS	27
4.1. INTRODUÇÃO	27
4.2. METODOLOGIA	30

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>46</b>
CONSIDERAÇÕES FINAIS	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
Apêndice A	50

## **CAPÍTULO 1**

Este capítulo trata sobre a organização geral deste trabalho para auxiliar a visão heurística desta tese.

### **1. INTRODUÇÃO GERAL**

O trabalho apresentado inicia com a trajetória da nanotecnologia, divulgando o seu surgimento e as etapas gradativas para o seu desenvolvimento.

A origem da Nanotecnologia surge em 29 de Dezembro de 1959 numa conferência realizada na Califórnia [1] pelo Físico Richard Feynman. Este “nanomundo” se tornou uma parte importante para muitos países que não cessam de investir intensamente [2],[3] com intuito de adquirir uma melhor qualidade de vida para a população.

Entre os países emergentes, o Brasil vem se firmando nas pesquisas no ramo da bioquímica. A indústria farmacêutica brasileira vem investindo cerca de 1,3 bilhões de dólares na modernização, ampliação e implantação de novas unidades de produção de fármacos e medicamentos desde 1997[4]. Outros países como os Estados Unidos, Japão e China investem milhões de dólares em nanotecnologia. Na área de desenvolvimento de nanomateriais, os Estados Unidos aplicaram em 2007 o equivalente a 1,2 bilhões de dólares. Segundo a Fundação Nacional de Ciência dos Estados Unidos, estima-se que no ano de 2015 o mercado mundial de nanotecnologia investirá cerca de um trilhão de dólares [5]. A nanotecnologia é definitivamente multidisciplinar. Sendo assim, a nanotecnologia engloba áreas como Física, Química, Biologia, Medicina, Informática e Engenharia dos Materiais.

O primeiro capítulo apresenta uma visão geral deste trabalho. O segundo capítulo introduz a teoria envolvida na simulação computacional, como a dinâmica molecular as teorias de grandezas termodinâmicas e as equações envolvidas neste trabalho. O capítulo 3 apresenta os nanofios de Au paralelos (GNs) em função do tempo, inédito na literatura. A compreensão da interação dos nanofios “é potencialmente importante para as próximas gerações de

computador”. Os nanofios metálicos são aplicados em optoeletrônica e sensores [6, 8] e circuitos elétricos. Geralmente são estudados as rupturas destes GNs [9] estão focadas na sua ruptura [10, 11] do GNs assim como estudos avançado dos aspectos físicos e básicos de nanoestruturas semicondutores.

Os GNs têm sido muito estudados dentro do campo da nanociência como o escaneamento e tunelamento microscópio, o estudo das propriedades elétricas de GNs, e a espectroscopia e nanoestruturas semicondutores. Com as grandes pesquisas sobre os nanofios de Au, uma nova aplicação direcionada a sensores [12, 14] e chips mais modernos [15]. As simulações aplicadas para a finalidade e desenvolvimento do tema referente os estudos em nanofios metálicos é dada por Guo et al [16] e Neto [17, 20] e alguns trabalhos utilizam a dinâmica molecular do *software* Hyperchem 7.5 [21].

O quarto capítulo é referente a uma macromolécula dendrímica denominada poli (amidoaminas) (*PAMAM*), a qual possui uma estrutura quase esférica, com tamanho nanométricos e com grande número de subgrupo funcional e reativo, tendo ainda, espaços interiores protegidos. Esta molécula é de interesse para estudos e posteriores aplicações em diferentes áreas da Química, Física e Medicina devido às várias propriedades que elas possuem [22, 23]. Os dendrímeros são monodispositivos macromoleculares, possuidores de propriedades únicas devido à sua forma globular e por apresentar em sua estrutura presença de cavidades internas [24, 27] as quais podem transportam materiais e são muito úteis em tecnologia.

O quinto capítulo se refere as considerações finais e as referências bibliográficas.

No apêndice A apresentamos o artigo aceito na renomada revista científica *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* como fruto dos resultados deste trabalho.

## CAPÍTULO 2

### 2. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

A simulação computacional é uma importante ferramenta para o desenvolvimento da nanotecnologia e avanço progressivo. Desde o século passado ela tem sido implementada em diferentes áreas do conhecimento científico utilizando imensas variedades de métodos e paradigmas nos vários campos científicos.

A realização de modificações nas condições de um sistema físico ou pequenas variações em sua estrutura tornou-se uma tarefa possível tendo em vista o grande avanço computacional e essa mudança ou variação, conduz a simulação para um estágio mais amplo, sendo possível identificar novos fenômenos a partir de uma modelagem computacional. Portanto, estudos teóricos de sistemas físicos ou químicos podem ser desenvolvidos e compreendidos com bases em simulações por computadores e para certificar a veracidade da simulação computacional o mesmo sistema é desenvolvido no campo experimental de modo a comparar os resultados teóricos com o experimental.

#### 2.1. DINÂMICA MOLECULAR

O objetivo principal da mecânica molecular (*MM*) em processo de otimização das posições das partículas é de conduzir o somatório de forças agentes nas partículas. Dentro desse estudo se entende como sistema de partículas, um sistema de moléculas em que cada partícula apresenta um átomo. Outro fato de importância é que a *MM* tem um papel relevante na procura da geometria molecular, de sistema que contem muitos átomos, devido a sua simplicidade no uso de seus métodos. É interessante enfatizar que a aproximação

de Bohr e Oppenheimer representa a descrição mais simples do método empregado em *MM* uma vez que essa aproximação leva em conta que o movimento dos núcleos é mais lento que o movimento dos elétrons, trazendo como consequência, uma dependência da energia total do sistema como uma função exclusiva e explícita da posição de seus átomos.

Neste caso, considera-se que a energia total, em termos de potencial nuclear é função das posições e é denominada de campo de força (*CF*). O campo de força é uma ferramenta muito relevante em *MM* para que se tenha um sistema bem descritível, tendo ótima geometria, é preciso que o *CF* esteja adequado com o tipo de problema que se deseja tratar. Caso contrário, não se terá uma boa geometria do sistema e o problema, uma vez indescritível, não se enquadra dentro da otimização que se pretende para estudar o comportamento do sistema em termos de *MM*. O *CF* é formado por termos harmônicos para átomos ligados e termos de van der Waals e de Coulomb para átomos não ligados.

As grandezas físicas expressas na forma clássica em *MM* são válidas em relação a um sistema de referência inercial, assim sendo, em todas as simulações deve ser respeitado esse critério, pois nesse contexto crucial, pode-se expressar a energia total do sistema do ponto de vista de sua conservação e o campo de força pode ser escrito como menos gradiente do potencial. Caso contrário, sendo o referencial acelerado, o princípio de conservação da energia não permanece válido e não se pode mais expressar o *CF* como menos gradiente da energia potencial. Outro critério que deve ser cumprido é que o sistema molecular a ser otimizado deve estar em equilíbrio dinâmico. Isto é, a força resultante do sistema deve tender para zero. Para completar o processo de *MM* é necessário um método de comparação entre os passos de otimização. Cada passo está relacionada com um pequeno movimento do átomo, em geral na direção do ponto de equilíbrio, devido à ação do potencial. Para aperfeiçoar um sistema de muitos átomos, constitui um trabalho árduo devido às mudanças espaciais que devem ser realizadas nos átomos para novos cálculos de energia total até encontrar um valor mínimo entre as possíveis configurações. Para contornar esse trabalho, usa-se como recurso o método do gradiente conjugado.

Além desse método, há outros métodos matemáticos de minimização com o intuito de utilizar o critério de convergência para a expressão de energia total. O Hyperchem 7.5 é um software de computação química com várias ferramentas e utilização simples. Com base nele é possível calcular a geometria molecular, energias, forças de interações, variação de entropia molar, velocidade e também calcular e exibir a densidade de carga, de spin, carga atômica, momento de dipolos e potencial eletrostático. Os orbitais moleculares mais importantes, que contribuem significativamente na interpretação, visualização e nos resultados químicos, são calculados e mostrados graficamente.

## 2.2. Mecânica Molecular

A mecânica molecular [28] é uma aproximação utilizada para calcular as energias de sistemas moleculares utilizando função de energia empírica que tenta descrever as ligações covalentes através de potencial tipo 'mola' entre átomos ligados. Já os átomos não ligados são descritos através de potencial tipo van der Waals e eletrostático. A idéia fundamental da mecânica molecular é de que as ligações têm comprimentos e ângulos naturais e que o sistema molecular tende comumente as contribuições à energia potencial do sistema molecular, que incluem termos ligantes associados ao estiramento das ligações ( $E_{LIG}$ ), as deformações angulares ( $E_{ANG}$ ) e as rotações internas em torno das ligações simples ( $E_{DIE}$ ); e termos não-ligantes, associados às interações de van der Waals ( $E_{VDW}$ ) e eletrostáticas ( $E_{ELE}$ ). A soma de todos esses termos constitui a energia ( $E$ ) do sistema que deve ser avaliada de maneira a fornecer uma estrutura molecular de mínima energia:

$$E = E_{LIG} + E_{ANG} + E_{DIE} + E_{VDW} + E_{ELE} . \quad (2.1)$$

A função energia potencial que descreve as interações entre um conjunto de átomos especificados por seu campo de força varia de acordo com o método de MM escolhido. Cada método possui um campo de força parametrizado

especificamente para determinado tipo de molécula [29] o que implica em diferentes funções potencias analíticas, diferentes formas de representar os átomos e diferentes conjuntos de parâmetros ajustáveis.

O estiramento da ligação é a deformação da ligação em relação ao seu comprimento de equilíbrio  $r_0$ , sendo  $K_r$  a constante de força de estiramento.

$$E_{LIG} = \sum_{lig} k_r (r - r_0)^2 \quad (2.2)$$

A deformação do ângulo é a energia potencial de deformação angular da ligação em relação a um ângulo natural da ligação,  $\theta_0$ , sendo  $K_\theta$  a constante de força de deformação.

$$E_{ANG} = \sum_{\hat{ang}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.3)$$

As rotações internas em torno das ligações simples é o potencial de torção ( $E_{DIE}$ ) está associado ao fato dos ângulos diedrais possuírem uma simetria preferencial e terem um mínimo de energia para conformações do tipo *cis*, *trans*, *gauche*, etc.

$$E_{DIE} = \sum_{DIE} \frac{V_N}{2} [1 + \cos(n\theta - \theta_0)] \quad (2.4)$$

Para  $n=1$  e  $\theta_0=0$ , tem-se a situação onde a energia é mínima para a conformação *trans* e tem uma barreira de rotação  $V_N$  para a maior energia da conformação *cis*.

A Interação de van der Waals é a energia potencial associada aos átomos não ligados:

$$E_{vdw} = \sum_{i,j \in vdw} \left[ \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right], \quad (2.5)$$

onde  $A_{ij}$  e  $B_{ij}$  são parâmetros que controlam a profundidade e a posição do poço de energia potencial para o par de átomos não ligados e podem ser obtidos através de medidas de polarizabilidade atômica ou através de dados

crystalográficos. As interações não ligantes usualmente incluem uma repulsão de troca quando os átomos estão muito próximos e uma atração de longo alcance vinda de forças e dispersão. O primeiro termo que descreve esses dois tipos de interação é chamado atração de van der Waals. A atração de van der Waals é de curto alcance e tende rapidamente a zero quando os átomos não ligantes são afastados. A repulsão ocorre quando a distância entre os átomos torna-se ligeiramente menor que os seus raios de contato. O termo que descreve a interação atrativo-repulsiva deve promover uma transição suave entre esses dois regimes. Este termo é geralmente descrito por um potencial do tipo Lenard-Jones. A interação eletrostática é a energia potencial associada às interações eletrostáticas:

$$E_{ELE} = \sum_{i,j,j \neq i} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}, \quad (2.6)$$

onde  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas pontuais de átomos não ligantes separados por uma distância  $r_{ij}$ , em um meio com constante dielétrica  $\epsilon$ . Esse potencial descreve a interação monopolo-monopolo das cargas atômicas  $q_i$  e  $q_j$  separadas por uma distância  $r_{ij}$ . Outros tipos de interações eletrostáticas como o dipolo-dipolo e íon-dipolo também são empregados em alguns campos de força. A constante dielétrica  $\epsilon$  é usualmente tomada como um valor constante entre 1.0 e 5.0 e em alguns tipos de cálculos ela pode assumir valores que variem com a distância. Em adição aos potenciais descritos anteriormente, frequentemente existem termos cruzados que combinam diferentes interações, como, por exemplo, o estiramento da ligação com a distorção angular. Também alguns campos de força possuem um termo específico para as ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio). Geralmente este termo é dado por um potencial da forma

$$E_H = \sum_{ij \in \text{pont-H}} \frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}} \quad (2.7)$$

Esta função potencial é particularmente importante para moléculas onde as pontes de hidrogênio são fundamentais na estabilização do sistema, como no caso das moléculas de DNA. Todos os parâmetros que aparecem nos componentes do raio-X), e uma vez ajustado assume-se que parâmetros correspondentes e constantes de força possam ser transferidos para moléculas similares. (A otimização de energia constitui, na prática, em determinar as regiões de mínima energia de uma superfície de potencial multidimensional descrita pelas variáveis de 2.1). Isso é feito minimizando a expressão para a energia estérea do sistema molecular.

A maioria das superfícies de energia potencial é extremamente complexa, apresentando vários mínimos locais, e a complexidade aumenta com o aumento do número de graus de liberdade do sistema molecular. Por esse motivo a convergência dos cálculos de otimização de energia não significa necessariamente que um mínimo de energia global foi encontrado. Para a obtenção de uma geometria de mínima energia muitas vezes é necessário se fazer uma análise extensiva das ligações flexíveis presentes na molécula. Isso é feito através de uma busca conformacional onde se varia a conformação molecular enquanto se monitora a energia. Outra técnica que pode ser utilizada para explorar o espaço conformacional de uma molécula é a dinâmica molecular [30, 31]. A característica básica da dinâmica molecular é o cálculo da trajetória da molécula. As forças que atuam sobre os átomos são calculadas através da primeira derivada da energia potencial com respeito às posições atômicas. Aplicando-se as equações de movimento de Newton, estas forças podem ser usadas para calcular como a evolução das posições atômicas com o tempo, o que dá origem a uma trajetória dinâmica que representa uma série de conformações moleculares que evoluem com o tempo.

Com os métodos de MM, podem-se estudar moléculas na fase condensada, macromoléculas, morfologia cristalina e de interfaces orgânicas e inorgânicas e outros sistemas em que as propriedades de interesse não sejam extremamente dependentes dos efeitos quânticos. A grande popularidade dos métodos de MM vem do fato deles poderem ser empregados no estudo de

sistemas moleculares relativamente grandes, ou seja, centenas de átomos com um custo computacional razoável. Além disso, esses métodos permitem a análise da composição das energias do sistema.

#### 2.4. Método semi-empírico

Para calcular o espectro de absorção, utilizou-se a conhecida modelagem molecular teórica chamada método semi-empírico para calcular espectros de absorção para estudar o comprimento de onda deste nanomotor. A geometria otimizada e Z-matriz serviu de entrada para obter o espectro de absorção por *ZINDO/S-CI* (Zerner é Intermediate Neglect of Differential Overlap espectroscopia/Configuration Interaction).

A termodinâmica estuda as relações entre calor, temperatura, trabalho e energia. A termodinâmica tenta descrever matematicamente essas mudanças e prever as condições de equilíbrio do sistema.

A capacidade térmica molar uma quantidade física mensurável que caracteriza a capacidade de um corpo para armazenar calor, devido às mudanças na temperatura. É definido como a taxa de mudança de temperatura. No Sistema Internacional de Unidades, a capacidade de calor é expressa em unidades de Joules por Kelvin. Ela é chamada uma grandeza “extensa” porque é sensível ao tamanho do objeto (por exemplo, uma banheira de água tem uma maior capacidade de calor do que um copo de água). A capacidade térmica molar de um corpo é a razão entre a taxa de variação da energia total de um corpo ou sistema pela variação de temperatura local que o corpo passa entre os dois estados inicial e final.

$$C = \frac{\Delta E_{TOT}}{\Delta T_{IN\ SITU}}, \quad (2.8)$$

A variação de entropia molar ( $\Delta S$ ) que ocorrem quando um sistema fechado muda de um estado inicial bem definido para outro, igualmente bem definido, através de um processo reversível, é definida por:

$$\Delta S = \frac{\Delta E_{TOT}}{T_{IN\ SITU}} \quad (2.9)$$

onde  $T_{IN\ SITU}$  é a temperatura no local. A variação de entropia molar depende somente do estado do sistema. A variação de entropia molar entre os estado inicial e final é sempre a mesma para qualquer processo que faça o sistema sair do estado inicial e chegar ao estado final.

A eficiência é a razão:

$$E_{EFF} = \frac{E_{KIN}}{E_{TOT}} \quad (2.10)$$

Sendo  $E_{KIN}$  a energia útil e  $E_{TOT}$  a energia total do sistema.

A energia mecânica total ( $E_{TOT}$ ) de um sistema é a soma da energia potencial com a energia cinética. Para obtenção da energia total, entende-se esta como uma soma algébrica de todas as energias existentes no sistema. Isto é:

$$E_{TOT} = E_{KIN} + E_{POT} \quad (2.11)$$

A energia cinética ( $E_{KIN}$ ) é calculada por:

$$E_{KIN} = mv^2/2, \quad (2.12)$$

onde  $m$  e  $v$  são a massa e a velocidade do corpo, respectivamente.

Para avaliar a razão da energia cinética e temperatura absoluta no local é muito útil usar a expressão:

$$E_{KIN} = k_P T_{IN\ SITU} \quad (2.13)$$

Esta expressão nos mostra que a razão  $k_P$  tem valor característico de acordo com o sistema estudado ou simulado.  $E_{KIN}$  representa a energia cinética do sistema e  $T_{IN\ SITU}$  é a temperatura local em que o sistema se encontra. A equação (2.23) esclarece que a razão da energia cinética de um sistema pela temperatura

local, em que o sistema apresenta aquela energia, podendo ser uma constante, ou uma função do tempo ou da temperatura dependendo do sistema a ser estudado.

Se não houver dissipação de energia durante o movimento de um determinado sistema de partículas, diz-se que o sistema é ideal. Se há dissipação de energia o sistema é considerado dissipativo ou não ideal. Para esse último caso, a energia dissipada ( $E_{DIS}$ ) pode ser calculada com base na expressão:

$$E_{DIS} = E_{TOT} - E_{KIN} - E_{POT}. \quad (2.14)$$

Para obter as interações de força entre átomos e moléculas, introduz-se a bem conhecida força de van de Waals [32]. O físico holandês Johannes Diderik van der Waals, vencedor do prêmio Nobel de Física de 1910 por seu trabalho sobre a equação de estado de gases e líquido propôs, para gases reais, a equação de estado:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V-b) = RT \quad . \quad (2.15)$$

Note-se que a equação de van der Waals (2.14) mantém a sua validade até mesmo nos estados em que a fase gasosa e a fase líquida estão em equilíbrio [33]. Ele interpretou a constante  $b$  como o volume ocupado pelos átomos: em gases rarefeitos este volume pode ser desprezado. A constante  $a$  estava associada a uma força atrativa entre dois átomos. van der Waals sugeriu, mais tarde, um potencial de interação da forma

$$V(r) = -\frac{A}{r} e^{-Br} \quad , \quad (2.16)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes. Mais tarde ainda Willem Hendrik Keesom obteve o potencial

$$V(r) = -\frac{p_1^2 p_2^2}{3kTr^6} \quad , \quad (2.17)$$

para duas moléculas polares, i.e, com dipolos elétricos permanentes, com dipolos de módulos  $p_1$  e  $p_2$ .

## CAPÍTULO 3

### 3. Dinâmica Molecular Clássica de Nanofios de Au

Neste capítulo, apresentamos a dinâmica molecular clássica dos nanofios de ouro se comportam em função do tempo e como ocorre a sua evolução diante das intensas forças de van der Waals e interação eletrostática, que explica o motivo de suas distorções com velocidades. Aqui é feito um estudo computacional de matrizes de nanofios de cujos elementos são nanofios de Au relaxando em função do tempo.

#### 3.1. Introdução

Os nanofios metálicos são de grande interesse para futuras aplicações em campos como a optoeletrônica e sensores. Alguns estudos estão focados na ruptura de nanofios, utilizando microscópio de tunelamento o estudo das propriedades elétricas de  $GN_S$ , e a espectroscopia a qual tem como potencialidade estudos avançado dos aspectos físicos e básicos de nanoestruturas semicondutores. Apesar da pesquisa nessa área ser recente, nos últimos 20 anos muitos trabalhos teóricos e experimentais têm sido produzidos e para assegurar esse desenvolvimento, usam-se técnicas experimentais com o objetivo de fazer e estudar, teoricamente, nanofios. Com as grandes pesquisas sobre os nanofios de Au, uma nova aplicação direcionada à Ciência e Tecnológica vem sendo desenvolvida de modo que estes, possam futuramente ocupar um importante espaço na estrutura computacional, proporcionando um avanço significativo com a utilização de sensores e chips mais modernos. A metodologia das simulações é a mesma utilizada por Guo et al and Neto, além de usar a software Hyperchem 7.5.

O presente capítulo trata do estudo computacional de matrizes cujos elementos são constituídos por nanofios de Au, distanciados de  $27,78\text{Å}$  e submetidos a uma temperatura inicial de  $300K$ . Ao todo são nove matrizes de ordens  $N \times N$ , sendo  $N=2, 3, \dots, 10$ . Realizam-se cálculos em sistemas matriciais, cujos elementos constituintes são nanofios de Au compostos, individualmente,

com 20 átomos. A temperatura inicial para cada sistema é de  $300K$  e o tempo de simulação de  $20ps$  e com passo de  $0,001ps$ .

A partir desses sistemas, obtem-se informações sobre o comportamento dos nanofios enfatizando valores de grandezas físicas termodinâmicas que apresentam maior eficiência, maior valores de energias cinética, potencial e total, e maior capacidade térmica molar. A simulação foi feita com usando a dinâmica molecular clássica. Estudamos o comportamento dos nanofios, analisando as grandezas físicas mais relevantes. A Figura 3.1 abaixo nos mostra como se apresentavam os nanofios no tempo de  $0ps$  e após os  $20ps$ .

### 3.2. METODOLOGIA

Foi utilizado o *software* Hyperchem 7.5, para cálculos de dinâmica molecular. Esta por sua vez considera os átomos como esferas e as forças de interação entre os mesmos (Forças de van der Waals e interação eletrostática). Inseridas na teoria da mecânica clássica, cálculos das energias e suas derivadas foram encontrados juntamente com a temperatura, capacidade térmica molar, variação molar de entropia, velocidade e eficiência dos sistemas. Posteriormente, os dados obtidos das grandezas acima, foram convertidos em gráficos para que assim, pudessem ser feitas as análises comportamentais das matrizes de nanofios de *Au*. A simulação de cada matriz de ordem  $N \times N$  teve a duração de  $20ps$ , sendo que todas elas foram submetidas às características iniciais idênticas. Os nanofios que compunham os sistemas são compostos de 20 átomos de *Au*, tendo inicialmente, uma estrutura linear para uma temperatura inicial de  $300K$ , no vácuo. As energias envolvidas bem como as temperaturas são as grandezas relevantes para interpretar o que ocorre com os nanofios ou com as partículas de cada sistema.

A simulação computacional realizada com as matrizes cujos elementos são nanofios de *Au* nas ordens de  $N \times N$ , onde  $2 \leq N \leq 10$ , vide Figura (3.1), mostrou que a energia total dessas matrizes é crescente com o número de nanofios, mesmo sob temperatura constante de  $300K$ . No entanto, esse fato foi observado somente nos 10 primeiros ps. Após esse tempo as energias tanto

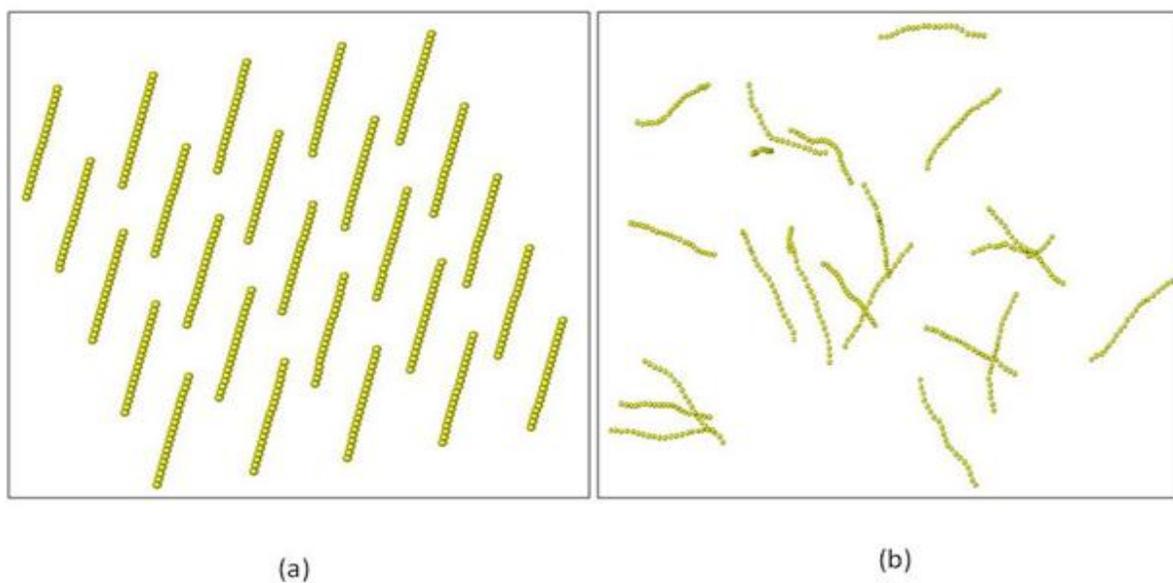
cinéticas (Figura 3.2) e potenciais (Figura 3.3) não crescem na ordem do crescimento dos nanofios. Outro fato relevante nessa análise é que com exceção das matrizes  $4 \times 4$  e  $10 \times 10$ , todos os demais sistemas aumentam suas energias cinéticas e potencial proporcional ao aumento dos nanofios. Todavia as variações abruptas estão nas matrizes  $4 \times 4$  e  $10 \times 10$  as quais não seguem esse comportamento, pois todas as demais matrizes possuem comportamentos de energia praticamente semelhantes e do ponto de vista gráfico, as curvas dessas referidas energias seguem uma mesma forma geométrica do  $E_{KIN}$  e  $E_{POT}$ .

A explicação deste processo está associada às colisões entre nanofios dessas duas matrizes  $10 \times 10$  e  $4 \times 4$  que são os principais responsáveis em aumentar de forma drástica suas energias a partir dos  $10ps$ . As colisões dessas duas matrizes que representam o contato entre os nanofios, devido à intensa força eletrostática presente no momento de cada colisão, faz com que essas energias  $E_{KIN}$  (Figura 3.2) e  $E_{POT}$  (Figura 3.3) aumentem, consideravelmente, superando as demais matrizes que também, sofrem suas colisões de modo a aumentar suas energias. A razão de essas matrizes serem as maiores energia é devido aos intervalos de colisões ocorrerem em intervalos de tempo seqüenciais menores em relação às outras, cujas colisões acontecem em intervalos de até próximos de  $20ps$  (observe as matrizes  $2 \times 2$ ,  $3 \times 3$ ,  $5 \times 5$  e  $8 \times 8$ ).

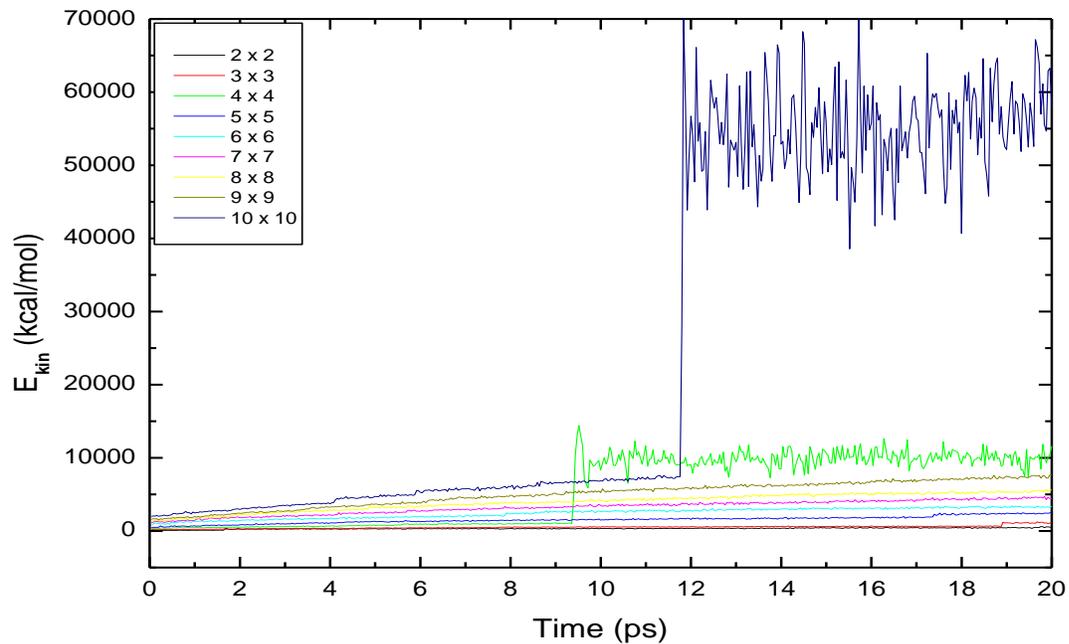
Para essas matrizes, observa-se que os intervalos de colisões ocorrem em intervalo de tempo grande. Portanto, no intervalo de uma colisão a outra os sistemas têm tempo de se organizarem, conservando suas energias, o que não acontece com as matrizes  $10 \times 10$  e  $4 \times 4$ . Na matriz de nanofios  $10 \times 10$  existem duas colisões que acontecem próximos dos  $12ps$ . Como esse sistema possui maior número de nanofios, há um aumento considerável na energia total ( $E_{TOT}$ ) (Figura 3.4), desse sistema. São cinco colisões todos acontecendo entre os tempos de  $4ps$  a  $12ps$  e realizados em intervalos de tempo pequenos. O sistema não tem tempo para organizar sua estrutura molecular e isso faz com que ganhe bastante energia. O mesmo acontece com a matriz  $4 \times 4$  entre os intervalos de tempo de  $2ps$  a  $9ps$ . No intervalo de tempo de  $2ps$  a  $4ps$  ocorrem quatro sucessivos colisões que faz o sistema não ter tempo para a otimização. A quinta e

última colisão realizado pela matriz  $4 \times 4$  próximo de  $9ps$  é o mais relevante porque supera em  $E_{TOT}$  todas as outras matrizes, perdendo apenas para o sistema  $10 \times 10$ . Assim como a quinta colisão da matriz  $4 \times 4$  foi importante para o crescimento da sua energia, também o quinto e último colisão da matriz  $10 \times 10$  foi encontrado, superando de forma significativa as energias de todos outros sistemas matriciais. Esse fenômeno era esperado uma vez que a matriz  $10 \times 10$  possui maior número de nanofios. De acordo com o gráfico da energia total, no quinto salto da matriz  $4 \times 4$  sua energia ultrapassa as energias das outras matrizes, perdendo apenas para a matriz  $10 \times 10$  que atinge a partir dos  $12ps$  uma energia da ordem de  $90000$  kcal/mol, enquanto que o valor da energia da  $4 \times 4$  não ultrapassa  $20000$  kcal/mol a partir dos  $9ps$ . Portanto, as colisões e os intervalos de tempo em que ocorrem são os responsáveis para a explicação dos grandes aumentos de energias observados nas matrizes  $10 \times 10$  e  $4 \times 4$ .

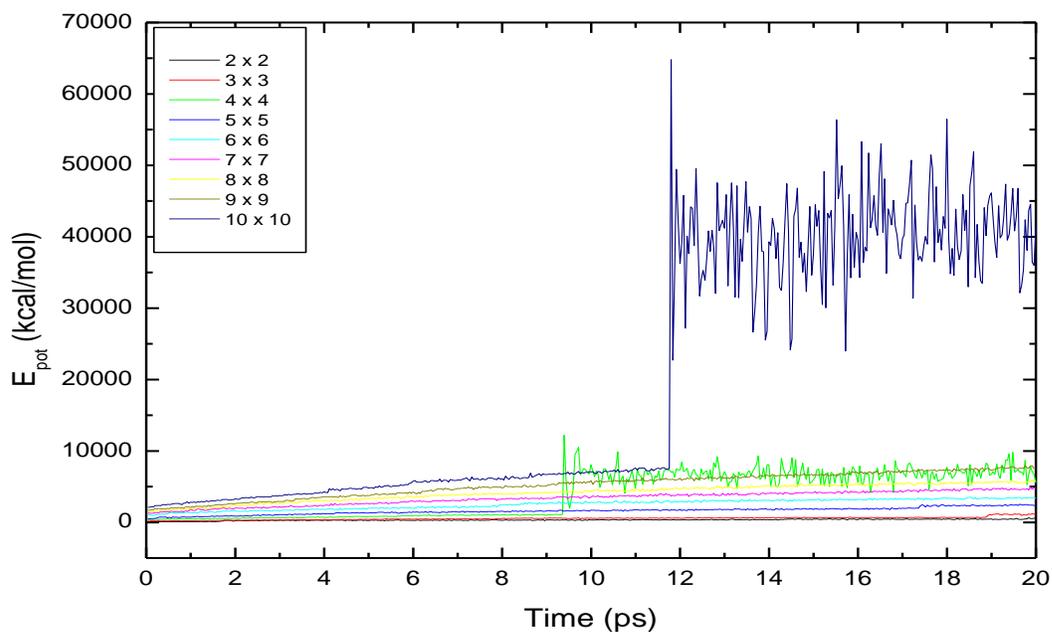
A matriz  $7 \times 7$  também possui saltos ocorridos em intervalos de tempos próximos. Entretanto de acordo com o gráfico das colisões, essas colisões acontecem em tempos menores que  $8ps$ . A partir desse tempo não ocorre mais nenhuma colisão. Neste caso, o sistema tem tempo suficiente para se organizar e não gastar energia. Da mesma forma acontece com a matriz  $6 \times 6$ , a qual tem duas colisões próximos de  $2ps$ , outros dois próximos de  $8ps$  e o último próximo de  $12ps$ . Entre os intervalos de  $2ps$  a  $6ps$  essa matriz tem tempo de se organizar e está pronta para sofrer a última colisão sem desprender grandes energias. Para essas matrizes as energias são as grandezas mais importantes uma vez que dependendo do movimento dos átomos ou moléculas, podem-se associar diversas formas de energias. Em todo o caso a energia total do sistema representa a soma de todas essas energias associados ao movimento dos nanofios, sendo a energia translacional a energia predominante.



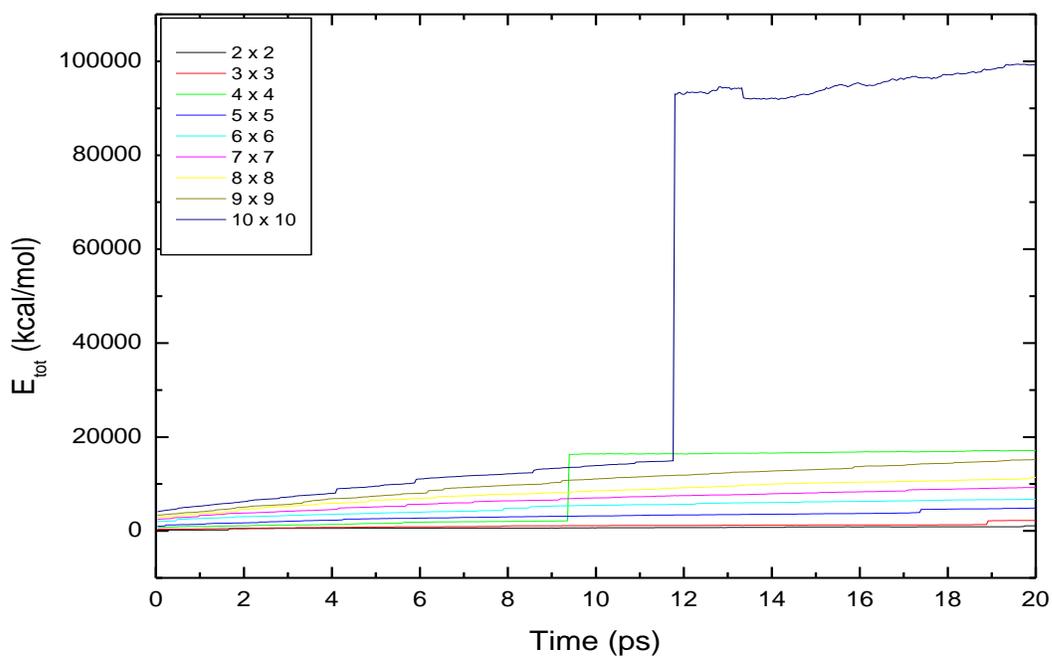
**Figura 3. 1:** Matriz de nanofios 5 x 5 simulado com dinâmica molecular: (a) tempo inicial nulo e (b) depois de 20 ps.



**Figura 3.2:** Energia cinética *versus* tempo. Ocorrem grandes variações de energias nas matrizes 4x4 e 10x10.



**Figura 3.3:** Energia potencial *versus* tempo. Ocorrem grandes variações nas matrizes 4x4 e 10x10.



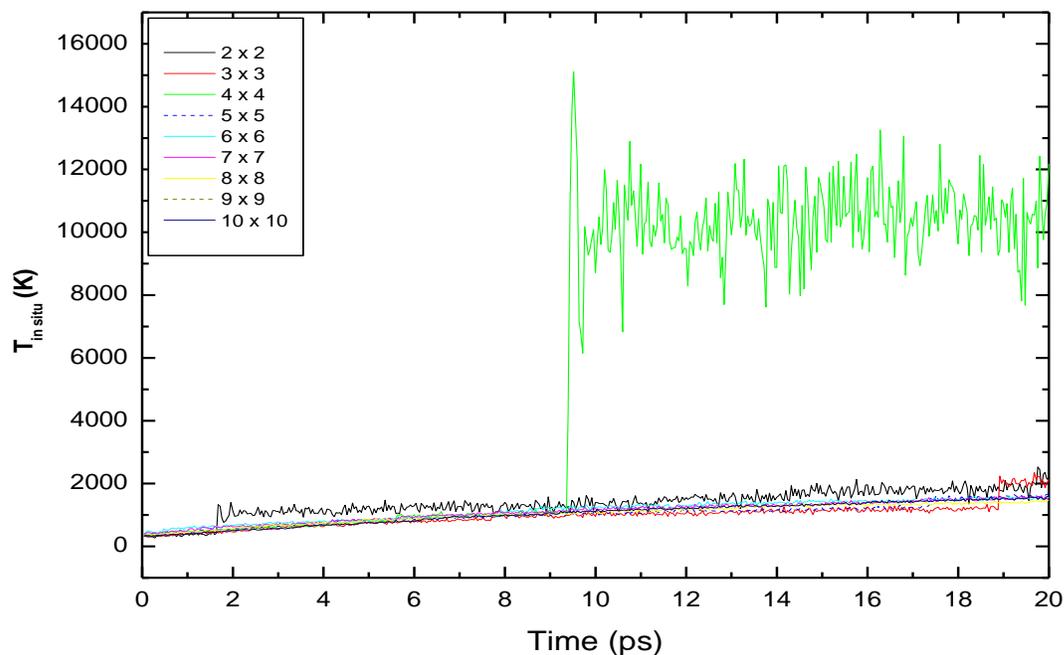
**Figura 3.4:** Energia total *versus* tempo. A matriz 10x10 é aquela que possui maior variação de  $E_{TOT}$  em relação às demais matrizes.

### 3.3. Resultados e Discussões

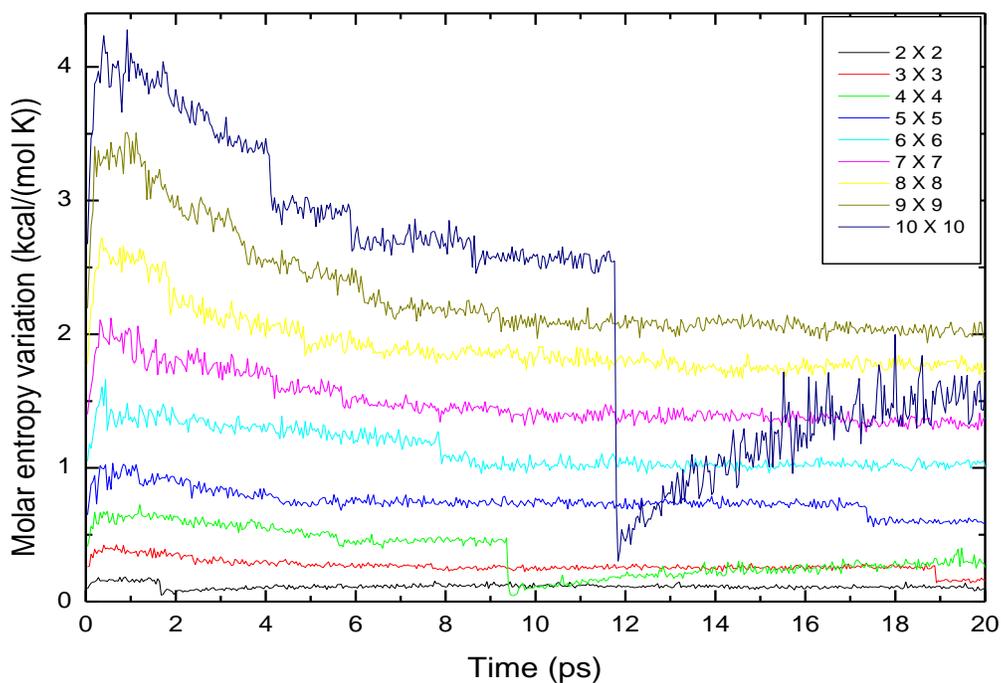
Os resultados da  $E_{TOT}$  e da variação de entropia molar (Figura 3.6) são quedas brusca na entropia próximo dos 10ps acarreta um aumento elevado na variação de energia total dessas matrizes 4x4 e 10x10.

Existe aumento crescente para o  $E_{TOT}$ . No momento da colisões entre fios, nos chamamos de colisões, a temperatura aumenta grandemente e é, justamente, o que ocorre como podemos observar na Figura 3.5 da temperatura *in situ*. O mesmo fenômeno acontece com a matriz 10x10, onde se observa um aumento considerável na temperatura desse sistema, portanto uma queda repentina na variação de entropia molar.

No entanto mesmo após cada colisões a energia total continua a crescer e a variação de entropia molar segue essa proporção direta, como se pode verificar nos gráficos da temperatura e da variação de entropia molar das matrizes 10x10 e 4x4. A variação de entropia molar pode ser avaliada de outro ponto de vista levando em consideração a quantidade de informação do sistema. Ao término de cada colisões, *i.e.*, colisões, a maior parte dos sistemas adquiria temperaturas altas. Devido esse brusco aumento de temperatura as matrizes tiveram durante toda a simulação predominância de declínio na variação de entropia molar, com exceção da 10x10 e da 4x4. Neste caso, deve-se considerar a temperatura como a principal responsável pelo decréscimo da variação de entropia molar.



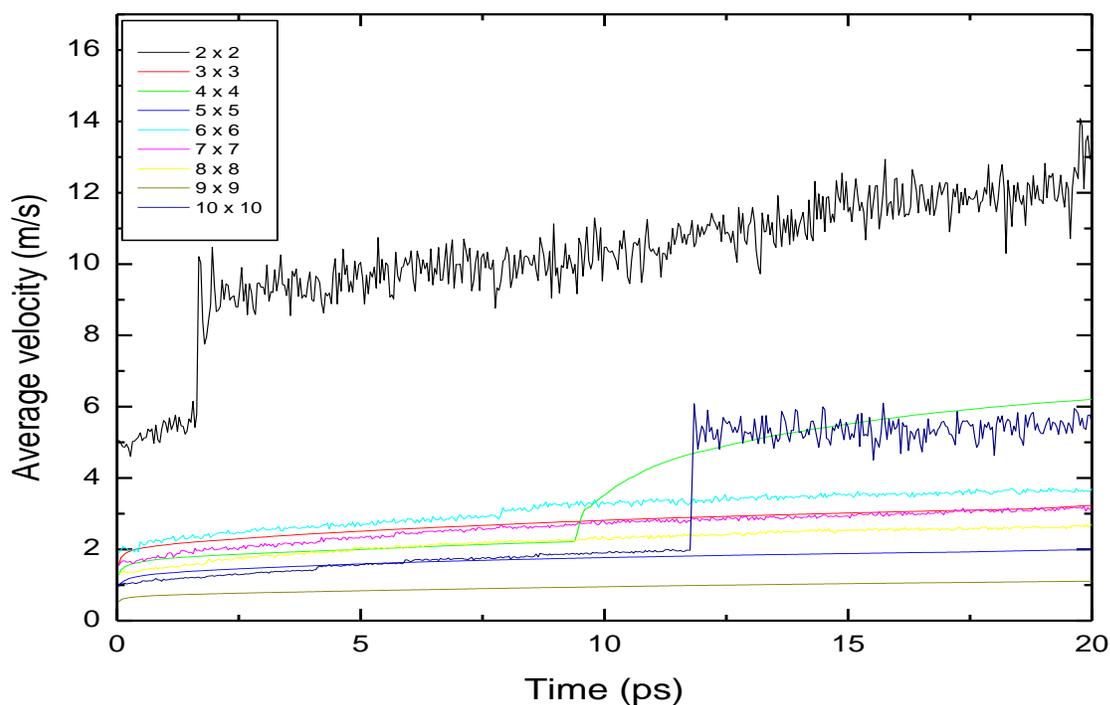
**Figura 3.5:** Temperatura *in situ* versus tempo. A matriz 4x4 é aquela que sofre maior variação de temperatura *in situ*.



**Figura 3.6:** A variação de entropia molar *versus* tempo. A matriz 10x10 é que sofre maior variação de entropia molar. As demais decrescem suas entropias em função do tempo.

À medida que o tempo evolui, verifica-se que os nanofios vão sofrendo distorções e possíveis vibrações ocasionadas por um aumento na energia térmica de cada sistema matricial. Para obtenção dos valores das grandezas como energias e suas derivadas, temperatura, velocidade, eficiência, capacidade térmica molar e variação de entropia molar, usam primeiramente, a massa molecular de um nanofio de Au. Para obtenção da massa deste nanofio, multiplicamos este valor pelos 20 átomos que o compõe, sendo que cada átomo de Au possui uma massa molecular equivalente de  $197u$ . Nesse caso, obtivemos o seguinte valor para a massa de um nanofio de Au de  $6,58 \cdot 10^{-25}$  Kg.

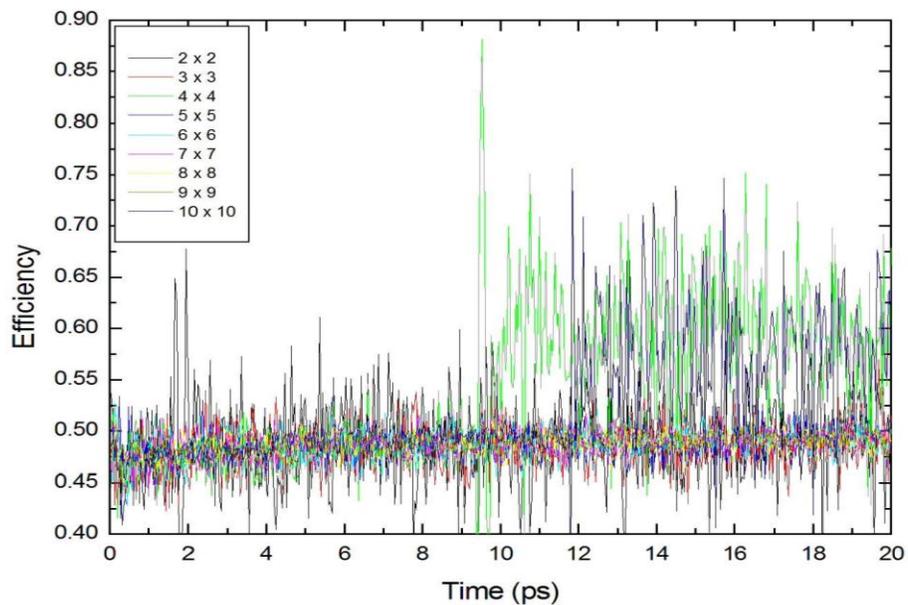
Observando a Figura 3.7, constata-se que as velocidades médias dos nanofios não recebem aumento proporcional aos números desses nanofios a temperatura de  $300K$ . As maiores variações de velocidade média observada são das matrizes  $2 \times 2$ ,  $4 \times 4$  e  $10 \times 10$ .



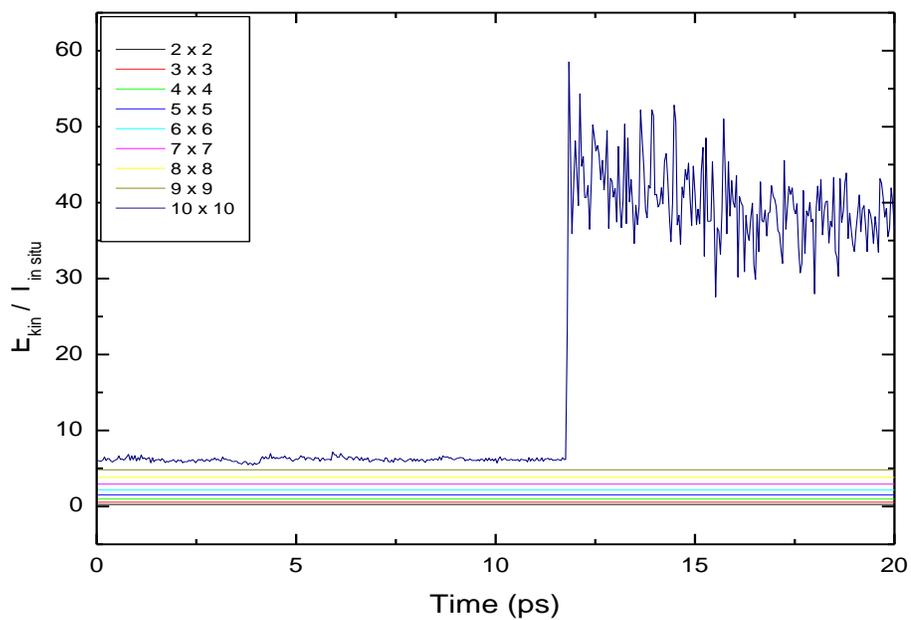
**Figuras 3.7:** Velocidades média *versus* tempo de um sistema matricial  $N \times N$  constituído de nanofios de Au.

A Figura 3.8 mostra que as matrizes  $4 \times 4$  e  $10 \times 10$  se apresentam como a mais eficiente em ordem crescente devido aos grandes valores de energias cinéticas. A razão para a explicação de ser o sistema matricial  $10 \times 10$  o segundo mais eficiente, reside no fato desse sistema conter maior número de átomos. No entanto, o sistema matricial de  $4 \times 4$  é o sistema de maior eficiência. Logo, o número de átomos não é o principal responsável pelo aumento de eficiência do sistema. Os átomos dos nanofios das matrizes  $4 \times 4$  e  $10 \times 10$  possuem maior eficiência. O restante das matrizes se concentra suas eficiências nos intervalos de 45% a 50% pelo fato de concentrar suas energias cinéticas entre os valores de 10 KJ/mol. O que não acontece com as matrizes  $4 \times 4$  e  $10 \times 10$  a partir dos 10ps. Outro fato que conduz que a matriz  $10 \times 10$  não é a mais eficiente, apesar de ter maior número de nanofios, é porque apresenta maior energia total em relação às outras matrizes. Como a eficiência é inversamente proporcional a energia total, equação (2.20), esse fato esclarece a razão pela qual a  $10 \times 10$  não é a mais eficiente. De modo análogo, podemos explicar porque a matriz  $4 \times 4$  é a mais eficiente.

Aplicando a razão dessas energias para obtenção de suas eficiências, o valor da eficiência da matriz  $4 \times 4$  é relativamente maior em relação à eficiência da matriz  $10 \times 10$ . Do ponto de vista da física, a eficiência pode ser interpretada, para um sistema, como sendo aquele que ao receber uma quantidade total de energia uma parte é usada como forma útil para a alimentação do sistema e a outra parcela é dissipada na forma de efeito Joule. O quociente entre a energia útil e a energia total é definido como a eficiência do referido sistema. Esse sistema pode ser interpretado como uma máquina térmica. Em relação à razão  $E_{KIN}/T_{IN\ SITU}$  (Figura 3.9) entre a energia cinética do sistema e a temperatura naquele instante em que o sistema apresenta o tal valor de energia cinética, deve sempre ser considerado como uma constante em qualquer instante em que o sistema se encontra. Esse resultado pode ser visto no gráfico da razão, tendo como única exceção o sistema matricial  $10 \times 10$ .



**Figura 3.8:** Eficiência *versus* tempo. Os maiores valores de eficiência ocorrem para as matrizes 4x4 e 10x10.

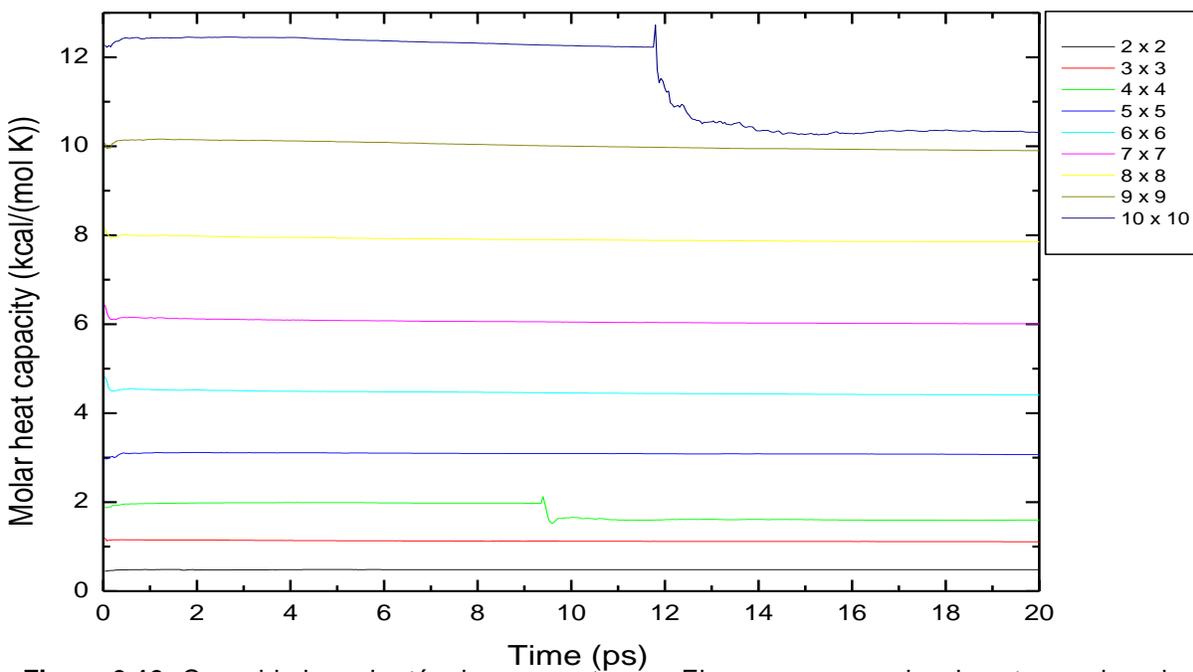


**Figura 3.9:** Razão energia cinética e temperatura *in situ versus* tempo.

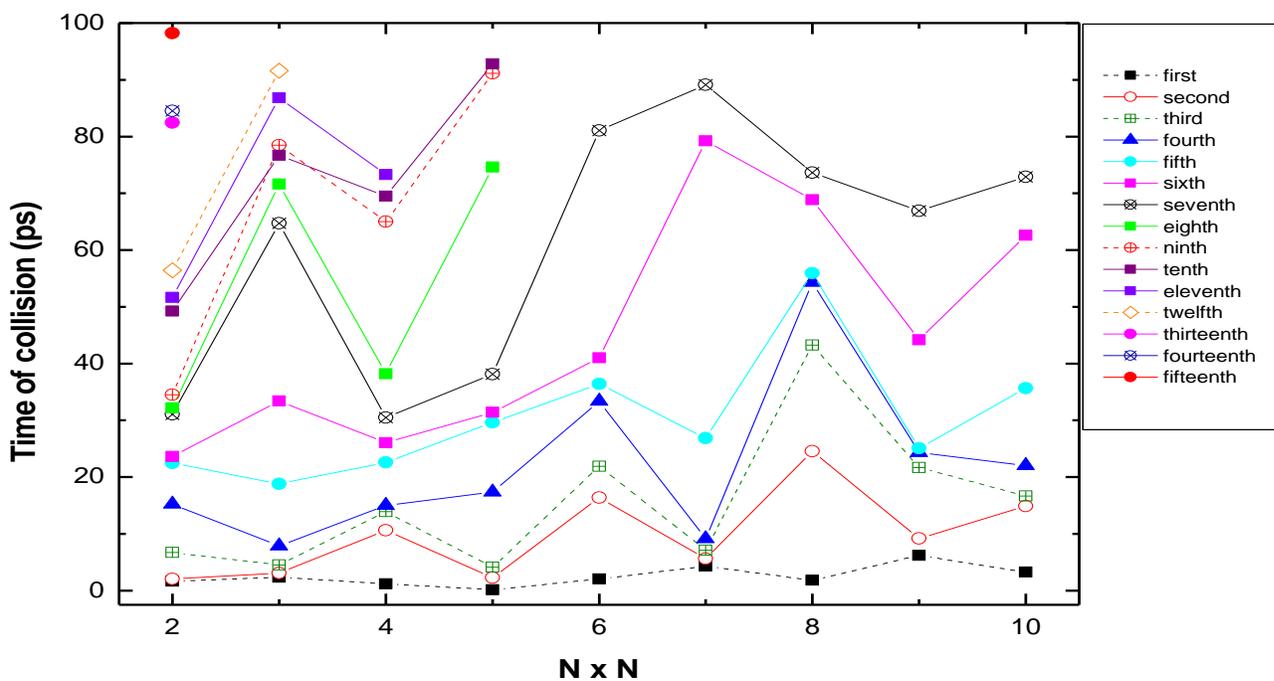
A Figura 3.10 apresenta capacidade térmica molar de cada matriz e constata-se com que essa grandeza é proporcional à energia total de cada referido sistema, como podemos observar nas figuras da energia total e da capacidade térmica molar. No entanto, a capacidade térmica permanece constante para a maioria dos sistemas, com exceção dos sistemas  $10 \times 10$  e  $4 \times 4$ , onde ocorre no caso da matriz  $4 \times 4$  uma queda no seu valor próxima dos 10ps. Na matriz  $10 \times 10$  essa queda é maior e acontecem próximos dos 12,5ps. A razão para explicar essa não constância para esses dois sistemas não pode está baseado no aumento da energia total. Se há aumento de energia no sistema, não pode haver diminuição no valor da capacidade térmica molar, pois isso nos conduziria a uma contradição de acordo com a definição da capacidade térmica molar.

A capacidade térmica molar sofreu um decréscimo próximo dos 10ps. Após esse tempo o sistema caminha de modo a não sofrer praticamente variação nessa grandeza, porém com um valor menor por causa da pouca variação na energia total dessa matriz a partir dos 10ps. Esta mesma análise pode ser verificada para o sistema  $10 \times 10$ . Para os tempos de colisões, os sistemas matriciais  $10 \times 10$  e  $4 \times 4$  elevaram de forma drástica os valores de suas energias tanto cinética, potencial e total o que deu como conseqüência, variações acentuadas na capacidade térmica, na variação de entropia molar.

Outro fato que explica essas diferenças nos valores das grandezas em relação às outras matrizes é devido os tempos de colisões (Figura 3.11) dos sistemas  $10 \times 10$  e  $4 \times 4$  acontecerem em intervalos de tempos próximos, dando como resultado elevado valores de energias, como pode ser observado nos gráficos das energias para os referidos sistemas. Para cada matriz estudada foi avaliado o tempo de colisões em função do número de nanofios ou de acordo com a ordem da matriz. Um fato interessante está associado aos tempos de colisões daquelas matrizes. As matrizes  $10 \times 10$  e  $4 \times 4$  apresentaram números de colisões próximos de 80ps. Para as demais matrizes os tempos foram maiores. Este fato esclarece o comportamento diferente desses dois sistemas em relação aos demais.



**Figura 3.10:** Capacidade molar térmica *versus* tempo. Ela cresce proporcionalmente a ordem das matrizes de nanofios.



**Figura 3.11:** Tempo de colisões *versus* número de matrizes. As matrizes 4x4 e 10x10 sofrem tempo de colisões em intervalos de tempos menores.

Foi observado nas simulações um aumento oscilatório da energia total com o tempo, porém, significativo da energia total dos sistemas estudados. As análises das energias cinéticas e potenciais, mostraram que todos os nanofios de *Au* oscilam, vibram e transladam atingindo estágios finais não paralelos. As elevadas temperaturas e as variações de energias ocorridos nos sistemas dão explicações a respeito da variação de entropia molar de cada sistema, mostrando que para sua análise, devem-se levar em conta, simultaneamente, as grandezas energia total e temperatura do sistema no momento das colisões.

O comportamento dos nanofios expressou-se significativamente no da temperatura *in situ*, pois a mesma obteve um crescimento aproximadamente constante em todos os sistemas, com exceção da matriz 4x4, a qual variou de forma considerável próximos dos 10ps. Foi feito um estudo sobre o comportamento dos gráficos das energias, verificando os “saltos” que ocorreram durante as simulações. Percebe-se um número de aproximadamente cinco “saltos” de energia em cada matriz. Os “saltos” são claros indícios de que os nanofios estavam vibrando e se deslocando aos poucos no vácuo até o momento em que aconteceram colisões com outros fios entre os elementos do sistema.

De fato, a desorganização dos sistemas estudados ficou explícita ao fim dos 20ps. Assim, foi observado através da variação da entropia molar, que depois de ocorrer um intenso espalhamento dos nanofios, estes, reduziram a capacidade de desordem. A diminuição da variação de entropia molar, em todas as matrizes, pode ser explicada, também, pela interação entre os nanofios, pois quando estes se aproximam, aumenta a intensidade da força repulsiva entre eles, e os nanofios de *Au* começam a se distanciarem uns dos outros, fazendo com que as informações entre eles tenham uma queda. Isto é, quando a entropia diminui, tem-se uma maior informação a respeito do sistema (trocas de interações das grandezas físicas quando os nanofios estão próximos corresponde a uma maior informação e, portanto, baixa variação de entropia molar; menor informação corresponde maior valor na entropia e conseqüentemente, menor interação entre as grandezas).

Como conclusão parcial deste capítulo, foram verificados que o aumento da energia cinética, potencial e total é crescente com o tempo tendo apenas exceção nos sistemas matriciais  $4 \times 4$  e  $10 \times 10$ , onde ocorre uma discrepância nas proximidades dos 10ps. Isto é, o crescimento das energias não segue uma proporção direta com os aumentos de nanofios. A temperatura *in situ* de todos os sistemas foi crescente no decorrer da simulação, acompanhando assim, o comportamento das energias das matrizes. A variação de entropia molar por sua vez seguiu um decréscimo, mostrando que as matrizes tendem a se desorganizarem menos com o passar do tempo. Estes resultados se mostraram muito bem relacionados com a variação de capacidade térmica molar dos sistemas, já que nesta grandeza, também ocorreram decréscimos de intensidades, apesar de estes terem sido pequenos. No entanto, observa-se na variação de entropia molar nas matrizes  $4 \times 4$  e  $10 \times 10$  um abrupto decréscimo seguido de um aumento devido as colisões ocorridos com aumentos de temperatura e energia nessas matrizes.

As velocidades obtidas nessa pesquisa se adequaram perfeitamente ao esperado.

## CAPÍTULO 4

### 4. Dinâmica Molecular Clássica de Dendrímeros

Recentemente uma nova classe estrutural de macromoléculas tem atraído à atenção da comunidade científica, os dendrímeros. Estes polímeros são caracterizados por estruturas quase esféricas, tamanhos nanométricos, grande número de subgrupos funcionais reativos e cavidades que conferem ao polímero elevada área superficial. Esta combinação única de propriedades torna os dendrímeros os sistemas perfeitos para aplicações em diferentes áreas da química e medicina. Neste capítulo foi simulado a dinâmica molecular clássica de dendrímeros PAMAM com nanotubo de carbono.

#### 4.1 Introdução

O termo dendrímero deriva do grego, *dendron* = árvore e *mero* = parte, que descreve bem o que representam estas moléculas. Tais dendrímeros crescem a partir de um núcleo (designado geração 0) e cada conjunto de unidades monoméricas adicionadas é designado por geração. Esta adição torna cada geração mais ramificada que a anterior até se obter uma estrutura globular e densa que não pode crescer mais devido a efeitos estéricos entre os diferentes ramos Figura 4.1. Na química sintética os dendrímeros são considerados “intermediários” entre moléculas comuns ou convencionais e a tradicional química de polímeros. A “química dendrímica” (cascatas, arborois e dendrímeros) está expandindo esses limites sintéticos. Os dendrímeros são altamente ramificados. Essas macromoléculas tridimensionais possuem pontos de ramificação em cada unidade monomérica capaz de conduzir a estruturas com números de geração bem definidos e grupos funcionais terminais. Os dendrímeros são preparados através de uma rota de síntese tridimensional repetitiva. Como resultado desse procedimento controlado, os dendrímeros têm sido comparados a polímeros esféricos monodispersos. Os polímeros com estrutura dendrímica diferem dos polímeros clássicos em quatro áreas distintas: (i) simetria; (ii) grau de ramificação;

(iii) funcionalização terminal e (iv) monodisperso. As sínteses dendriméricas envolvem um núcleo a partir do qual gerações ramificadas se estendem concentricamente. Esta ramificação se dá através de uma progressão geométrica bem definida.

Os grupos terminais na síntese dendrítica são usados no próximo estágio do crescimento molecular e, para cada nova geração que é formada, o número de grupos terminais irá, pelo menos, dobrar. Através de um planejamento sintético cuidadoso, a natureza e o número de grupos terminais podem ser controlados precisamente. Esta característica é importante na arquitetura do dendrímero, já que muitas aplicações potenciais podem e utilizam esta propriedade.

A formação de camadas interiores se dá pelo acréscimo dessas unidades repetitivas. A arquitetura dendrimérica é composta de três importantes elementos. Primeiramente, existe um núcleo central que, no caso mais simples, determina a extensão inicial, a orientação e a ramificação, pois a funcionalidade do núcleo é que vai determinar o número de ramos de cada geração. Com o crescimento para fora do núcleo, unidades repetitivas são adicionadas sucessivamente. A formação de camadas interiores acontece pela adição dessas unidades repetitivas. No primeiro estágio, a adição de uma unidade de repetição ao núcleo central, produz a primeira camada interior, ou geração, neste caso G1. O ciclo sucessivo de reações cria gerações maiores de dendrímero. No final do ciclo, uma nova camada externa é formada, que contém os grupos funcionais terminais.

Os dendrímeros têm sido caracterizados por estruturas quase esféricas, com tamanhos nanométricos e com grande número de subgrupos funcionais e reativos, tendo ainda, espaços interiores protegidos. Devido a essas propriedades peculiares, essas moléculas são de interesses para estudos e posteriores aplicações em diferentes áreas da Química, Física e Medicina, assim sendo o grande interesse nos estudos de dendrímeros nas últimas décadas levou os dendrímeros a se tornar uma das importantes áreas, devido às propriedades que essas macromoléculas possuem. A ciência pode considerar dendrímero

monodispositivos macromoleculares, possuidores de propriedades únicas devido à sua forma globular e por apresentar em sua estrutura presença de cavidades internas. Devido essas características peculiares, do ponto de vista científico, os dendrímeros têm sido amplamente estudados e aplicados.

Uma grande variedade já foi sintetizada com mudança em sua molécula núcleo, nas suas ramificações e nos grupos finais, sendo que atualmente, os dendrímeros mais representativos são os tão conhecidos poli(amidoaminas) (*PAMAM*). O processo de polimerização clássica, que resulta em polímeros lineares é geralmente de natureza aleatória e produz moléculas de diferentes tamanhos, enquanto o tamanho e massa molecular de dendrímeros podem ser controlados durante a sua síntese, especificamente. Neste capítulo, utilizamos o software Hyperchem 7.5 para fazer simulação com *PAMAM* das gerações 1G a 5G.

Cada dendrímero é deixado para relaxar fora de um rígido nanotubo de carbono (CN). Este CN tem a forma zigzague e contém 690 átomos de carbono. Há um intervalo de tempo de 0,4 ns de simulação para todos os outros a fim de entender o comportamento do sistema. Quanto à utilidade do *PAMAM* com suas respectivas gerações na presença de um nanotubo de carbono, reside no fato desse sistema funcionar como um nanomotor, recebendo energia luminosa e transformando essa energia recebida, na forma de energia cinética ou energia de movimento. Devido a essa troca de energia o sistema se comporta como um oscilador harmônico fracamente amortecido, como será discutido mais adiante.

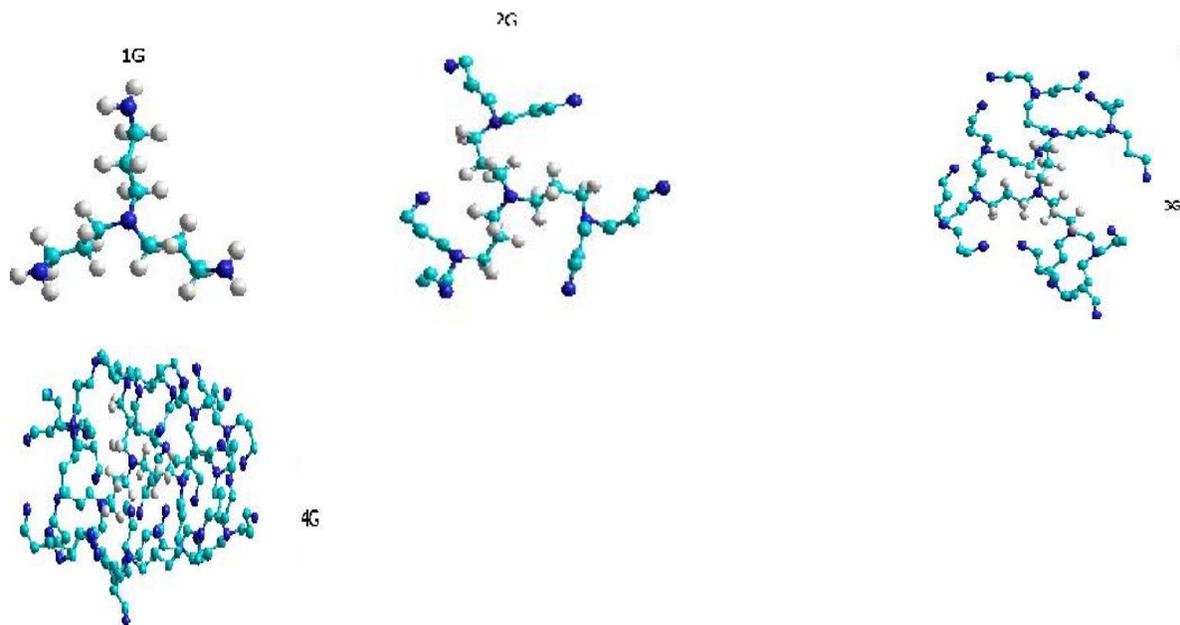
## 4.2. METODOLOGIA

Foi utilizado para realizar as simulações de dinâmica molecular (*DM*), o programa de simulação Hyperchem 7.5. Os cálculos *DM* nos deram a energia e seus derivados, juntamente com a temperatura, capacidade calorífica molar, a variação de entropia molar, a velocidade e eficiência, através da avaliação de qual *PAMAM* é mais relevante para as simulações obtidas. Cada intervalo de simulação (*step*) foi de 0,0001ps e de duração de 300 ps. Cada dendrímero foi submetido as mesmas geometria de posições inicial posicionado externamente ao nanotubo e à temperatura constante de 300K no vácuo. O *CN* tem as extremidades abertas e cada geração de dendrímero funciona como um nanomotor.

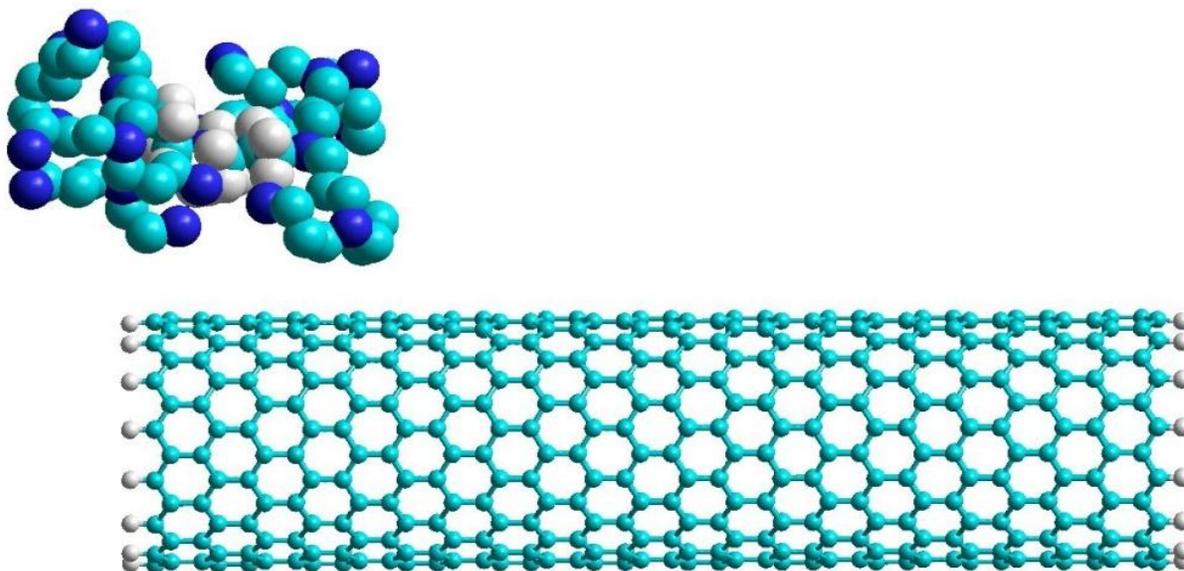
Cada um com sua respectiva geração sendo submetido a características iniciais semelhantes e posicionado externamente em relação ao nanotubo e em temperatura constante de 300K e no vácuo. A princípio foi feita a otimização de geometria de todos os *PAMAM* e *CN*, de uma forma individual usando o algoritmo Polack-Ribiere (gradiente conjugado). Foi utilizada a condição de encerramento do RMS gradiente de 0,1 kcal/(mol Å). A energia otimização de geometria foi 267,62 kcal/mol com gradiente de 0,094 kcal/(mol Å). O *CN* energia otimização de geometria foi 171,45 kcal/mol e do gradiente foi igual a 0,097 kcal (um mol). Feito essas considerações coloca-se o *PAMAM* para relaxar fora do *CN*. A distância entre *PAMAM* e o centro de massa é de 8,5Å em relação ao nanotubo de carbono.

Observa-se, também, que a posição assimétrica inicial dos resultados do *PAMAM* gera uma força de van der Waals resultante no *PAMAM*. As propriedades termodinâmicas destes dispositivos foram realizadas, tais como, calor específico molar e variação de entropia. Também, foi calculada a dissipação de calor do *PAMAM* + *NC* (Figura 4.2). Para calcular o espectro de absorção, utilizou-se a conhecida método semi-empírico explicada no Capítulo 2, para calcular espectros de absorção para estudar o comprimento de onda de cada elemento separado deste nanomotor. O diâmetro dos *PAMAMs* alterados para

cada geração (10 Å para 1G de 30 Å de 5G), o *CN* com diâmetro e comprimento igual a 11,61 e 40 Å, respectivamente. A energia potencial *NC* é gerada pelo trabalho mecânico, devido à força de van der Waals entre dendrímeros e *CN*. No início, este sistema poderia receber energia de um campo elétrico externo e transformá-la em trabalho e calor no motor molecular. A simulação foi realizada no vácuo para tempo de execução de 0,4 ns e tamanho do passo igual a 0,1 fs e a temperatura ambiente com a mesma metodologia Guo et al. utilizando o software Hyperchem 7,5 para fazer as simulações.



**Figura 4.1:** Crescimento em gerações num dendrimero *PAMAM*. Gerações 1, 2, 3 e 4 da esquerda para a direita.



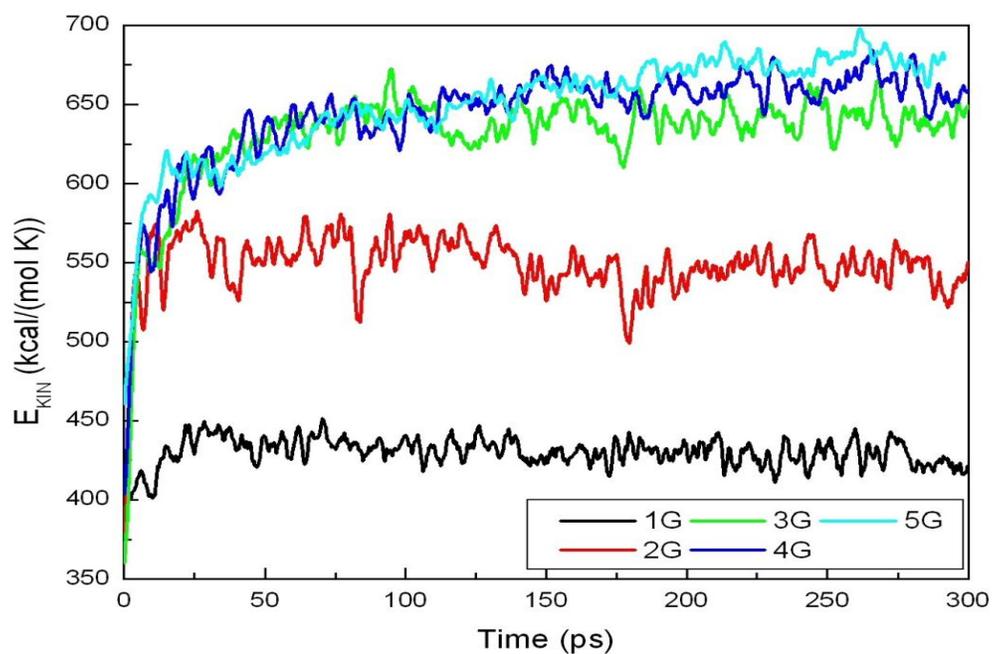
**Figura 4.2:** Nanotubo de *NC* e um *PAMAM* quinta geração (5G). O *NC* apresenta 690 átomos e o *PAMAM* é colocado, externamente. Esse sistema funciona como um nanomotor.

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

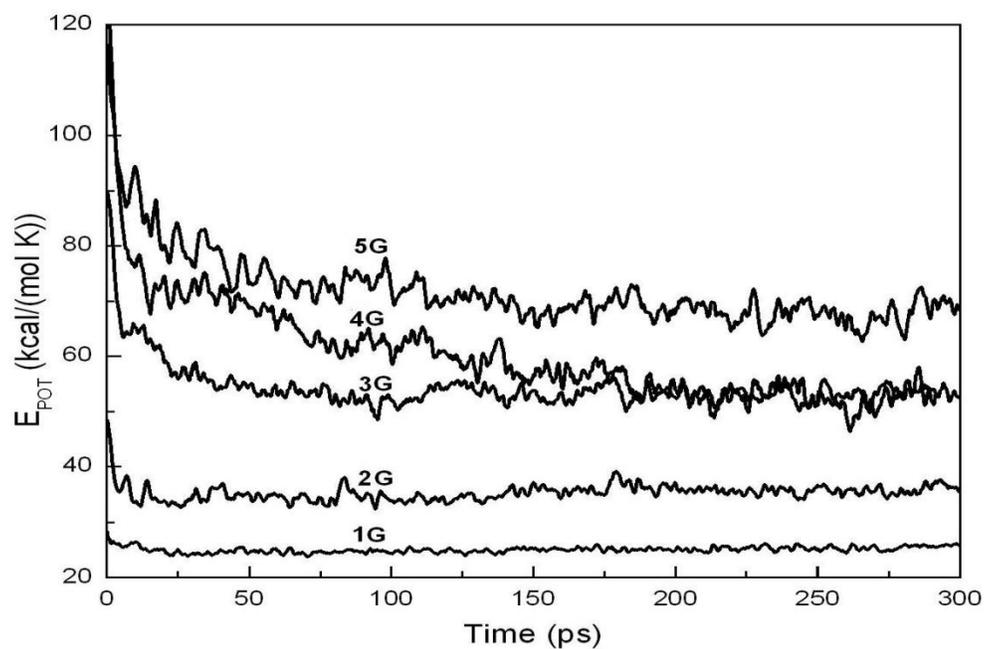
À medida que a geração do dendrímero aumenta de 1G a 5G a energia potencial entre o dendrímero e o nanotubo se torna crescente. Esse fato evidencia que durante a simulação o dendrímero vai interagindo com o nanotubo, tronando a força eletrostática cada vez mais intensa. Esse resultado confirma uma das principais características do dendrímero que está associado a sua reatividade. Outro fato relevante é que o sistema dendrímero e nanotubo constitui um sistema bastante eficiente, independente do número de geração de cada dendrímero, como se pode observar no gráfico da eficiência (Figura 4.9). Como a temperatura do sistema foi considerada constante e o sistema se encontra no vácuo, é de se esperar que haja pouca perda por efeito joule durante toda a simulação. De acordo com gráfico da Figura 4.9 para o caso do *PAMAM* 5G, a perda por efeito joule é de cerca de 10% e para 1G, tem-se uma perda de 5%. Portanto, esses sistemas considerados como nanomotor apresentam altas eficiências. Outro fato importante a destacar é que esses sistemas não apresentam presença de corrente elétrica devido ao movimento aleatório dos átomos de Au que compõem os nanofios, à medida que o tempo passa. Como a corrente elétrica corresponde a um movimento ordenado de elétrons, a média do valor na corrente é considerada nula. Com o aumento das gerações de dendrímeros a energia potencial entre o *PAMAM* e o *CN* se torna cada vez maior. Isto mostra que durante a simulação o dendrímero está interagindo com o nanotubo, variando a força eletrostática para valores mais intensos.

A energia potencial (Figura 4.4) é decrescente com o tempo e aumenta com o número de gerações até as cinco primeiras. Isso acontece devido o aumento do número de átomo de uma geração a outra. Os dendrímeros 3G e 4G apresentam o mesmo valor de energia potencial após cerca de 200 ps. Existe uma concorrência entre os dendrímeros de gerações 3G, 4G e 5G com o valor de energia cinética de cerca de 650 kcal/(mol K), até 180 ps. O dendrímero de geração 2G possui uma energia na média de 550 kcal/(mol K). A energia cinética

(Figura 4.3) de menor valor é do *PAMAM 1G* com 420 kcal/(mol K) a 300K. As gerações *4G* e *5G* do *PAMAM* possuem maiores valores energéticos devido ao aumento do número de quantidade de átomos. As outras duas gerações *2G* e *3G* assumem em segunda ordem de crescimento energético. O menor valor do  $E_{TOT}$  (Figura 4.5) é verificado para o *PAMAM 1G* por ser o que possui menor número atômico.

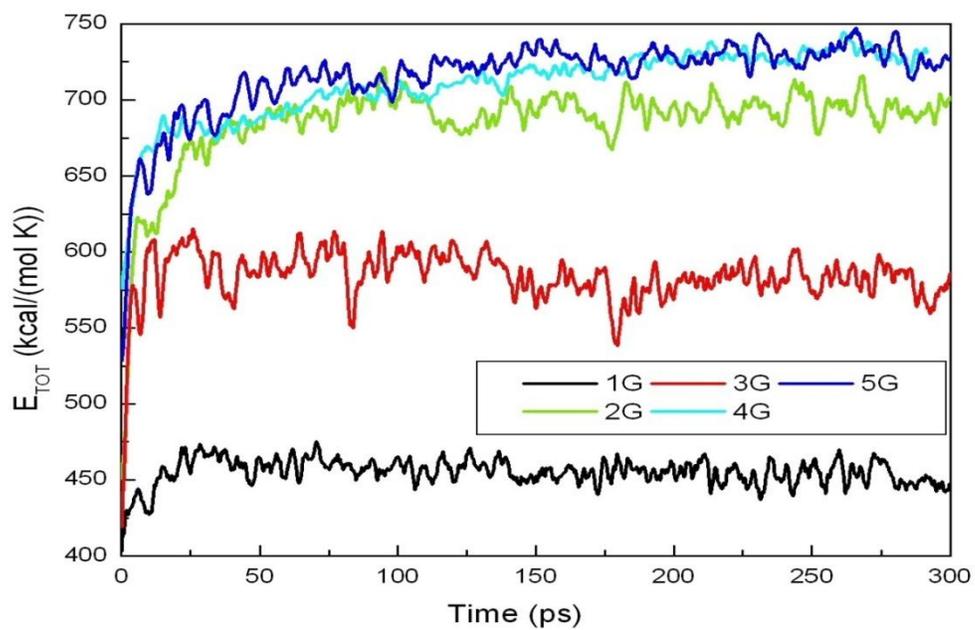


**Figura 4.3:** Energia cinética *versus* tempo. De acordo com esse gráfico os valores do  $E_{KIN}$  são concorrentes para os PAMAM 3G, 4G e 5G.

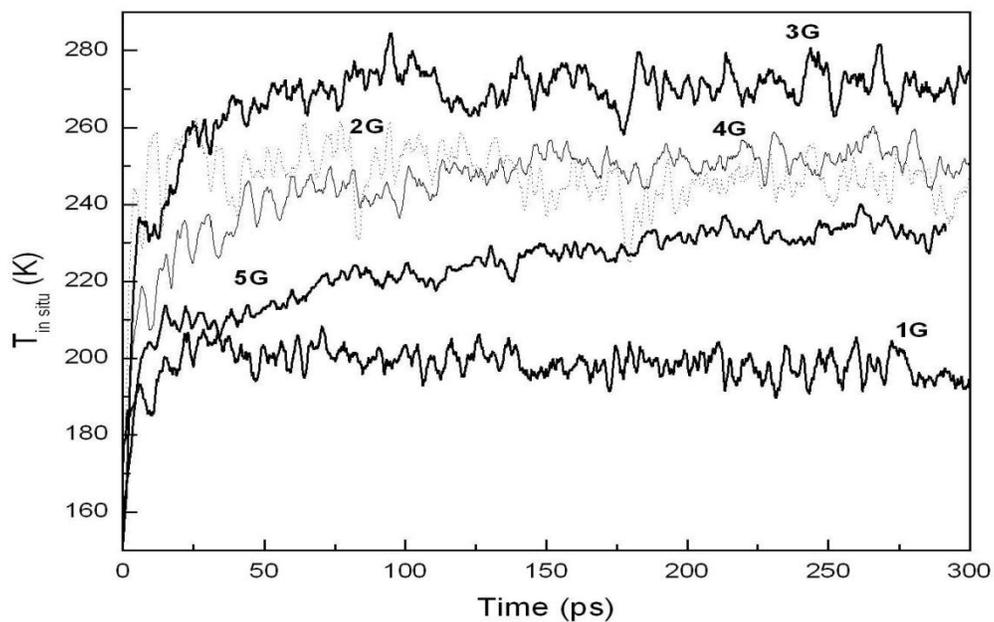


**Figura 4.4:** Energia potencial *versus* tempo. As energias  $E_{POT}$  são crescentes com o número de geração do PAMAM.

O maior valor de temperatura *in situ* (Figura 4.6) para o PAMAM é 3G. No início, próximo do 0ps 2G apresenta o mais alto valor de temperatura. 4G, depois de 140 ps tornou-se maior que 2G. 1G representa o PAMAM de menor temperatura em relação às outras gerações e o 5G é o segundo de menor temperatura *in situ*. Esse fato significa que a estrutura do 5G é mais estável, apesar de sua grande dimensão. Quanto à variação de entropia o PAMAM 5G possui maior valor, com 1,3 kcal/(mol K), aproximadamente. Em seguida vem 4G (1,17 kcal/(mol K), aproximadamente). Os valores de 1G, 2G e 3G são quase os mesmos após 30 ps. Os altos valores entrópicos para 4G e 5G acontecem devidos os números de átomos serem maiores. Também significam que 5G e 4G são mais estáveis, devido ao alto nível de desordem e de troca de informações em seus sistemas. Por outro lado, 3G é mais estável que 4G e 5G assim como 1G e 2G.



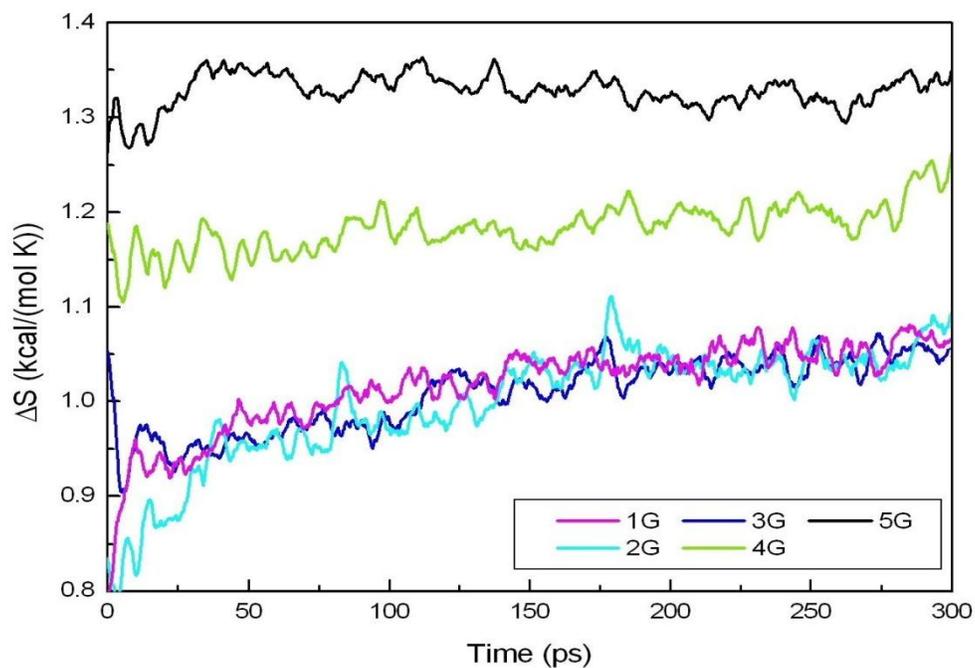
**Figura 4.5:** Energia total  $E_{TOT}$  versus tempo. Nas curvas assintóticas as energias são crescentes com o número de geração do PAMAM.



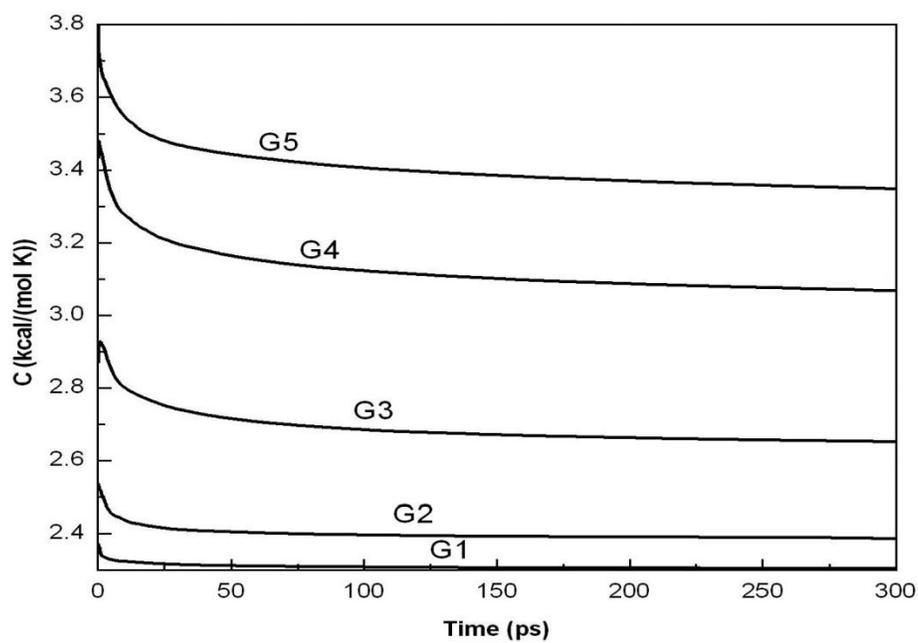
**Figura 4.6:** Temperatura *in situ* versus tempo.

O valor inicial da capacidade térmica molar (Figura 4.8) depende da geração de cada dendrímero. Para cada geração de dendrímero a capacidade térmica no início da simulação começou com um valor alto, mas com o passar do tempo esse valor foi diminuindo e tendendo para um valor constante. Constata-se que todos os dendrímeros com suas respectivas gerações obtiveram seu maior valor de capacidade térmica no instante inicial. A explicação para esse caso está associada à variação de energia total e também à variação de temperatura *in situ*. Pois a variação de energia total é positiva e crescente com o número de geração enquanto que a temperatura não segue esse comportamento. Para 300ps, a capacidade térmica molar de maior valor é 3,4 kcal / (mol K) para 5G; 3,1 kcal / (mol K) para 4G; 2,65 kcal / (mol K) para 3G; 2,4 kcal / (mol K) para 2G; e 2,3 kcal / (mol K) para 1G. Ela diminui com o tempo para o valor assintótico.

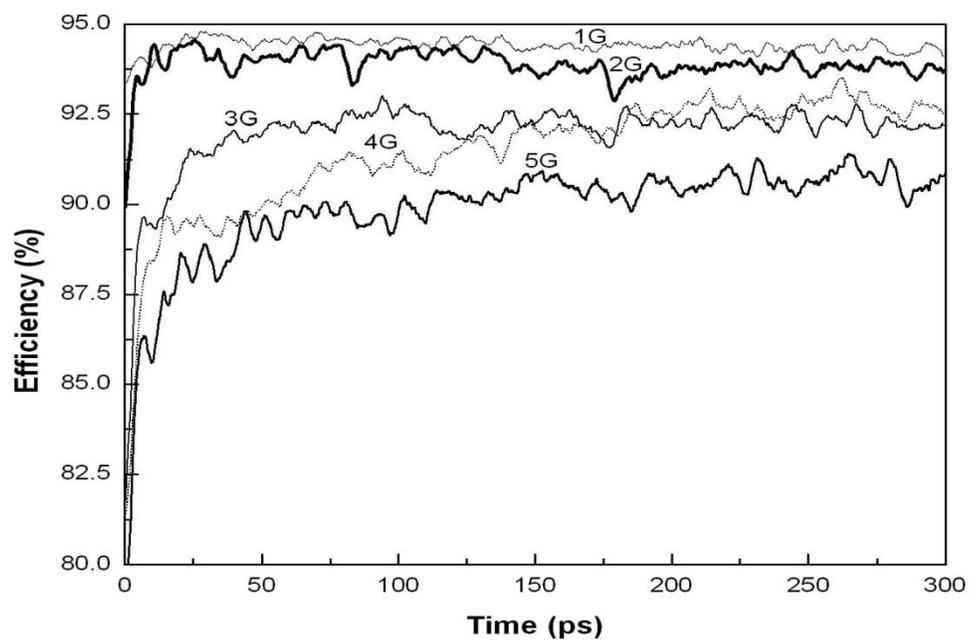
A capacidade térmica molar aumenta de valor com o número de gerações do *PAMAM*. O que acontece devido à presença de maior número de átomos. O aumento na vibração e oscilação das gerações do *PAMAM*, a eficiência aumenta com o tempo para o valor assintótico para a ordem inversa do número de geração. O valor no aumento de eficiência com a diminuição do número de gerações é devido ao fato de o *PAMAM* aumentar a sua força atrativa com o aumento do número de átomos. A eficiência de maior valor é 94,5% para 1G, seguido por 94% de 2G. A eficiência 3G é maior do que 4G antes de 170 ps, e após esse tempo 4G possui eficiência superior ao 3G. O valor mínimo de eficiência é do *PAMAM* 5G. De acordo com esses valores de eficiência e considerando a definição da mesma, pode-se afirmar que o *PAMAM* de geração 1G é o que menos dissipa energia.



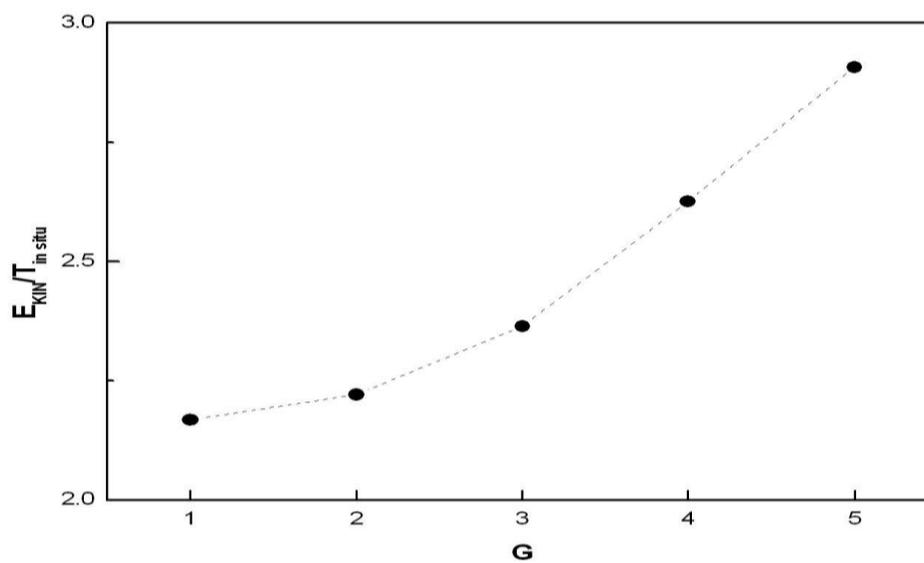
**Figura 4.7:** A variação molar de entropia *versus* tempo. Próximo de 0ps a variação de entropia é crescente com o número de geração do *PAMAM*.



**Figura 4.8:** A capacidade calorífica molar *versus* tempo. A capacidade térmica molar é crescente com o número de geração do *PAMAM*.



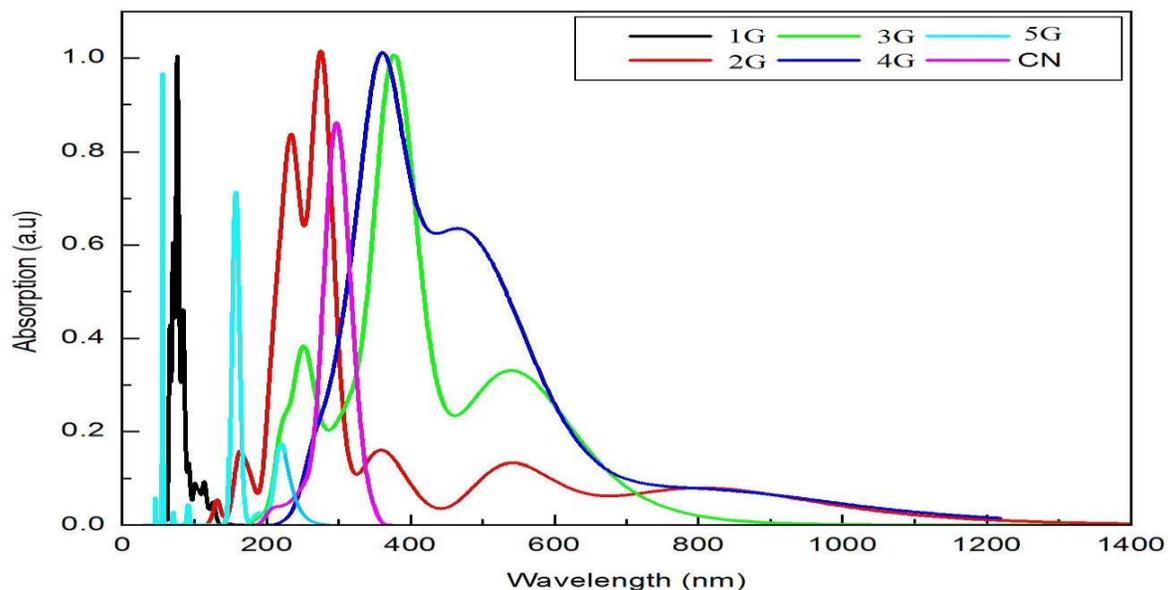
**Figura 4.9:** Eficiência *versus* tempo. A eficiência de cada geração decresce na ordem inversa com o número de geração. Neste caso, a geração mais eficiente é a do PAMAM 1G, cujo valor é de 95%.



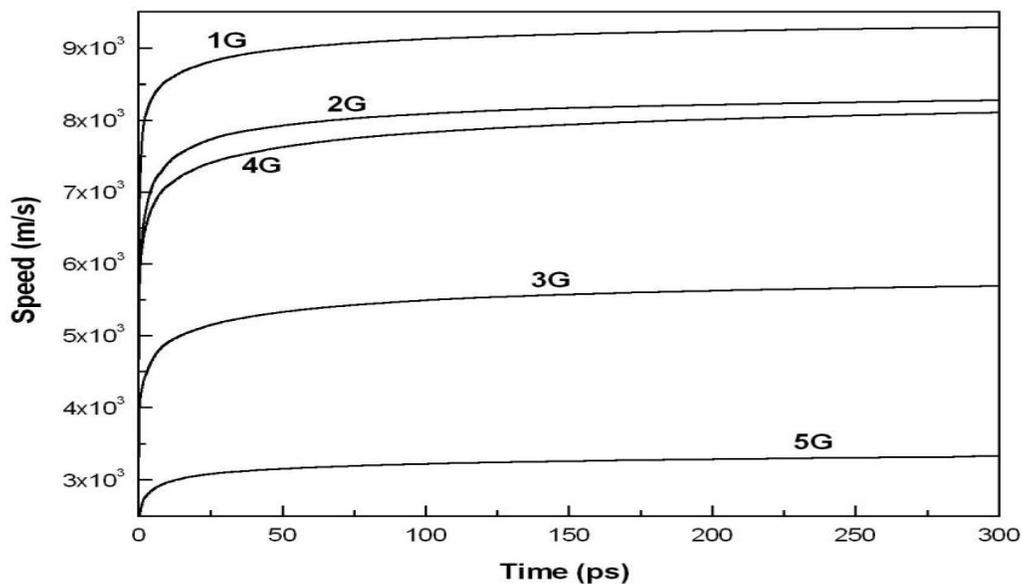
**Figura 4. 10:** Razão *versus* número de geração do PAMAM.

Na razão  $E_{KIN}/T_{IN\ SITU}$  da Figura 4.10, as gerações 1G, 2G e 3G apresentam pontos que se assemelham a uma dependência de segunda ordem com G. Cada  $E_{KIN}/T_{IN\ SITU}$  tem valor constante durante todo o tempo e apresenta um grau de dependência de segunda ordem de G. Para as gerações 3G, 4G e 5G, os pontos dados acima são colineares. Isto significa que  $E_{KIN}/T_{IN\ SITU}$  em função das gerações do *PAMAM*, representam até 5G uma curva quadrática.

Na Figura 4.11, apresenta os espectros de todos os elementos de *PAMAMs* e *CN* separadamente. O *CN* absorve energia nos comprimento de onda entre 200 nm e 350nm. A energia absorvida pelo *PAMAM* que se encontra fora do intervalo de comprimento de onda do *CN* é transformada em energia cinética, sendo essa energia a responsável por realizar o movimento de translação do *PAMAM*. Portanto, nos temos motores controlados pela luz para as gerações dos *PAMAMs* 1G, 2G e 5G, para a faixa de um luz externa de 50 nm a 200nm fora do espectro do *CN*; também, para os *PAMAMs* 2G, 3G e 4G, que estão localizados na faixa do comprimento de onda de 360nm a 1400nm. Cada sistema funciona como um movimento harmônico amortecido, devido à absorção de energia que acontecem entre as duas extremidades do sistema. O sistema ao receber energia na extremidade esquerda do *CN* movimenta-se para a direita; Quando o sistema recebe energia na extremidade direita do *CN*, movimenta-se para a esquerda. Portanto, o sistema executa um movimento harmônico fracamente amortecido e que no final para aproximadamente no centro externo do *CN*.



**Figura 4.11:** Spectra de absorção UV-vis de gerações de *PAMAM* e *CN*. Devido à incidência da radiação o sistema ao absorver essa energia transforma em energia cinética e o sistema executa um movimento harmônico amortecido.



**Figura 4.12** Velocidades do *PAMAMs* versus tempo. A maior velocidade é para 1G por ter menor inércia.

A velocidade (Figura 4.12) de todas as gerações aumenta assintoticamente. Eles têm um enorme aumento até 50 ps, devido à formação de dipolos para formar a força de van der Waals. A maior velocidade é 1G (cerca de 9 km/s) e a menor é representada pelo PAMAM 5G. A baixa velocidade para as altas gerações do PAMAM está associada à presença da inércia devido ao grande número de átomos presentes.

Para que o sistema seja considerado como um nanomotor que funcione com a presença de luz, é necessário que ocorra a presença do CN de modo que ocorra a interação eletrostática entre cada geração e o CN. A direção da força resultante que o CN provoca em cada geração, obriga as gerações do PAMAM sofrerem um deslocamento para a direita e uma vez localizado na direita, obriga o PAMAM a se deslocar para a esquerda e assim sucessivamente realizando movimento harmônico fracamente amortecido para cada geração do PAMAM.

À medida que o número de geração do PAMAM aumenta a correspondente energia potencial entre o PAMAM e o CN torna cada vez maior. Isto mostra que durante a simulação, o dendrímero está interagindo com o nanotubo, de modo a aumentar a força eletrostática. Existe uma concorrência entre 3G, 4G e 5G com o valor de cerca de 650 kcal/ (mol K), até os 180 ps. A menor energia cinética (Figura 4.3) observada foi para 1G com 420 kcal/(mol K) a 300K. Verifica-se que a energia potencial (Figura 4.4) diminui com o tempo e é crescente com o aumento das gerações do PAMAM. Isso acontece devido ao aumento da energia potencial em cada um dos átomos o que faz a energia potencial de todo o sistema aumentar. As gerações do PAMAM 3G e 4G apresentam os mesmos valores de energia até próximos de 200ps. As gerações 4G e 5G do PAMAM são as maiores gerações em energia potencial devido à sua elevada quantidade de átomos e conseqüentemente, acarreta no alto valor da

energia total do sistema. Em seguida, tem-se em ordens de energia o de gerações 2G e 3G.

O menor valor do  $E_{TOT}$  é o de geração 1G, por apresentar o menor número de átomos. O maior valor de temperatura *in situ* é de 3G (Figura 4.6) enquanto no início 2G possui um valor também, alto para 4G, mas depois de 140 ps, 4G tornou-se maior que 2G. Esse fato significa que a estrutura do 5G é muito mais estável, apesar de sua grande dimensão de PAMAM. O maior valor de variação de entropia molar foi de 5G, com 1,3 kcal/(mol K), em segundo vem 4G (1,17 kcal/(mol K)). Os valores de 1G, 2G e 3G são quase os mesmos após 30 ps. Também significa que 5G e 4G são menos estáveis devido ao alto nível de desordem e de troca de informações em seus sistemas. Por outro lado, o 3G é mais estável que 4G e 5G como 1G e 2G. A capacidade térmica molar de maior valor é 3,4 kcal / (mol K) para 5G; 3,1 kcal/(mol K) para 4G; 2,65 kcal/(mol K) para 3G; 2,4 kcal/(mol K) para 2G; e 2,3 kcal/(mol K) para 1G. Ela diminui com o tempo para o valor assintótico. À medida que o número de geração aumenta a capacidade térmica do PAMAM, também, aumenta. Isso acontece devido o aumento de oscilação e vibração ocasionando mais perda de calor.

O valor dos aumentos de eficiência com a diminuição do número de gerações, é devido ao fato de o PAMAM aumentar a sua força atrativa com o aumento do número de átomos. A eficiência de maior valor é 94,5% para 1G, seguido por 94% de 2G. A eficiência 3G é maior do que 4G antes de 170 ps, e após esse tempo 4G eficiência é superior ao 3G. O mínimo de eficiência é 5G por causa da grande demanda de átomos número e enorme perda de energia cinética devida as vibrações seus átomos. Para cada geração,  $E_{KIN} / T_{IN\ SITU}$  tem valor constante durante todo o tempo e apresenta um grau de dependência de segunda ordem da geração. A velocidade de todas as gerações aumenta assintoticamente. Eles têm um enorme aumento até 50 ps, devido a formação de dipolos para formar a força de van der Waals. A maior velocidade é para 1G (cerca de 9 km / s), em segundo temos 2G (cerca de 8 km/s), para G<sub>4</sub> (cerca de 8,0 km/s), 3G (cerca de 5 km/s), e 5G, com velocidade de cerca de 3 km/s depois de 250 ps.

Como conclusões parciais desta simulação de dinâmica molecular de nanomotor de *PAMAM*, este sistema apresentou bons e interessantes resultados. A energia cinética, potencial e total aumenta com o aumento do número de gerações devido ao aumento dos átomos em suas estruturas. O maior valor da temperatura no local é para 3G. Esse fato significa que a estrutura do 5G é mais estável, apesar de sua grande dimensão. A variação de entropia molar aumenta com o número de geração, após a terceira geração. Isso acontece devido à 4G e 5G possuir mais átomos, mas 3G é mais estável, como 1G e 2G. A capacidade calorífica molar diminui com o tempo para o valor assintótico. O valor da capacidade térmica molar aumenta com o aumento das gerações, devido a mais átomos vibram e oscilam e, desta forma perder calor. A capacidade calorífica molar diminui com o tempo para um valor assintótico e o número de gerações, devido ao fato de o *PAMAM* aumentar o seu número de átomos. Para cada geração do *PAMAM*,  $E_{KIN}/T_{IN\ SITU}$  tem valor constante durante todo o tempo e apresenta um grau de dependência de segunda ordem da geração. No início, o dipolo eletrostático é formado por força de van der Waals, mas também acontece interação eletrostática. O *PAMAM* 5G foi o mais veloz destas cinco gerações estudadas.

O comportamento de dendrímero sob temperatura constante de 300K e em meio ao vácuo, de 1G a 5G gerações, teve como resultado as altas eficiências para os dendrímeros de 1G e 2G e valores crescentes para as energias cinética, potencial e total; aumento crescente nos valores da capacidade térmica e diminuição em ordem inversa para as gerações de dendrímeros.

Das cinco gerações que interagiram com o nanotubo em ordem crescente de geração, conclui-se que o mais eficiente é o de geração 5G.

## CAPÍTULO 5

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com parte inicial deste trabalho, o sistema matricial com nanofios de Au em função do tempo foi analisado com a utilização do programa Hyperchem 7.5 utilizando a *DM*. As matrizes consideradas  $N \times N$  com  $2 \leq N \leq 10$  apresentando resultados coerentes e interessantes. Os valores das velocidades das matrizes não fogem dos valores calculados, experimentalmente que ficam nas médias de alguns m/s. Assim como esses valores estão compatíveis com os valores experimentais, o sistema *PAMAM* e nanotubo que assumiram a ordem de alguns Km/h, também está compatível com os valores experimentais. No caso do sistema *PAMAM+NC* as altas velocidades observadas estão de acordo com a característica física de um nanomotor sob ação das forças de van der Waals não em todas as direções o que leva a uma força resultante apenas numa direção. Esse comportamento dinâmico não acontece para os casos dos nanofios de Au, cujas forças ocorrem em diferentes direções o que faz que os nanofios executem movimentos lentos relativos a posições de equilíbrios. A diferença na velocidade para estes dois sistemas podem ser interpretados considerando que, para o caso dos nanofios as interações eletrostáticas correm de modo que a aceleração resultante ser pequena, ocorrendo a um baixo valor médio para o movimento daqueles nanofios.

O cálculo de dinâmica molecular clássica junto com os espectros de absorção quântica foram muito enriquecedores de informações sobre os fenômenos que acontecem na ordem de alguns picosegundos para entender e projetar novos nanomotores controlados pela luz.

Como perspectivas futuras, poderão ser feitos cálculos com dinâmica molecular quântica e confrontar com estes resultados encontrados aqui e com dispositivos experimentais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Disponível em: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>. Acesso em: 16.12.2009.
- [2] Políticas Tecnológicas e de Inovação: O que Há de Novo no Globo? Carta IEDI n. 153, Instituto de Estudos para o Desenvolvimento Industrial, 29 de abril de 2005
- [3] SILVA, C. G, Uma Introdução à Nanotecnologia. Caderno de Estudos Avançados, Revista Estudos Avançados, Instituto de Estudos Avançados da Universidade de São Paulo v.1, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, (2003) 14-16
- [4] Capanema, L. X. L; A indústria Farmacêutica Brasileira e a atuação do BNDES. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, v. 23, p. 193-216, 2006.
- [5] Kleber C. Mundim. Modelagem Molecular Aplicada a Sólidos e Biomoléculas. In: IV Escola de Inverno do CBPF. Brasília: UNB, 2002.
- [6]. D. Williams and N.Giordano, Phys. Rev. B, v. 33, p. 8146 - 8154, 1986.
- [7] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, Adv. Mater, v. 15, p. 353 - 389, 2003.
- [8] N. Agraït, J. G. Rodrigo and S. Vieira, Phys. Rev.B, v. 47, p. 12345 – 12348, 1993.
- [9]P.R. Sajanlal, T. Pradeep, J. Chem Sci. v. 120, p. 79 - 85, 2008.
- [10]I-L Chang, I-L and J-C Huang, J. Comput. Theor. Nanosci, v. 5, p. 341- 347, 2008.

- [11] A.M.J.C. Neto, G.V.S. Mota, R. S. Borges and J. R. S. Botelho. *J. Comput. Theor. Nanosci*, v. 6, p. 1546, 2009.
- [12] H. Ohnishi, Y. Kondo and K. Takayanagi, *Nature*. v. 395, p. 780 - 783, 1998.
- [13] J.I. Pascual, J. Mendez, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, N. Garcia, Uzi Landman, W.D. Luedtke, E.N. Bogachek and H.-P. Cheng, *Science*, v. 267, p. 1793 - 1795, 1995.
- [14] L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K.W. Jacobsen and J.K. Nørskov *Phys. Rev. Lett.* v. 72, p. 2251-2254, 1994.
- [15] J.L. Costa-Krämer, N. García, P. García-Mochales, P.A. Serena, M.I. Marqués and A. Correia *Phys. Rev. B*, v.55, p. 5416 - 5424, 1997.
- [17] W.Guo, Y.Guo, H.Gao, Q.Zheng, and W.Zhong, *Phys. Rev. Lett.* v. 91, p. 125501-1, 2003.
- [18] A.M.D.J.C. Neto, A.N. Pontes and Mota G.V.D.S. *J. Comput. Theor. Nanosci*, v. 5, p. 602, 2008.
- [19] A.M.D. Jesus Chaves Neto, A.N. Pontes, G.V. da Silva Mota, *J. Comput. Theor. Nanosci*, v. 5, p. 102, 2008.
- [20] A.M.D. Jesus Chaves Neto, G.V. da Silva Motal, *J. Comput. Theor. Nanosci*. v. 5, p. 106, 2008.
- [21] HYPERCHEM (TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601; [www.hyper.com](http://www.hyper.com).
- [22] Cavallo. L and Fraternali. F. *Chem. Eur. J.* v. 4, p. 927 – 924, 1998.
- [23] Qamhieh. K, Nylander. T, and Ainalem. M-L. *Biomacromolecules*. v. 10, p. 1720 – 1726, 2009.

- [24] Scano, P. Thompson, C. *J. Comp. Chem*, v. 12, p. 172, 1991
- [25] Graham M Dykes. *Jornal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 76, p. 903-918, 2001.
- [26] Prabal K. Maiti, Youyong Li, Tahir Cagin and William A. Goddard. *J. Chem. Phys*, v. 130, p. 144902-1, 2009.
- [27] J. S. Kzos and J. U. Sommer. *Macromolecules*, v. 43, p. 4418 – 4427, 2010.
- [28] Tim Clark and John Wiley. *A Handbook of Computational Chemistry - A Practical Guide to Chemical*, New York, 1985.
- [29] Hyperchem. *Computational Chemistry*, Hypercube, 1996.
- [30] Lowe, J. P. *Quantum Chemistry*. Academic Press, San Diego, California, 1978.
- [31] Pople, J.A., Beveridge, D. L., *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, 1970.
- [32] Henrique Fleming, *Força de van der Waals*. Universidade de São Paulo: USP, 2007.
- [33] Landau, Lifshitz, *Statistical Physics*, 1987.
- [34] Neto, AMJC; Neto, Abel F. G.; Silva, Leandro G.; Costa, José F. S.; Costa, Fabio L. P.. *A Dynamic Molecular Study of Parallel Gold Nanowires Matrix*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 10, p. 5667-5671, 2010.

## Apêndice A

Artigo aceito [34] com parte dos resultados desta tese.



Copyright © 2010 American Scientific Publishers  
All rights reserved  
Printed in the United States of America

Journal of  
Nanoscience and Nanotechnology  
Vol. 10, 1–5, 2010

# A Dynamic Molecular Study of Parallel Gold Nanowires Matrix

Antônio M. J. C. Neto<sup>1,\*</sup>, Abel F. G. Neto<sup>1</sup>, Leandro G. Silva<sup>1</sup>,  
José F. S. Costa<sup>1</sup>, and Fabio L. P. Costa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Física-ICEN, Universidade Federal do Pará, C. P. 479, 66075-110, Belém, PA, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais,  
CCS, Bloco H, 21949-900 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil

We study the theoretical van der Waals interaction of parallel gold nanowires (GNs) in matrix form with free extremities using molecular mechanics. It was calculated force, velocity, efficiency, thermodynamics properties like molar heat capacity, molar entropy variation and the relation between kinetic energy and temperature *in situ* of the GNs. We found new information about the nanowire behavior due to the matrix form. Each nanowire has 20 atoms and distant 27.78 angstroms from each one.

**Keywords:** Gold Nanowires, van der Waals Potential, Molecular Mechanics, Temperature Effect.

## 1. INTRODUCTION

Nanoscience and nanotechnology are new and exciting research fields, which are expanding rapidly. Early studies in these areas have had a significant advance to produce nanocircuits using metallic nanowires. The metallic nanowires are of great interest for future applications in fields such as optoelectronics and sensors.<sup>1–3</sup> For example, the comprehension of the nanowires' interaction is potentially important to the next computer generation. Generally, theoretical gold nanowires' (GNs)<sup>4</sup> studies are focused on their breaking. In this paper we present a theoretical study of the matrix<sup>5</sup> of the GNs,<sup>6</sup> since their parallel interactions have had great importance.<sup>7–11</sup> For this task, we used a Au parallel matrix ( $N \times N$ ) (where  $N = 2, 3, \dots, 10$ ) (Fig. 1(a)). Annealing the system by molecular dynamics at room temperature, important physical chemical properties, such as: molar entropy variation, force and velocity of GN with the free extremity were calculated.

### 1.1. Theory

Firstly, we defined some physical properties calculated in this work. We calculated quantitatively thermodynamic properties like the molar heat capacity ( $C$ ) given by

$$C = \frac{\Delta E_{\text{TOT}}}{\Delta T_{\text{in situ}}} \quad (1)$$

\*Author to whom correspondence should be addressed.

Where  $T_{\text{in situ}}$  is the *in situ* temperature. The molar entropy variation ( $\Delta S$ ) is

$$\Delta S = \frac{\Delta E_{\text{TOT}}}{T_{\text{in situ}}} \quad (2)$$

Also, the kinetic energy ( $E_{\text{KIN}}$ ) is

$$E_{\text{KIN}} = \frac{mv^2}{2} \quad (3)$$

and  $m$  is the GN mass. The efficiency ( $E_{\text{EFF}}$ ) is given by

$$E_{\text{EFF}} = \frac{E_{\text{KIN}}}{E_{\text{TOT}}} \quad (4)$$

And

$$E_{\text{KIN}} = k_p T_{\text{in situ}} \quad (5)$$

Where  $T_{\text{in situ}}$  is the *in situ* temperature, and  $k_p$  is the constant proportionality for each matrix system.

### 1.2. Methodology

We show theoretical analysis of  $N \times N$  GNs matrix with free extremities placed with the same distance at vacuum (Fig. 1(a)). The simulations were performed using molecular mechanics where all GNs are relaxing during all the time. Every GN has 20 gold atoms. The distance<sup>12</sup> between each GN is 27.78 angstroms and each GN has 54.34 angstroms length.