



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**JULIO CESAR NUNES AIRES**

**DINÂMICA MOLECULAR DE ARMAZENAMENTO DE H<sub>2</sub>  
EM NANOTUBOS DE CARBONO SOB AÇÃO DE CAMPO  
ELÉTRICO EXTERNO**

**BELÉM - PA**

**2016**

**JULIO CESAR NUNES AIRES**

**Dinâmica Molecular de armazenamento de H<sub>2</sub> em Nanotubos de  
Carbono sob Campo Elétrico externo**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto.  
(PPGEQ – ITEC - UFPA)

**BELÉM - PA**

**2016**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFPA

---

Aires, Julio Cesar Nunes, 1989-

Dinâmica molecular de armazenamento de H<sub>2</sub> em nanotubos de carbono sob campo elétrico externo / Julio Cesar Nunes Aires. - 2016.

Orientador: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2016.

1. Termodinâmica. 2. Dinâmica molecular. 3. Nanotubos. 4. Hidrogênio. I. Título.

CDD 22. ed. 541.369

---

JULIO CESAR NUNES AIRES

**Dinâmica Molecular de armazenamento de H<sub>2</sub> em Nanotubos de  
Carbono sob Campo Elétrico externo**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

DATA DA AVALIAÇÃO: 27/01/2016

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Maia Jesus Chaves Neto  
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Orientador)



Prof.ª Dr.ª Cristiane Maria Leal Costa  
(PPGEQ/ITEC/UFPA)



Prof. Dr. Marcos Lazaro de Souza Albuquerque- Membro Externo  
(Faculdade de Matemática/Campus Bragança/UFPA)

## AGRADECIMENTO

Primeiramente sou muito grato a Deus, meu eterno protetor, por me sustentar em todos os momentos de minha vida, pelas bênçãos alcançadas e, principalmente, pela realização deste trabalho.

Agradeço ao meu pai Julião Ribeiro Aires, minha avó Domingas Ribeiros Aires, Minha Esposa Flávia Roberta da Silva Moura pela força, motivação, incentivo, amor e carinho concedido a mim durante toda a minha vida e, em especial, nesses últimos dois anos.

Ao Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto, pela orientação e por participar como membro desta banca do mestrado. Agradeço também por toda a orientação durante a graduação, pelos momentos perdas e conquistas que me fizeram um profissional melhor.

Aos Professores Dr. Marcos Lazaro de Souza Albuquerque e Dra. Cristiane Maria Leal Costa, por participarem da banca com observações e sugestões para a dissertação e pelo grande apoio.

Ao Sr. José Ribamar da Silva Montoril, secretário do PPGEQ, pelo auxílio constante nos trâmites administrativos.

A todos os integrantes e ex-integrantes do grupo do Laboratório de Preparação e Computação de Nanomateriais (LPCN) que me proporcionaram grandes aprendizados e debates sobre a ciência como um todo além de muitos momentos felizes em minha vida. Obrigado!

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota. ” (Theodore Roosevelt)

## Lista de Figuras

- Fig. 1:  $H_2$  orbitando o nanotubo de carbono com efeito do campo elétrico, pag.23;
- Fig. 2:  $H_2$  orbitando o nanotubo de carbono com efeito do campo elétrico, externo ao nanotubo, pag.24;
- Fig.3:  $H_2$  orbitando o nanotubo de carbono com efeito do campo elétrico, interno ao nanotubo, pag.24;
- Fig. 4: Fluxograma esquematizando etapas seguidas durante a pesquisa, pag.26;
- Fig. 5: Energia Potencial *versus* Campo Elétrico em 12ps com  $H_2$  girando internamente e externamente ao nanotubo, pag. 27;
- Fig. 6: Energia potencial *versus* Tempo,  $H_2$  interno ao nanotubo, pag.29;
- Fig. 7: Energia cinética *versus* tempo,  $H_2$  interno ao nanotubo, pag.29;
- Fig. 8: Energia total *versus* tempo,  $H_2$  interno ao nanotubo, pag.30;
- Fig. 9: Calor específico molar *versus* tempo,  $H_2$  interno ao nanotubo, pag.31;
- Fig. 10: Variação da entropia Molar *versus* tempo,  $H_2$  girando interno ao nanotubo, pag.32;
- Fig. 11: Temperatura (K) *in situ versus* tempo,  $H_2$  interno ao nanotubo, pag.34;
- Fig. 12: Calor *versus* tempo,  $H_2$  interno ao nanotubo, pag.34;
- Fig. 13: Raio (Å) *versus* tempo,  $H_2$  externo e interno ao nanotubo, pag.36;
- Fig. 14:  $H_2$  orbitando em dois nanotubos de carbono, com efeito do campo elétrico e variando a temperatura, similar ao comportamento de uma ligação covalente entre dois átomos de Hidrogênio, pag.36.

## Lista de Siglas

*CE*: Campo Elétrico

*DM*: Dinâmica Molecular

*NC*: Nanotubo de Carbono

*E<sub>POT</sub>*: Energia Potencial

*E<sub>KIN</sub>*: Energia Cinética

*QC*: Química Computacional

*E<sub>LIG</sub>*: Estiramento das ligações

*CF*: Campo de força

*SWNT*: Single wall nanotube

*OPEP*: Organização dos Países exportadores de Petróleo

*CM*: Moléculas frias

*MM*: Mecânica molecular

*E<sub>vdw</sub>*: Interação de Van Der Waals

*E<sub>LIG</sub>*: Deformação Angular

*E<sub>DIE</sub>*: Ligações Simples

*r<sub>0</sub>*: Comprimento de equilíbrio

*K<sub>r</sub>*: Constante de força de estiramento

*V<sub>N</sub>*: Barreira de Rotação

*θ<sub>0</sub>*: Ângulo natural da Ligação

*K<sub>θ</sub>*: Constante de força de deformação

*D<sub>s</sub>*: Variação de Entropia Molar



**SUMÁRIO**

<b>AGRADECIMENTO</b>	<b>4</b>
<b>DEDICATÓRIA</b>	<b>5</b>
<b>LISTAS DE FIGURAS</b>	<b>6</b>
<b>LISTAS DE SIGLAS</b>	<b>7</b>
<b>RESUMO</b>	<b>10</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>11</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
1.1 NATUREZA DO PROBLEMA	
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO 3: FUNDAMENTOS E TEORIA</b>	<b>16</b>
3.1 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	
3.2 DINÂMICA MOLECULAR	
3.3 MECÂNICA MOLECULAR	
3.4 MÉTODO SEMI-EMPÍRICO	
<b>CAPÍTULO 4: METODOLOGIA</b>	<b>25</b>
4.1 METODOLOGIA DE PESQUISA	
<b>CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>27</b>
<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES</b>	<b>37</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>37</b>

## RESUMO

Foram analisadas várias propriedades termodinâmicas através de sistemas de simulações computacionais, onde se utilizou um nanotubo de carbono uma molécula de gás ( $H_2$ ), a temperatura inicial muito baixa, da ordem de  $10^{-3}K$ . Esta molécula de  $H_2$  foi escolhida devido à suas propriedades serem de grande aplicação, em diferentes ramos de estudo, das ciências físicas, químicas e biológicas. A molécula de  $H_2$  foi relaxada individualmente fora e dentro do nanotubo durante as simulações. Cada sistema foi submetido à influência de um campo elétrico uniforme paralelo ao nanotubo de carbono e o efeito térmico sobre a temperatura inicial nas simulações gerando o efeito evanescente. Devido ao campo elétrico, a molécula em baixa temperatura gira em órbita sobre o nanotubo de carbono enquanto se uamenta o valor do campo elétrico permitiu a variação do raio da órbita dos átomos. As quantidades calculadas foram as seguintes: a energia cinética, a energia potencial, a energia total, a variação da temperatura *in situ*, a entropia molar e o raio médio da órbita de átomos. Os dados sugerem apenas a ação do campo elétrico é suficiente para gerar o potencial atrativo evanescente e este sistema pode ser usado como um sensor selecionador de átomos.

**Palavras Chaves:**  $H_2$ , Mecânica molecular, Campo elétrico, Efeito evanescente, Nanotubo de carbono.

## ABSTRACT

Several thermodynamic properties were analyzed through computer simulations systems, in which we used a carbon nanotube a gas molecule ( $H_2$ ), the very low initial temperature of  $10^{-3}K$  order. This  $H_2$  molecule was chosen because of its properties are of great application in different branches of study, the physical sciences, chemical and biological. The  $H_2$  molecule is individually relaxed inside and outside the nanotube during simulations. Each system was under the influence of a uniform electric field parallel to the carbon nanotube and the thermal effect on the initial temperature in the simulations generating the evanescent effect. Due to the electric field, the molecule rotates at a low temperature in orbit about the carbon nanotube while increasing the value of the electric field permitted the variation of the radius of the orbit atoms. The calculated amounts were the following: kinetic energy, potential energy, the total energy, temperature variation in situ, the molar entropy and the mean radius of the orbit atoms. The data suggest the action of the electric field is sufficient only to generate the evanescent attractive potential and this system can be used as a sensor selector atoms.

**Keywords:**  $H_2$ , Molecular dynamics; Electric field; Evanescence effect; Carbon nanotube.

## 1. INTRODUÇÃO

### NATUREZA DO PROBLEMA

Durante o último século a sociedade utilizou em demasia combustíveis com origens fósseis, especialmente a partir da revolução industrial<sup>1</sup>. Houve um crescimento exponencial de derivados petrolíferos como a gasolina, diesel e querosene, além da utilização em larga escala de carvão mineral, devido o engrandecimento da frota de maquinários, que eram despejados pela indústria no mercado, no entanto, a partir dos anos 60 os preços passaram a ser fixados pela *OPEP* (Organização dos Países exportadores de Petróleo)<sup>2</sup> o que representou uma elevação significativa no valor do produto, além disso as últimas três décadas tem sido marcadas por debates e conferências intermináveis, que visam equacionar as questões ambientais, sem frear a capacidade de geração energética por parte dos países, que dependem diretamente de tais combustíveis.<sup>3,4</sup>

Seguindo esta busca pela manutenção do crescimento econômico, sem prejudicar o meio ambiente terrestre, muitas técnicas e estudos vêm despontando como alternativas promissoras na busca por energia, sem agregação ambiental, dentre estas a utilização de gás Hidrogênio ( $H_2$ ) para produzir energia merece destaque, uma vez que este material apresenta resultados excelentes, é extremamente abundante na atmosfera e mostra um bom cenário futuro, no entanto algumas dificuldades ainda são encontradas no manuseio do mesmo<sup>5,6</sup>. Visando sanar um dos principais problemas desta tecnologia alguns estudos têm sido feitos buscando formas de armazenamento de  $H_2$  através de nanotubos, das quais se destacam a captura por nanotubos de carbono, a partir disso este trabalho propõe a utilização de um sensor a base de nanotubos de carbono, capaz de detectar  $H_2$  presentes no tanque do veículo, ou em diferentes quantidades no ar atmosférico do planeta, bem como prever possíveis vazamentos do gás  $H_2$  em sistemas industriais ou ainda verificar a existência do mesmo em ambientes desconhecidos e de difícil acesso.<sup>7-9</sup>

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar o comportamento das moléculas de gás  $H_2$  as proximidades de nanotubos de carbono, quando expostos a campos elétricos externos de intensidade constante e a baixas temperaturas baixas, através de química computacional, utilizando dinâmica molecular, e assim estabelecer algumas propriedades termodinâmicas, através do estudo de energias potenciais e cinéticas, quando as mesmas estiverem em fase gasosa, como nas condições ambientais as quais são encontradas. A capacidade de as moléculas de  $H_2$  interagirem com o  $NC$  será analisada para diversos valores de campo elétrico, possibilitando as comprovações das características relevantes à dinâmica molecular deste gás. Foi usada a química computacional para simular e obter propriedades termodinâmicas, tais como, calor específico molar ( $C$ ), energia cinética molar ( $E_{KIN}$ ), energia potencial molar ( $E_{POT}$ ), energia total molar ( $E_{TOT}$ ) e variação da entropia molar ( $dS$ ) a baixas temperaturas, de interações entre  $NC$  e moléculas de  $H_2$ . Depois, foi verificado, a partir de  $E_{KIN}$ ,  $E_{POT}$  e  $dS$  as mudanças ocorridas no comportamento das interações entre as moléculas de  $H_2$  e o  $NC$ , devido à ação do  $CE$  externo. Posteriormente, foi analisada a eficácia do método da  $DM$  no estudo de interações entre moléculas e  $NC$  em temperaturas baixas. Finalmente, foi estabelecida uma metodologia de estudo teórico-computacional para predição de propriedades dinâmico moleculares do  $H_2$  interagindo com  $NC$ , a partir do estudo das partículas que compõem os dois sistemas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ESTUDOS DOS COMBUSTÍVEIS E INJEÇÃO DIRETA

Nas últimas décadas o estudo do carbono tem se mostrado bastante promissor, devido ao elemento ser altamente versátil, suas diversas conformações podem gerar inúmeros materiais com excelente capacidade de utilização tecnológico e industrial, entre estas diversas conformações os nanotubos<sup>10,11</sup> ganham um destaque maior, essa estrutura carbônica formada por uma folha de grafeno enrolada em forma tubular, pode apresentar características diferentes à medida que se faz variar suas propriedades estruturais, tais como a conformação de suas cadeias ou mesmo o seu diâmetro.

O aumento do conhecimento a respeito da gama de potencialidades destes materiais aumentou o interesse científico e industrial, que passou a investir mais capital, tempo e mão de obra em diversas tecnologias derivadas do mesmo, principalmente aquelas que unem boa condução elétrica e resistência mecânica<sup>12-15</sup> dentre estas se destacam os diodos emissores de luz,<sup>16</sup> displays,<sup>17,18</sup> fotodetectores,<sup>19</sup> transistores,<sup>20-25</sup> nanofibras e compósitos ultrarresistentes<sup>26-29</sup> e finalmente os sensores de gases<sup>30-38</sup> tão úteis em diversos ramos de produção.

Os *single wall nanotubes* (SWNTs) são nanotubos de parede única que quando dispostos na conformação poltrona, ou *armchair* (CN), podem ser de extrema utilidade industrial, pois apresentam propriedades elétricas tais como a condução de corrente elétrica a temperatura ambiente,<sup>39</sup> além disso, alguns desses nanotubos podem apresentar propriedades supercondutoras quando expostos a temperaturas da ordem de  $0.55 K$ .

A observação de fenômenos detectados apenas quando os corpos estão imersos em baixas temperaturas permitiu historicamente novas descobertas,<sup>40, 41,42</sup> entre estas se destacam alguns átomos e moléculas têm propriedades interessantes em baixas temperaturas<sup>43</sup> na gama de  $10^{-3}K$ , ou perto de zero absoluto. Este fato tem impulsionado a busca por novas técnicas de resfriamento que consigam obter temperaturas cada vez mais baixas,<sup>44,45</sup> as quais proporcionem a utilização de sensores, sejam eles para captura de átomos ou moléculas frias ou de outra natureza.<sup>46</sup> No entanto, existem algumas dificuldades no manuseamento destes materiais, especialmente na sua etapa de captura. Devido a esta dificuldade, muitos estudos têm procurado desenvolver e os métodos de captura de átomos<sup>47,48</sup> submetidos a estas condições, tais elementos são chamados de moléculas frias (CM). Vários métodos, incluindo a captura óptica, magnética e captura de nanotubos de carbono *armchair*.<sup>49-53</sup> Entre esses métodos, a terceira técnica usando NC ainda é uma

área de pesquisa submetido e um estudo de campo de pesquisa em crescimento. Este método de capturar através da emissão de ondas eletromagnéticas dentro do *NC*, que em última análise, geram um potencial externo atraente para atrair até mesmo átomos neutros.

Outra técnica que vem chamando bastante atenção é a utilização de um feixe de laser capaz de movimentar moléculas neutras, conhecido como pinça ótica, este fenômeno foi observado inicialmente por Ashkin<sup>54</sup> e em seguida estendido a átomos neutros por Steven Chu, utilizando com correção conceitos e técnicas a respeito da condensação de Bose-Einstein.<sup>55</sup>

### 3. FUNDAMENTOS E TEORIA

#### 3.1 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

A simulação computacional é uma importante ferramenta para o desenvolvimento da nanotecnologia e avanço progressivo.<sup>56</sup> 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.<sup>57</sup>

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.<sup>58</sup> 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.<sup>59</sup>

#### 3.2. 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 contém muitos átomos, devido a sua simplicidade no uso de seus métodos<sup>60</sup>. 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<sup>61</sup>.

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.

### 3.3 MECÂNICA MOLECULAR

A mecânica molecular<sup>62</sup> 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 ideia 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 total ( $E_{TOT}$ ) do sistema que deve ser avaliada de maneira a fornecer uma estrutura molecular de mínima energia:

$$E_{TOT} = E_{LIG} + E_{ANG} + E_{DIE} + E_{VDW} + E_{ELE} . \quad (1)$$

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 o que implica em diferentes funções potenciais 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.

$$E_{LIG} = \sum_{lig} k_r (r - r_0)^2 \quad (1.2)$$

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.

$$E_{ANG} = \sum_{\text{âng}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 . \quad (1.3)$$

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.

$$E_{DIE} = \sum_{DIE} \frac{V_N}{2} [1 + \cos (n\Phi - \Phi_0)] . \quad (1.4)$$

Para  $n=1$  e  $\varphi_0=0$ , tem-se a situação onde a energia é mínima para a conformação *trans* e tem uma barreira de rotação *VN* para a maior energia da conformação *cis*.

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

$$E_{vdw} = \sum_{i,j \in vdw} \left[ \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right], \quad (1.5)$$

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 cristalográficos. 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:

$$E_{ELE} = \sum_{i,j,j \neq i} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}, \quad (1.6)$$

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

$$E_H = \sum_{ij \in \text{pont-H}} \frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}}. \quad (1.7)$$

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 da equação 1.1). 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<sup>63</sup>. 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.

### 3.4 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.

$$C = \frac{\Delta E_{Tot}}{\Delta T_{IN SITU}} \quad (1.8)$$

A variação de entropia molar ( $dS$ ) 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:

$$dS = \frac{\Delta E_{TOT}}{T_{INSITU}} \quad (1.9)$$

onde  $T_{IN SITU}$  é a temperatura medida 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 entre:

$$E_{EFF} = \frac{E_{KIN}}{E_{TOT}}, \quad (1.10)$$

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, *i.e.*:

$$E_{TOT} = E_{KIN} + E_{POT} \quad (1.11)$$

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

$$E_{KIN} = mv^2/2, \quad (1.12)$$

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:

$$E_{KIN} = k_P T_{IN\ SITU}. \quad (1.13)$$

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 (1.13) 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:

$$E_{DIS} = E_{TOT} - E_{KIN} - E_{POT}. \quad (1.14)$$

Para obter as interações de força entre átomos e moléculas, introduz-se a bem conhecida força de van de Waals<sup>64</sup>. 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:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V-b) = RT . \quad (1.15)$$

Note-se que a equação de van der Waals (1.14) mantém a sua validade até mesmo nos estados em que a fase gasosa e a fase líquida estão em equilíbrio<sup>65</sup>. 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

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{A}{r} e^{-Br}, \quad (1.16)$$

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

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{p_1^2 p_2^2}{3kTr^6}, \quad (1.17)$$

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

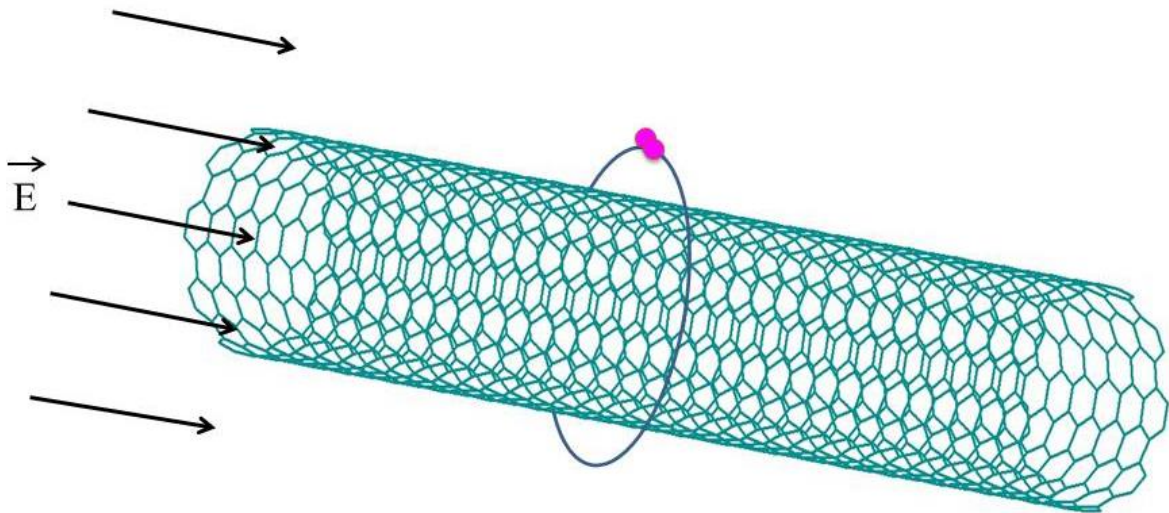


Figura 1:  $H_2$  girando em torno do NC, com sua respectiva órbita média e sentido do campo elétrico. Imagem feita pelo autor.

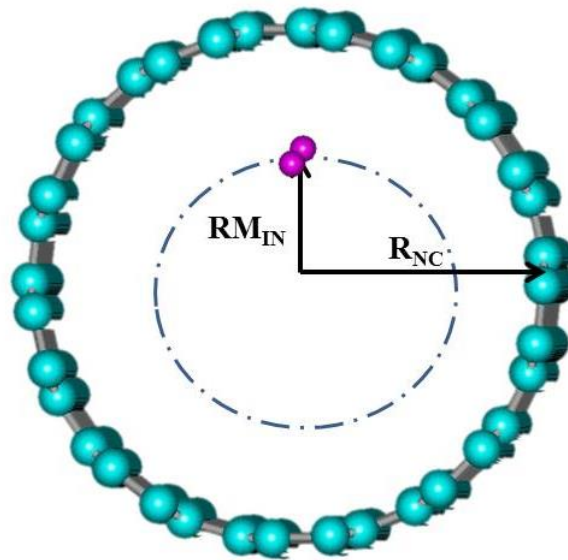


Figura 2:  $H_2$  girando internamente ao  $NC$ , com esquema demonstrando técnica para aferição de  $RM_{IN}$ , Imagem feita pelo autor.

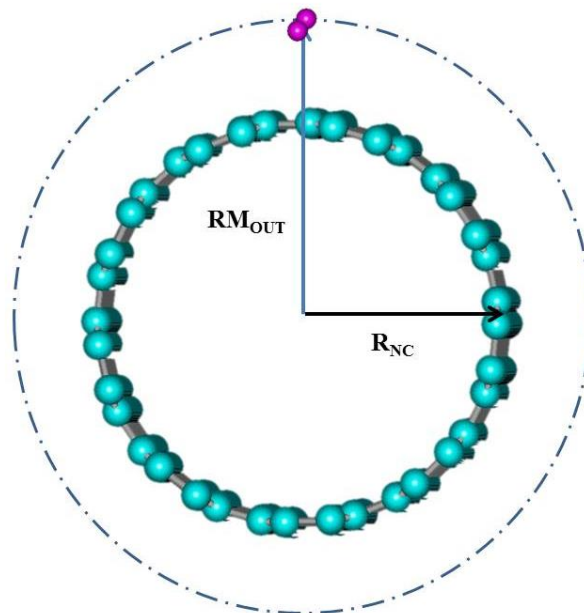


Figura 3:  $H_2$  girando externamente ao  $NC$ , com esquema demonstrando técnica para aferição de  $RM_{OUT}$ , Imagem feita pelo autor.



#### 4. METODOLOGIA

A fim de executar as simulações de computador para este estudo, primeiramente foram modeladas as estruturas de  $NC$  e  $H_2$  com conformações moleculares mais estáveis. O  $NC$  possui em sua estrutura em 1296 átomos e como medidas de 86,65 Å de comprimento e 12,11 Å de diâmetro. Na etapa de modelagem foi utilizado o método clássico para uma otimização de Energia,  $MM +$ , com o algoritmo do gradiente conjugado de Polak-Ribiere. Uma realização dos ciclos iterativos de minimização das energias moleculares separadas. O critério de convergência do gradiente de energia foi de:  $0.01kcal / (mol \text{ \AA})$ . Em seguida, o sistema foi constituído de  $H_2$  e  $NC$ . Para que uma molécula de gás hidrogênio pudesse ter graus de liberdade translacional, e vibracional angular, uma mesma foi posicionada externamente ao  $NC$  em com raio de 6,15 Å a partir do seu centro. Em seguida, foram realizadas simulações de dinâmica molecular com o sistema estando a uma temperatura inicial uma constante de  $10^{-3} Kelvin$ , a fim de verificar o efeito do campo elétrico, o qual foi aplicado sobre todo o sistema, paralelamente ao  $NC$ , com intensidades constantes durante as simulações. Como simulações ocorreram sem vácuo de modo que o  $NC$  esteve rígido durante uma simulação, enquanto uma molécula de  $H_2$  relaxou. Cada simulação durou 40ps. Várias simulações foram realizadas com diferentes intensidades de campo elétrico na faixa de 1ua Até  $10^{-8}ua$  (Sendo, 1ua =  $5,14 \times 10^9 V/cm$ ). Algumas propriedades físicas médias foram calculadas durante cada simulação, tais como: energia cinética ( $E_{KIN}$ ), energia potencial ( $E_{POT}$ ), energia total ( $E_{TOT}$ ) e temperatura in situ ( $T_{insitu}$ ) do sistema, bem como a variação de entropia molar ( $dS$ ), a qual foi obtida a partir do uso de elementos finitos aplicados a equação 2. As simulações foram feitas com base de na metodologia proposta por Santos *et al*<sup>67</sup> e Neto *et al*,<sup>68-75</sup> usando *Hyperchem 7.5* software<sup>76</sup>.

$$dS = \frac{dE_{TOT}}{T_{insitu}}, \quad (2)$$

foram estimados os valores do raio órbita fazer  $H_2$ , uma vez que no decorrer das simulações, observou-se o movimento orbital do  $H_2$  em torno do  $NC$ , com o raio médio de órbita variando em função do campo elétrico.

## Metodologia da Pesquisa

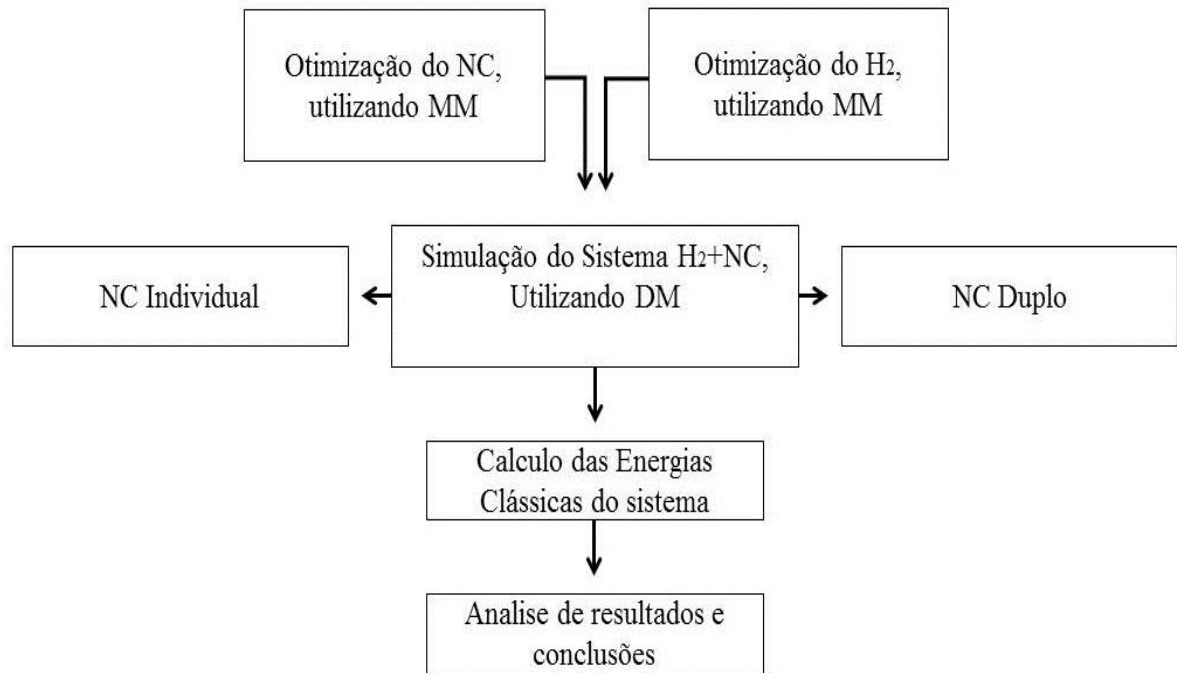


Figura 4: Fluxograma esquematizando etapas da pesquisa.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 5 mostra a energia potencial ( $E_{POT}$ ) no instante 12ps, Variando de acordo com o módulo do campo elétrico das simulações de  $H_2$  para vários valores de campo do  $CM$  estudado, a figura desmonstra o uamento do módulo da energia potencial até o campo de valor  $10^{-8}ua$  com posterior decaimento da mesma até o campo de  $10^{-6} ua$  para enfim se tornar constante oque demonstra que tal comportamento embora continue ocorrendo para valores de campo maiores se torna indiferente apartir de um valor limiar. A figura apresenta o valor mínimo de  $EF$  igual a  $10^{-8} ua$  para que o  $H_2$  começasse a girar no caso de  $H_2$  interno no sentido horário para o  $CE$  entrando longitudinalmente no eixo  $z$ , negativo.

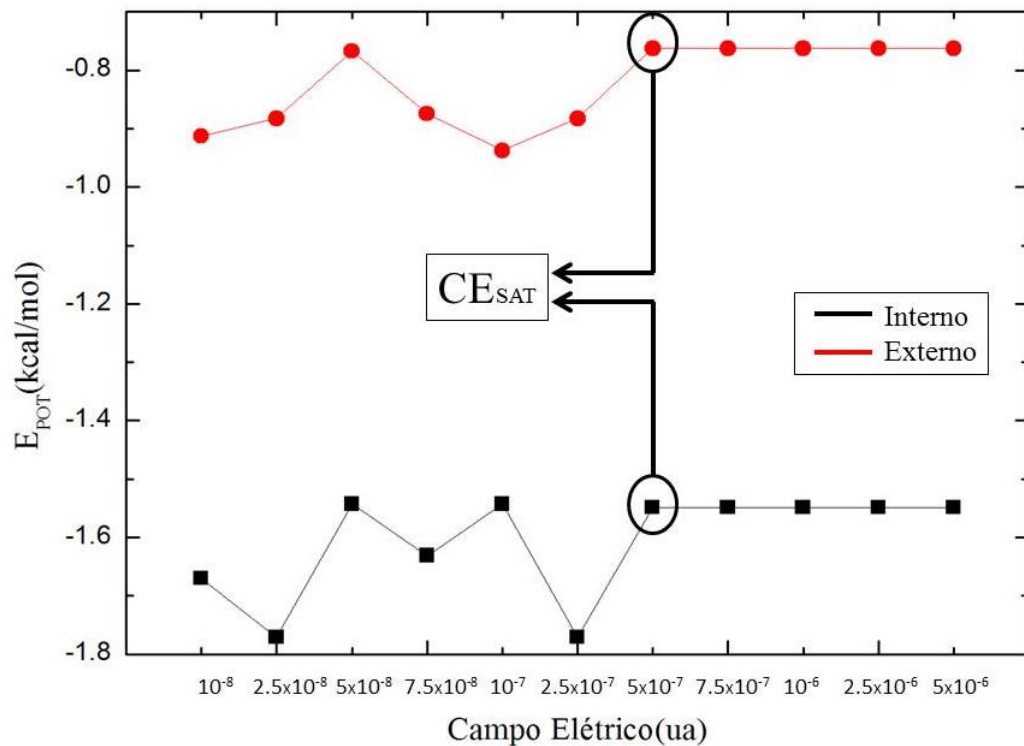


Figura 5:  $E_{POT}$  (kcal/mol) versus campo elétrico (ua), no instante de 12ps.

A figura 6 apresenta a energia potencial média ( $E_{POT}$ ) variando de acordo com o tempo do sistema proposto. Como podemos observar a maior energia potencial, em módulo, se encontra em  $10^{-8}ua$ , com valores que vão de  $-0,77cal/mol$  até  $-1,25cal/mol$ , aproximadamente, o valor intermediário em  $10^{-7}ua$ , com valores que vão desde  $-0,79cal/mol$  até  $-1,02cal/mol$ , aproximadamente e a menor em  $10^{-6}ua$ , com valores que vão desde  $-0,74cal/mol$  até  $-1,12cal/mol$ , demonstrando que à medida que o módulo do campo elétrico aumenta sua  $E_{POT}$  diminui, evidenciando que as duas grandezas são inversamente proporcionais. Este caráter é mais bem observado no intervalo de tempo que vai de  $3,5$  até  $18$  pico-segundos ( $ps$ ), esse decaimento é devido à força de atrito entre a molécula de  $H_2$  e a parede do nanotubo de carbono. Quando  $E_{POT}$  possui valores negativos pode indicar uma energia de ligação.

A figura 7 demonstra o comportamento da energia cinética média  $E_{KIN}$  das moléculas de  $H_2$ , quando expostas a campos elétricos externos, cuja intensidade varia de  $10^{-8}ua$ , com valores que vão de  $700 cal/mol$  até  $1900cal/mol$ , aproximadamente, até  $10^{-6}ua$ , com valores que vão desde  $1100cal/mol$  até  $2000 cal/mol$ , aproximadamente. Ela evidencia que a molécula em repouso no início da simulação é atraída até ficar confinada em uma órbita de raio aproximadamente constante, também é possível verificar que à medida que a intensidade do campo elétrico  $E_{KIN}$  é aumentada também sofre variação no sentido positivo, outro fato relevante a ser relatado é que os melhores resultados são coletados na faixa entre  $3,5ps$  e  $18ps$ , com resultados distorcidos à partir destes valores, o que sugere um acúmulo de cargas no final do  $NC$ .

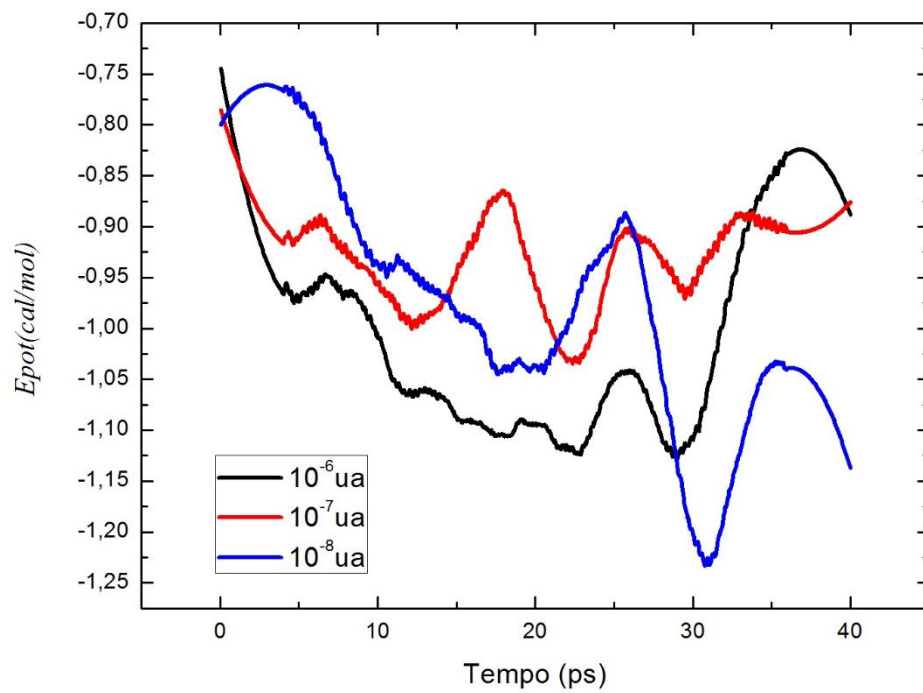


Figura 6:  $E_{POT}$  (cal/mol) versus Tempo (ps) para  $H_2$  girando internamente ao NC.

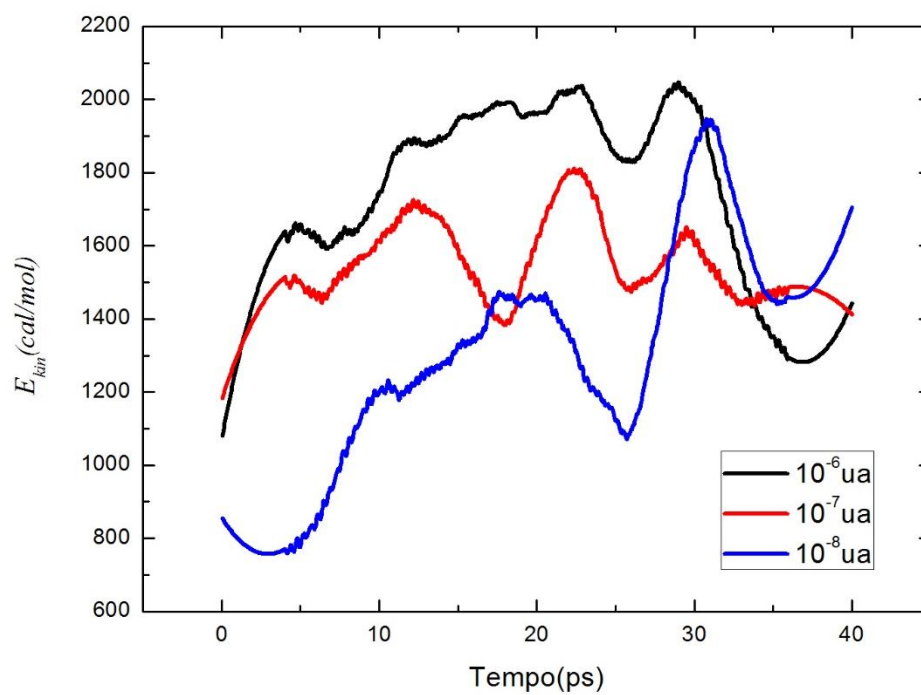


Figura 7:  $E_{KIN}$  (cal/mol) versus Tempo (ps) para  $H_2$  girando internamente ao NC.

A figura 8 mostra a energia total média ( $E_{TOT}$ ) variando de acordo com tempo do MC para cada simulação, com uamento progressivo da intensidade do campo elétrico constante e externo. Através da fígura é possível verificar que a molécula de  $H_2$  apresenta maior  $E_{TOTMédia}$  para o campo elétrico de intensidade  $10^{-6}ua$ , com valores que vão de  $800cal/mol$  até  $1200cal/mol$ , aproximadamente, e menor para  $10^{-8}ua$ , com valores que vão desde  $1050cal/mol$  até  $1200cal/mol$ , demonstrando que a variação da intensidade do campo elétrico funciona de maneira a injetar energia no sistema, desta maneira é possível dizer que o mesmo realiza trabalho, também é possível dizer que o tanto o crescimento quanto o decaimento do comportamento da energia total das moléculas de  $H_2$ , acompanha os dados observados da emissão e absoção de energia térmica da molécula, e de sua temperatura, evidenciando que o uamento da intensidade do campo elétrico, provoca um uamento da temperatura do sistema, com picos mais elevados no espectro de emissão e absorção de calor, também é possível verificar que os melhores dados são coletados na faixa entre  $3,5ps$  e  $18ps$ , sugerindo o acúmulo de cargas no final do nanotubo, demonstrando uasencia ou pouca passagem de corrente elétrica no interior do NC.

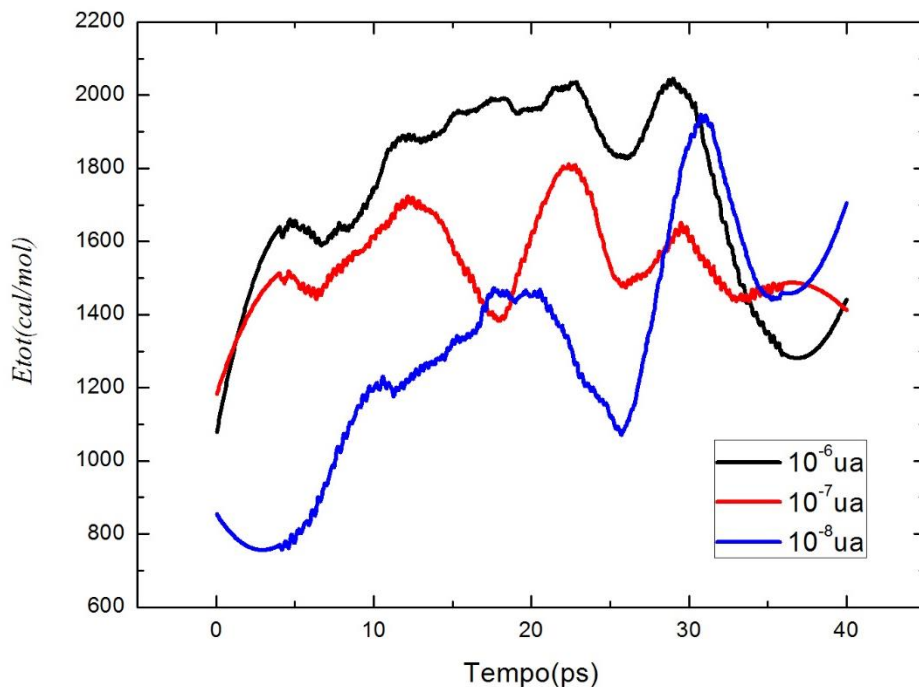


Figura 8:  $E_{TOT}$  (cal/mol) versus Tempo (ps) para  $H_2$  girando internamente ao NC.

A figura 9 mostra o calor específico molar ( $C$ ), em função do tempo das simulações de  $H_2$  para vários valores de campo do  $CM$  estudado, dentro do  $NC$  na faixa de que varia de  $10^{-8}ua$  até  $10^{-6}ua$ , em sentido crescente. A molécula demonstra ter um aumento de  $C$  a medida que a intensidade do campo elétrico uamenta, com limiar em  $10^{-5}ua$ , evidenciando assim uma relação diretamente proporcional entre as grandezas relacionadas. Na imagem é possível observar a dependencia do módulo do campo utilizado, sendo que este evidência uma leve variação que começa em torno de  $14,755 cal/(K.mol)$  em  $0 ps$  e alcança seu limiar instantaneamente próximo a  $15,025 cal/(K.mol)$ , deixando desta maneira de trocar energia térmica com o meio.

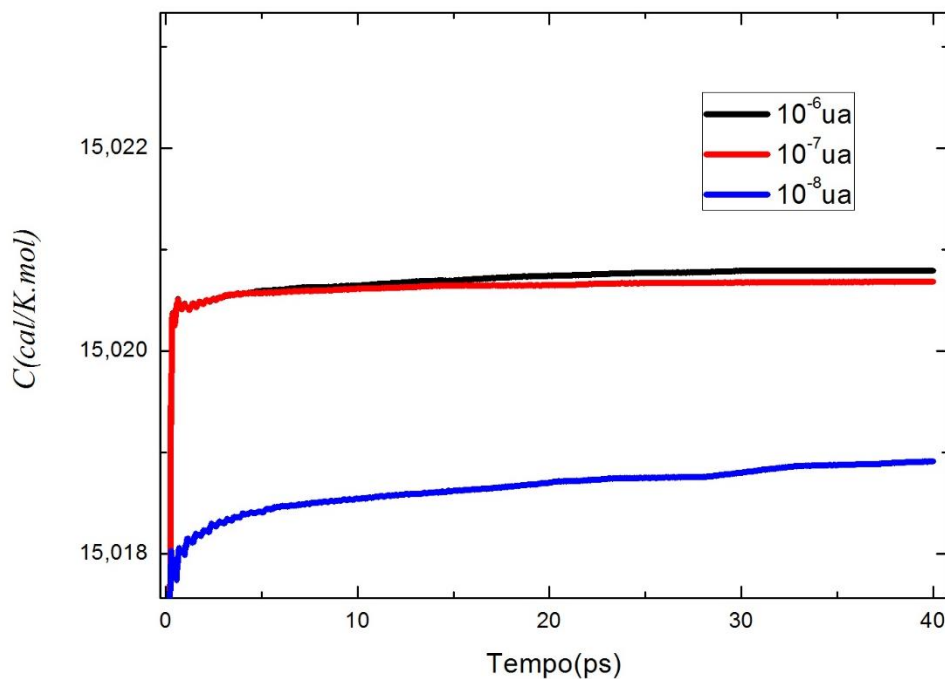


Figura 9:  $C$  (cal/mol.K) versus Tempo (ps) para  $H_2$  girando internamente ao  $NC$ .

A figura 10 mostra a variação da entropia molar ( $dS$ ) versus o tempo do *MC* proposto, projetado internamente ao nanotubo, para cada valor de campo elétrico, simulado no sentido crescente. Na figura é possível observar que a simulação na qual a intensidade do campo elétrico é igual a  $10^{-8} \text{ ua}$ , os valores de  $dS$  flutuaram em torno de valores que vão de  $3 \text{ cal/mol.K}$  até  $25 \text{ cal/mol.K}$ , aproximadamente, enquanto para o *CE* de intensidade  $10^{-7} \text{ ua}$ , apresenta valores que vão de  $4 \text{ cal/mol.K}$  até  $9 \text{ cal/mol.K}$ , aproximadamente, e para a simulação de com *CE* fixado em  $10^{-6} \text{ ua}$ , os valores de  $dS$  ficam contidos no intervalo que vai aproximadamente de  $5 \text{ cal/mol.K}$  até  $10 \text{ cal/mol.K}$ , com isso foi possível inferir que a medida que a intensidade do campo elétrico aumenta é observado uma menor flutuação nos valores da entropia molar, sendo que o *CE* que apresenta em média o maior valor e a simulação para  $10^{-6} \text{ ua}$  apresenta o menor valor médio, evidenciando um comportamento de proporcionalidade inverso entre as grandezas relacionadas, que por sua vez demonstram uma maior organização e estabilidade do sistema a medida que se aumenta o campo elétrico. É necessário ressaltar que os resultados de melhor qualidade foram relatados no intervalo entre  $3,5$  e  $18 \text{ ps}$ , e a partir destes valores de tempo, o que se observou foi um movimento no sentido de convergência entre os valores dos três *CE's*.

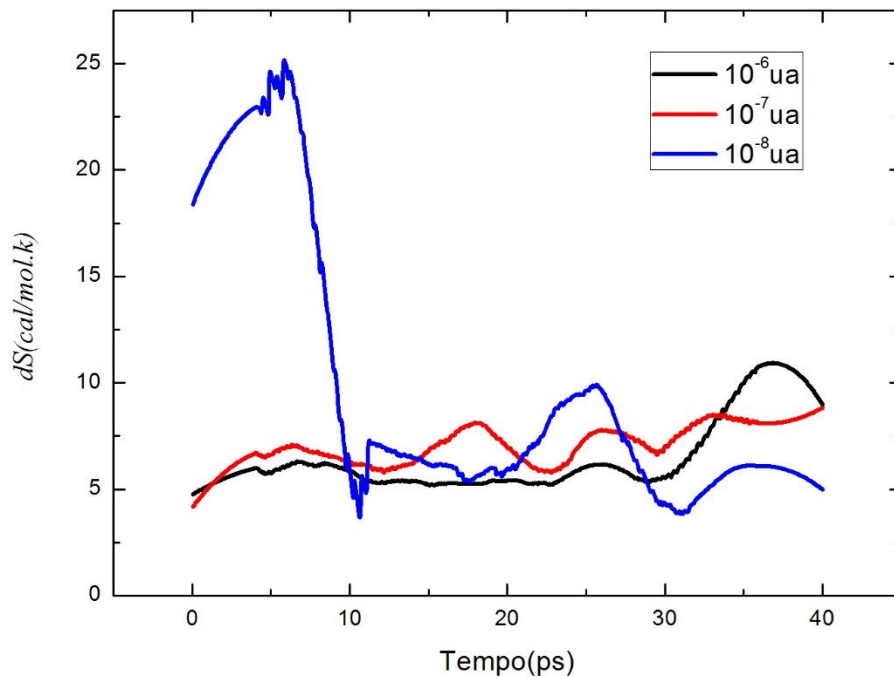


Figura 10:  $dS$  ( $\text{cal/mol.K}$ ) versus  $\text{Tempo}(\text{ps})$ , para  $\text{H}_2$  girando internamente ao *NC*.



A figura 11 descreve o fluxo de energia térmica em função do tempo, para vários valores de campo elétrico da molécula de  $H_2$ , na imagem é possível observar que a menor amplitude para tal grandeza é vista para o módulo do campo elétrico igual a  $10^{-8}ua$  e a maior amplitude é observada para  $10^{-6}ua$ , indicando que à medida que se aumenta a intensidade do campo elétrico externo na simulação, a amplitude do fluxo de energia térmica também aumenta, evidenciando com isso, que a mudança no valor do módulo do campo elétrico na simulação da molécula de  $H_2$  influencia na forma que a molécula emite e absorve calor, onde para campos menores a molécula demonstra emitir e absorver de maneira mais contínua, enquanto para campos maiores esse comportamento é dado através de picos mais acentuados.

A Figura 12 apresenta a variação média de temperatura da simulação da molécula de  $H_2$ , dentro do nanotubo de carbono, variando de acordo com o tempo, sob influência do campo elétrico de intensidade constante, cujo valor sofreu alteração de  $10^{-6}ua$  até  $10^{-8}ua$ . Ela mostra que a temperatura média da simulação para o valor de campo elétrico  $10^{-8}ua$  rendeu os menores valores, situados aproximadamente entre  $40K$  e  $100K$ , com a  $10^{-7}ua$  apresentando valores intermediários, situados aproximadamente entre  $55K$  e  $125K$ , enquanto os maiores valores foram observados para o módulo de campo elétrico igual a  $10^{-6}ua$ , com valores situados aproximadamente entre  $70K$  e  $140K$ , mostrando que a média da temperatura de simulação e o valor da intensidade do campo elétrico apresentam comportamentos diretamente proporcionais para o  $MC$  proposto, com os dados sugerindo que o aumento da intensidade do campo elétrico, gera aumento do fluxo de energia térmica para o interior da molécula. No tempo inferior de  $3.5 ps$  existe mesmo valores de Temperatura inicial de  $0$  a  $3.8 ps$  para  $10^{-5}ua$  e  $10^{-6}ua$ . A partir de  $13 ps$  existe um campo elétrico para três valores consecutivos de temperatura inicial devido a geração de carga elétrica para fluir longitudinalmente nos átomos de  $NC$  gerando o campo magnético, o qual junto com o campo elétrico externo produzem o campo evanescente. Este seria o campo ideal que distingue várias temperaturas bem definidas. A partir de  $18 ps$  começa a parte não diretamente proporcional ao campo elétrico.

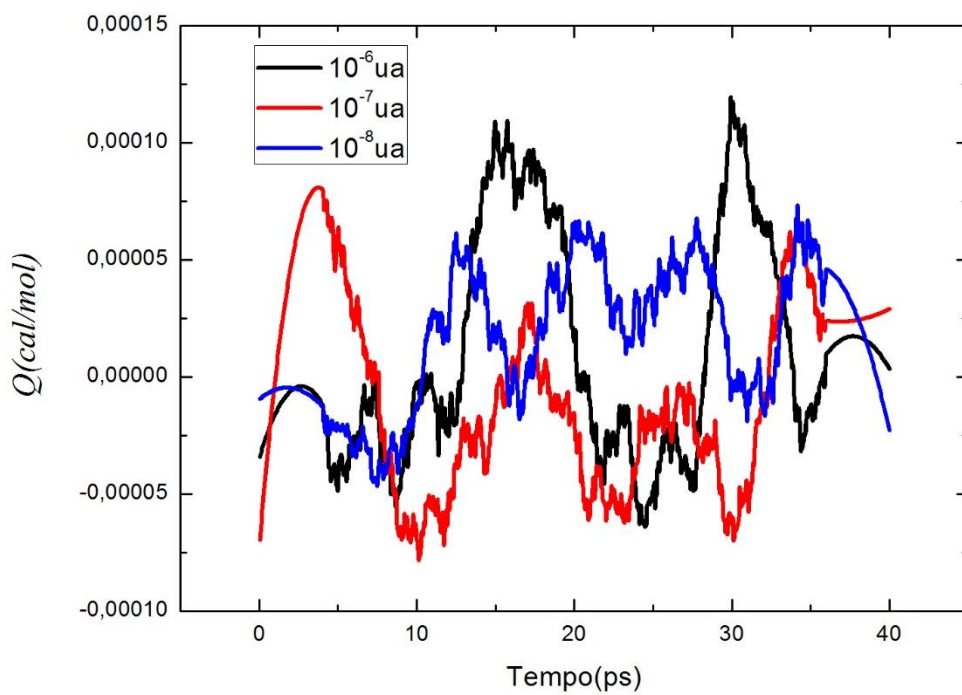


Figura 11:  $Q(cal)$  versus  $tempo(ps)$ , para o  $H_2$  girando internamente, ao NC.

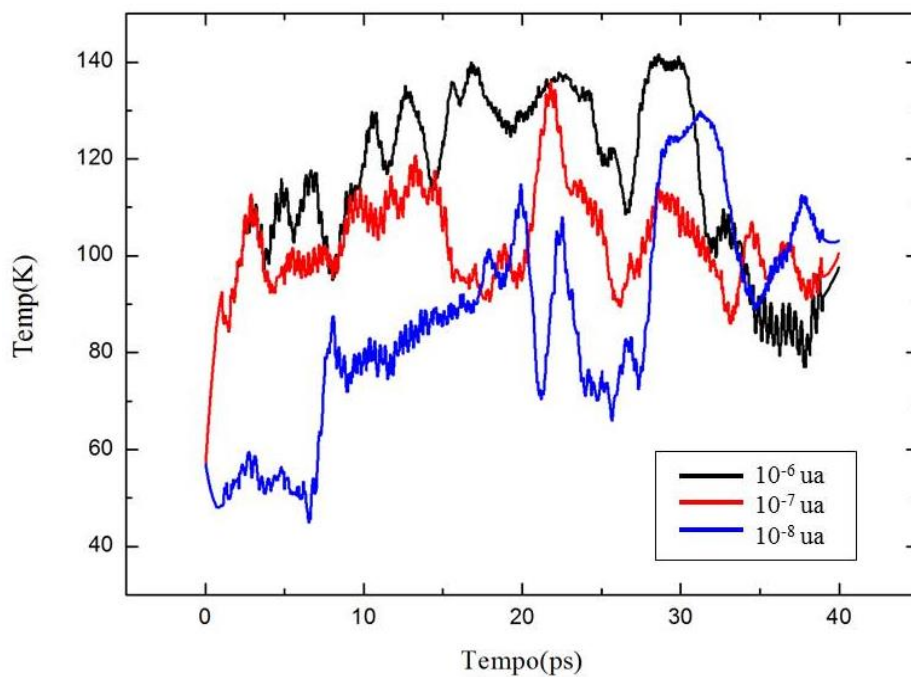


Figura 12:  $Temperatura(K)$  versus  $Tempo(ps)$ , para o  $H_2$  girando internamente ao NC.

A figura 13 mostra o comportamento do  $H_2$  em relação ao centro  $NC$ , quando este foi girando internamente ao  $NC$  (raio interno =  $RM_{IN}$ ) e externamente ao  $NC$  (raio externo =  $RM_{EXT}$ ) no final da simulação, baseado na imagem é possível inferir que, quando  $H_2$  foi depositada na área exterior ao  $NC$ , o  $RM_{EXT}$  variou entre um mínimo de  $8,86 \text{ \AA}$  e máximo de  $9,25 \text{ \AA}$  quando exposto a campos eléctricos que vão desde  $10^{-6} ua$  até  $10^{-8} ua$ , sendo que estes demonstraram variação dos valores até a intensidade de  $5 \times 10^{-7} ua$ , mostrando um limiar que chamamos  $CE_{SAT}$ . Enquanto na situação em que  $H_2$  foi girando na área interna do  $NC$ , foram obtidos valores variando de  $2.26 \text{ \AA}$  até  $3.26 \text{ \AA}$ , quando expostos às mesmas intensidades de campo do primeiro caso. Tendo atingido seu  $CE_{SAT}$  para a mesma intensidade de antes. A partir dessa informação, podemos ver que os valores encontrados quando o  $H_2$  é colocado externamente à  $NC$ , são ligeiramente mais elevados do que aqueles encontrados, quando é girando no interior do  $NC$ , tal informação esta de acordo com a análise de  $E_{POT}$ , evidenciando uma maior energia de ligação no sistema quando  $H_2$  é girando no interior do  $NC$ . Outro fato relevante esta relacionado com o intervalo de intensidades do  $CE$  para o qual se observou variações nos raios e o valor para o qual a intensidade do campo não muda os valores de raio ( $CE_{SAT}$ ), haja vista que esta permite a detecção de moléculas de  $H_2$  em ambientes de difícil acesso e evita o desperdício de energia em tal procedimento.

A Figura 14 demonstra o esquema de alinhamento de dois  $NC$ 's que estão emparelhados, a uma determinada distância que sofreu várias modificações, sendo uma para cada simulação, a fim de determinar diversas propriedades termodinâmicas do sistema, a partir destas simulações foi possível verificar as distâncias mínimas e máximas para qual a molécula de  $H_2$  é confinada e órbita entre os  $NC$ 's e em volta dos mesmos, este fato demonstra que para tais distâncias a molécula de  $H_2$  interpreta o sistema como um par de armadilhas, e além destes limiares, como individuais. Com tais simulações também foi possível aferir a distância ótima entres os  $NC$ 's para qual a molécula de  $H_2$  faz a trajetoria mais estável possível, para  $NC$ 's do diâmetro estudado.

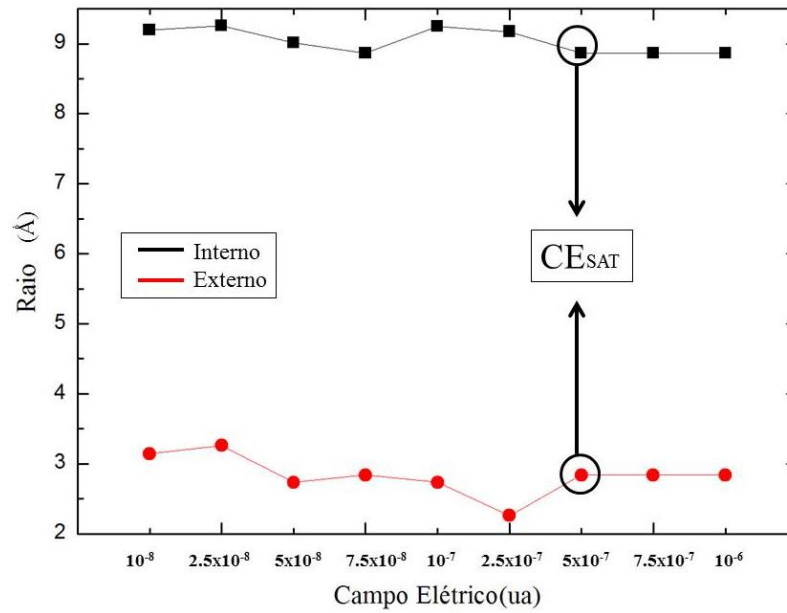


Figura 13: *Raio (Å) versus campo elétrico (au)* com  $H_2$  girando internamente (linha negra) e externamente (linha vermelha), ao NC.

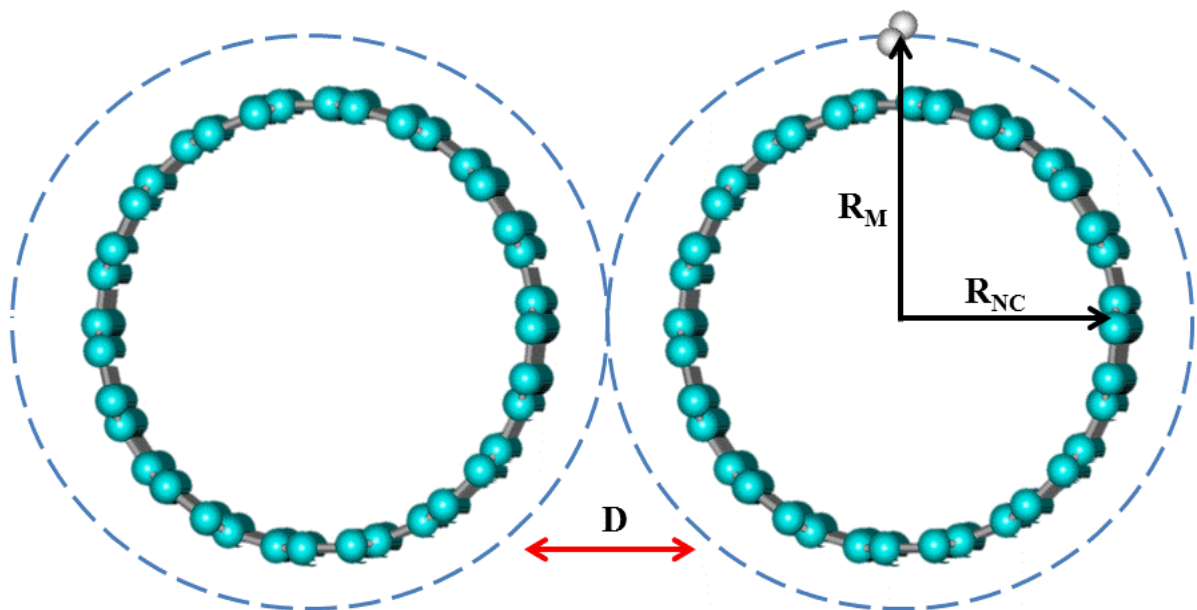


Fig. 14:  $H_2$  orbitando em dois nanotubos de carbono, com efeito do campo elétrico e variando a temperatura, similar ao comportamento de uma ligação covalente entre dois átomos de Hidrogênio.

## 6 CONCLUSÃO

Após utilizar o método *DM* para simular o comportamento de moléculas de  $H_2$  as proximidades do *NC*, de para diferentes valores de intensidade de *CE*, foi possível observar o atrelamento das mesmas ao *NC*, com variações em propriedades termodinâmicas tais como  $E_{KIN}$ ,  $E_{POT}$ ,  $E_{TOT}$ ,  $Temp$ ,  $Q$ ,  $dS$  até um determinado valor limiar oque indica que existem campos de saturação para tal sistema, outra informação importante que pode ser obtida, advém das mudanças de temperatura das moléculas de  $H_2$ , em conjunto com a quantidade de calor cedido ou absorvido, tais informações são verificadas tanto nas formações com o *NC* disposto de maneira Individual, quanto para formação dupla do mesmo, com restrições quanto a distância na disposição dos *NC*'s. Com isso, é possível inferir que a técnica apresentada neste trabalho parece ser muito eficaz, no que diz respeito à captura de  $H_2$  e que tal processo ocorre devido ao efeito de um potencial atrativo evanescente como observado em Chuat e coworkers. Em contraste com as conclusões anteriores que a teoria seria expressa como um potencial de ação gerado por emissões electromagnéticas de onda dentro do *NC*, nossos dados mostraram que a ação de *CE* em conjunto com as forças de van der Walls proveniente do *NC* é suficiente para gerar o potencial atrativo. Este sistema demonstra potencial para ser usado como um eficiente sensor para detecção de moléculas de  $H_2$ , quando estes são expostos a *CE* com direção longitudinal ao *NC*, no entanto não foi verificado o efeito evanescente no  $H_2$  para *CE* uniformes externos fora do eixo longitudinal do *NC*.

## REFERÊNCIAS

1. Ackermann T, Soder L.; An overview of wind energy-status, 2002,. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 6, pp. 67-128.
2. Rosa, Sérgio E. S. & Gomes, Gabriel L.; O pico de Hubbert e o futuro da produção mundial de petróleo, 2004. **Revista do BNDES**, Rio de Janeiro, Vol. 11, No. 22, p. 21-49, Dezembro de 2004.
3. Adelman, M., The real oil problem, **Agence France Press**, v. 27, n.1 , pp. 16-21, 2004.
4. ANP. Agência Nacional do Petróleo. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural. Rio de Janeiro: ANP, 2006.
5. Abdollahi, M. et al.; Ultra-pure hydrogen production from reformat mixtures using a palladium membrane reactor system, 2012. **Journal of Membrane Science**, V. 390-391, pp. 32-42.
6. Rana M. S, Ancheyta, J., Rayo P. , Maity S. K. , effect of alumina preparation on hydrodematallization and hydrodesulphurization of Maya Crude, **catal. Today** 98, pp.151-160, 2004.
7. Barroso, J.; Mensagem do Presidente da Comissão Europeia. In Ribeiro, Fernando Ramôa, (ed.). A Energia da Razão Por uma sociedade com menos CO<sub>2</sub>, Gradiva. Lisboa. ISBN 978- 989-616-321-1, 2009.
8. Santos, F. D.; Os Desafios Ambientais Criados pela Grande Aceleração do Pós-Guerra. Nação e Defesa. Lisboa: Europress, 2009; Nº 122. p.61-78.
9. Intergovernmental Panel on Climate Change Climate Change 2007: **Synthesis Report**. p.36., 2007.
10. Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E.; C<sub>60</sub> Buckminsterfullerene; **Nature**, v. 318, p.162-163, 1985.

11. Iijima, S.; Helical Microtubules of graphitic Carbon; **Nature**, v.354, p.56-58, 1991.
12. Zhang, W. D., Shen, L., Phang, I. Y., Liu, T. X.; Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding; **Macromolecules**, v. 37, n. 2, p. 256-259, 2004.
13. Fyta, M., Mathioudakis, C., Remediakis, I. N., Kelires, P. C.; Carbon-based nanostructured composite films: Elastic, mechanical and optoelectronic properties derived from computer simulations; **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 4, p. 696-702, 2011.
14. Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., Gun'ko, Y. K.; Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites; **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1624-1652, 2006.
15. Shokrieh, M., Rafiee, R.; A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites; **Mechanics of Composite Materials**, v. 46, n. 2, p. 155-172, 2010.
16. Bansal, M., Srivastava, R., Lal, C., Kamalasanan, M. N., Tanwar, L. S.; Carbon nanotube-based organic light emitting diodes; **Nanoscale**, v. 1, n. 3, p. 317-330, 2009.
17. Yukui, L., Changchun, Z., Xinghui, L.; Field emission display with carbon nanotubes cathode: prepared by a screen-printing process ; **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 11, p. 1845-1847, 2002.
18. Huang, B.-R., Lin, T.-C., Chu, J. P., Chen, Y.-C.; Long-term stability of a horizontally-aligned carbon nanotube field emission cathode coated with a metallic glass thin film; **Carbon**, v. 50, n. 4, p. 1619-1624, 2012.
19. Liu, S., Ye, J., Cao, Y., Shen, Q., Liu, Z., Qi, L., Guo, X.; Tunable hybrid photodetectors with superhigh responsivity; **Small**, v. 5, n. 21, p. 2371-2376, 2009.

20. Cao, J., Nyffeler, C., Lister, K., Ionescu, A. M.; Resist-assisted assembly of single-walled carbon nanotube devices with nanoscale precision; **Carbon**, v. 50, n. 5, p. 1720-1726, 2012.
21. Wang, C., Zhang, J., Ryu, K., Badmaev, A., DE ARCO, L. G., Zhou, C.; Wafer-Scale Fabrication of Separated Carbon Nanotube Thin-Film Transistors for Display applications; **Nano Letters**, v. 9, n. 12, p. 4285-4291, 2009.
22. Engel, M.; Small, J. P.; Steiner, M.; Freitag, M.; Green, A. A.; Hersam, M. C.; Thin Film Nanotube Transistors Based on Self-Assembled, Aligned, Semiconducting Carbon Nanotube Arrays, **AVOURIS, P. ACS Nano**, v. 2, n. 12, p. 2445-2452, 2008.
23. Wind, S. J., Radosavljevic, M., Appenzeller, J.; Transistor structures for the study of scaling in carbon nanotubes; AVOURIS, P., **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 21, n. 6, p. 2856-2859, 2003.
24. Cui, T. H., Xue, W. A.; A thin-film transistor based acetylcholine sensor using self-assembled carbon nanotubes and SiO<sub>2</sub> nanoparticles; **Sensors and Actuators B Chemical**, v. 134, n. 2, p. 981-987, 2008.
25. Lu, J.; Liu, Q. H.; Yu, L. L.; Li, H.; Qin, R.; Jing, Z.; Zheng, J. X.; Gao, Z. X.; AllMetallic High-Performance Field Effect Transistor Based on Telescoping Carbon Nanotubes: An ab Initio Study; **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6933-6938, 2011.
26. Repetto, P.; Dussoni, S.; Gatti, F.; Pergolesi, D.; Gastaldo, L.; Valle, R.; Gomes; Fabrication of field effect transistor based on carbon nanotubes; **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, v. 520, n. 1-3, p. 599-601, 2004.
27. Thostenson, E. T., Chou, T. W.; Carbon nanotube networks: sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing; **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2837-2841, 2006.



28. Liu, Phang, I. Y., Shen, L., Chow, S. Y., Zhang, W.-D.; Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites; **Macromolecules**, v. 37, n. 19, p. 7214-7222, 2004.
29. Thostenson, E. T., Chou, T. W.; Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization; **Journal of Physics D:Applied Physics**, v. 35, n. 16, p. L77, 2002.
30. Muñoz, E., Suh, D. S., Collins, S., Selvidge, M., Dalton, A. B., Kim, B.G., Razal, J. M., Ussery, G., Rinzler, A. G., Martínez, M. T.; Highly Conducting Carbon Nanotube/Polyethyleneimine Composite Fibers; **Advanced Materials**, v. 17, n. 8, p. 1064-1067, 2005.
31. Peng H., Jain M., Peterson D. E., Zhu Y., Jia, Q.; Composite Carbon Nanotube/Silica Fibers with Improved Mechanical Strengths and Electrical Conductivities; **Small**, v. 4, n. 11, p. 1964-1967, 2008.
32. Chopra, S.; Mcguire, K.; Gothard, N.; Rao, A. M.; Pham,.; Selective gas detection using a carbon nanotube sensor; **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 11, p. 2280-2282, 2003.
33. Ueda, T.; Norimatsu, H.; Bhuiyan, M. M. H.; Ikegami, T.; Ebihara, K.; NO sensing property of carbon nanotube based thin film gas sensors prepared by chemical vapor deposition techniques; **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers**, v. 45, n. 10B, p. 8393-8397, 2006.
34. Dai, H. J.; Pengfei, Q. F.; Vermesh, O.; Grecu, M.; Javey, A.; Wang, O.; Peng, S.; Cho, K. J.; Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection; **Nano Letters**, v. 3, n. 3, p. 347-351, 2003.
35. Li, J.; Lu, Y. J.; Ye, Q.; Cinke, M.; Han, J.; Meyyappan, M.; Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection; **Nano Letters**, v. 3, n. 7, p. 929-933, 2003.

36. Cava, C. E.; Salvatierra, R. V.; Alves, D. C. B.; FERLUATO, A. S.; Zarbin, A. J. G.; Roman, L. S.; Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection; **Carbon**, v. 50, n. 5, p. 1953-1958, 2012.
37. Lee, J. H.; Nguyen, V. H.; Kim, H. R.; The Enhanced Gas Sensing Characteristics of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped SnO<sub>2</sub> by the Addition of Multi Wall Carbon Nanotubes; **Sensor Letters**, v. 9, n. 1, p. 283-287, 2011.
38. Kuaffman, D. R.; Star, A.; Carbon Nanotube Gas and Vapor Sensors; **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 35, p. 6550-6570, 2008.
39. Fam, D. W. H.; Palaniappan, A.; Tok, A. I. Y.; Liedberg, B.; Moochhala, S. M. A.; A review on technological aspects influencing commercialization of carbon nanotube sensors; **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 1, p. 1-7, 2011.
40. Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhuas, G.; Dresselhuas, M. S. ; Electronic structure of chiral graphene tubules; **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 18, p. 2204- 2206, 1992.
41. Osheroff, Q. D., Richardson, R. C. and Lee D. M.; Evidence for a New Phase of Solid He<sub>3</sub>; **Physical review letters**, v. 28, n. 14, p. 885- 888, 1972.
42. Chu, S., Bjorkholm, J. E., Ashkin A. and Cable A.; Experimental Observation of Optically Trapped Atoms; **Physical review letters**, v.57, n.3,p. ,1986.
43. Davis, K.B., Mewes, M.-O., Andrews, M. R., van Druten, N. J., Durfee, D. S., Kurn, D. M. and Ketterle, W.; Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms; **Physical review letters**, v.75, n.22, p.3969- 3674 , 1995.
44. Chu, S.; The manipulation of neutral particles; **Rev. Mod. Phys**, v.70, p.685-706, 1998.

45. Kovachy, T.; Hogan, J. M.; Sugarbaker, A.; Dickerson, S. M.; Donnelly, Chris Overstreet, C. A.; Kasevich M. A.; Matter wave lensing to picokelvin temperatures; **Phys. Rev. Lett.** V.114, n. 14 ,p.143004, 2015.
46. Friebel, S.; D'andrea, C.; Walz, J.; Weitz, M.; Hänsch, T. W.; CO<sub>2</sub>-laser optical lattice with cold rubidium atoms; **Physical Review**, v.57, n. 1, 1998.
47. Hogan, J. M.; Johnson, D. M. S.; Dickerson, S.; Kovachy, T.; Sugarbaker, A.; Chiow, S.; graham, P. W.; Kasevich, M. A.; SAIF, B.; Rajendran, S.; BOUYER, P.; Seery B. D.; Feinberg L.; Keski-kuha R.; An atomic gravitational wave interferometric sensor in low earth orbit (AGIS-LEO); **General Relativity and Gravitation**; V. 43, Issue 7, p. 1953-2009, 2011.
48. Chu T. A.; Nga D. T.; Thao T. T.; Thanhgo V.; Trapping cold atoms by a carbon nanotube; Viet N. A. **Mod.Phys. Lett.B**, v.25, p.979, 2011.
49. Goodsell A.; Ristroph T.; Golovchenko J. A.; L.V. Hua; Field Ionization of Cold Atoms near the Wall of a Single Carbon Nanotube; *Physical review letters*, v.104, p.133002 – 4, 2010.
50. Chelmecka E.; Pasterny K.; Kupka T.; Stobinski, L.; DFT studies of COOH tip-functionalized zigzag and armchair single wall carbon nanotubes; *MolStruc- Theochem.* v.18, pp. 2241-2246, 2012.
51. Patterson R.; Vohra Y. K.; Weir S. T.; Akella J.; Single-wall carbon nanotubes under high pressures to 62 GPa studied using designer diamond anvils; *Nanosci. Nanotechnol.* V.1, 143-147 , 2001.
52. Luanois P. A.; Marucci and Vigolo B., Bernier P., Derré A. and P. Poulin; structural characterization of nanotube fibers by x-ray scattering; *J. Nanosci. Nanotechnol.* 1, p.125-128, 2001.
53. Sinnott S. B.; Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes; *J. Nanosci. Nanotechnol.*, v.2, n.2, p.113-123, 2002.

54. Ashkin A.; Dziedzic J. M.; Bjorkholm J. E.; Chu S.; Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles; **Optics letters**, v. 11, v. 5,p.288-290, 1986.
55. Chatterjee S.; Meyerovich A. E.; Bose-Einstein condensation of interacting gases in traps with and without optical lattice; **Physical Review A**, v.79, p.033628, Iss. 3, 2009.
56. Sandoval L., Reina C., Marian J., Formation of nanotwin networks during high-temperature crystallization of amorphous Germanium, *Scientific reports*, v.5, n. 17251, 2015.
57. Chiang, Y.L., Chang, Y.C., Chiang, I.C., Mak, H.M., Hwang, I.S., Shih, Y.L., Atomic Force Microscopy Characterization of Protein Fibrils Formed by the Amyloidogenic Region of the Bacterial Protein MinE on Mica and a Supported Lipid Bilayer, 2015.
58. Kim Y., Warren S. C., Stone J. M., Knight J. C., Neil M. A. A., Paterson C., Dunsby C. W., and Paul M. W. Frenchadaptive multiphoton endomicroscope incorporating a polarization-maintaining multicore optical fibre, **Journal of selected topics in quantum electronics**, V. 22, N. 3, 2016
59. Pople J. A., Beveridge D. L. *Approximate Molecular Orbital Theory* New York: McGraw Hill, 1970.
60. Burkert, U. e Allinger, N. L. *Molecular Mechanics*. ACS Monograph no 177, American Chemical Society, Washington, 1982.
61. Born, M., Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik*, vol. 389, Issue 20, pp.457-484, 1927.
62. Clark T. and Wiley J.. *A Handbook of Computational Chemistry - A Practical Guide to Chemical*, New York, 1985.
63. Fleming H., Força de van der Waals. Universidade de São Pualo: USP, 2007
64. Lowe, J. P. *Quantum Chemistry*. Academic Press, San Diego, California, 1978./ Pople, J.A., Beveridge, D. L., *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, 1970.
65. Landua, Lifshitz, *Statistical Physics*, 1987.

66. Maryam M.; Mahmoud M.; The B-doped SiC nanotubes: A computational study; **J MolStruc- Theochem.** v. 953, p. 134-138, 2010.
67. Santos E. C.; Neto A. F.; Maneschy C. E.; Chen J.; Ramalho T. C.; Neto A. M.; A Molecular Dynamics of cold neutral atoms captured by carbon nanotube under electric field and thermal effect as a selective atoms sensor, **J Nanosci Nanotechnol.**;v.15(5), pp. 3677-80, 2015.
68. Neto A.M.J.C.; Carbon nanotube and iron circle as molecular motor controlled by visible light, **J. Comput. Theor. Nanosci.** V.4, pp.745-748, 2007.
69. Neto A.M.J.C.; Toroidal Carbon Nanotube as Molecular Motor, **J. Comput. Theor. Nanosci.** V.4, pp.107-110, 2007.
70. Neto A.M.J.C.; Carbon Nanotube and Iron Circle as Molecular Motor Under Temperature Effect ,**J. Comput. Theor. Nanosci.** , V.5, pp.314-316, 2008.
71. Neto A.M.J.C; Mota G.V.D., Carbon Nanotube and Ordinary Nanowire Track as Molecular Motor Under Temperature Effect, **J. Comput. Theor. Nanosci.** V.5, pp.311-313, 2008.
72. Neto A.M.D.J.C.; Pontes A.N.; Mota G.V.D.S., Oscillating Semicircle and Carbon Nanotube as Molecular Motor Under Temperature Effect ,**J. Comput. Theor. Nanosci.** V.5, pp.602-604, 2008.
73. Neto A.M.D.J.C., Molecular Carbon Nanotubes as Molecular Gun Under Temperature Effect , **J. Comput. Theor. Nanosci.** V.5, pp.605-607, 2008.
74. Neto A.M.D.J.C.; Pontes A.N.; Mota G.V. D.S., Oscillating Semicircle and Carbon Nanotube as Molecular Motor Controlled by Visible Light , **J. Comput. Theor. Nanosci.** V.5, pp.102-105 , 2008.
75. Neto A.M.D.J.C.; Mota G.V.D.S., Carbon Nanotube and Nanostring Like Pitchfork as Molecular Gun, **J. Comput. Theor. Nanosci.**V. 5, pp.106-108, 2008.
76. HYPERCHEM (TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601,[www.hyper.com](http://www.hyper.com).

