



Mário da Cruz Mira

**Propriedades termodinâmicas de fases
poliméricas de C₆₀ estudadas por simulações de
dinâmica molecular**



Mário da Cruz Mira

**Propriedades termodinâmicas de fases
poliméricas de C₆₀ estudadas por simulações de
dinâmica molecular**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física, realizada sob a orientação científica do Doutor António Luís Campos de Sousa Ferreira, Professor do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e coorientação do Doutor Manuel António Dos Santos Barroso, Professor do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

o júri / the jury

presidente / president

Ricardo Assis Guimarães Dias

Professor auxiliar da Universidade Aveiro (por delegação da Reitoria da Universidade de Aveiro)

vogais / examiners
committee

António Luís Campos De Sousa Ferreira

Professor associado da Universidade de Aveiro (orientador)

José Maria Cantista de Castro Tavares

Professor adjunto do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

**agradecimentos /
acknowledgements**

Agradeço ao Prof. António Luís Ferreira, ao Prof. Manuel Barroso e ao João Sousa por me terem acompanhado e ajudado ao longo deste ano de projeto.

Palavras chave

Fulerenos, C₆₀, fases poliméricas, AIREBO, dinâmica molecular, energia livre

Resumo

Recorrendo a ferramentas de dinâmica molecular procurou-se estudar as principais fases poliméricas do fulereno C₆₀, fases ortorrômbica e tetragonal. Usando o potencial empírico AIREBO para cálculos de energia foi possível testar a sua aplicabilidade a sistemas de fulerenos e simular ambas as fases com células unitárias com diferentes dimensões. Com os resultados das simulações foi possível observar o comportamento a nível de estrutura atômica, e calcular diagramas de energia livre relativa recorrendo ao método dos histogramas múltiplos.

Keywords

Fullerenes, C₆₀, polymeric phases, AIREBO, molecular dynamics, free energy

Abstract

Resorting to molecular dynamics tools we sought to study the main phases of polymeric fullerite of C₆₀, the orthorhombic and tetragonal phases. Using the empirical potential AIREBO for energy calculations it was possible to test the applicability of the systems of fullerenes and simulate both phases with different unit cell dimensions. With the results obtained from the simulation we observed the behavior of structure at an atomic-level and calculate diagrams of the relative free energy using the multiple histogram method.

Conteúdo

Conteúdo	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
1 Introdução	1
2 Fases de C₆₀	3
2.1 Fase ortorrômbica	4
2.2 Fase tetragonal	5
2.3 Fase romboédrica	6
3 Metodologia	7
3.1 Dinâmica Molecular	7
3.2 Potencial de interação AIREBO	9
3.2.1 Aplicação do potencial AIREBO	11
3.3 Energia livre relativa	14
3.3.1 Método dos histogramas múltiplos	15
4 Simulações no espaço de estruturas tetragonais	19
4.1 Minimização de energia a $T = 0$ K	19
4.1.1 Fase ortorrômbica	20
4.1.2 Fase tetragonal	23
4.2 Simulações em ensemble canônico	24
4.3 Cálculo da energia livre relativa	29
5 Conclusões	33
Bibliografia	35
A Tabelas de configurações	39
B Distribuição do centro de massa na fase tetragonal	41

Lista de Figuras

2.1	Representação de 3 fases poliméricas de C_{60} . a) Elemento da cadeia unidimensional de fulerenos C_{60} na fase ortorrômbica; b) Conjunto de fulerenos C_{60} numa camada bidimensional na fase tetragonal; c) Conjunto de fulerenos C_{60} numa camada bidimensional na fase romboédrica.	4
2.2	Perspetivas segundo os eixos y e x , respetivamente, de um estrutura polimérica na fase ortorrômbica.	5
2.3	Perspetivas segundo os eixos y e x , respetivamente, de uma estrutura polimérica na fase tetragonal T	6
2.4	Perspetiva segundo um eixo a da fase romboédrica.	6
3.1	Parte de uma molécula C_{60} onde se identifica os dois tipos de ligação. hh é uma ligação covalente dupla que separa dois hexagonos, hp é uma ligação covalente simples que separa um hexágono de um pentágono.	11
3.2	Gráficos o valor da energia em função da distância entre duas moléculas C_{60} . A vermelho está representado o valor energia potencial da estrutura antes de sofrer a minimização, e a linha azul é o caso após a minimização. a) Interação entre duas moléculas no vazio (dímero); b) Interação numa cadeia de fulerenos.	12
4.1	Célula unitária da rede bcc usada, na qual os valores de a e c variam para cada ponto termodinâmico.	20
4.2	Energia potencial (eV) após minimização CG da fase polimérica ortorrômbica. O ponto circular (0.781; 645.7) é o mínimo absoluto obtido -824.13 eV. O ponto quadrado (0.75; 680) é o ponto obtido pelo método DFT[3]	21
4.3	À esquerda está representada a célula unitária ortorrômbica da estrutura observada experimentalmente [11], onde $a' \lesssim b' < c'$ e as ligações são feitas na direção do eixo x . À direita está representada a célula unitária tetragonal usada na simulação, onde $c < a$ e as ligações são feitas na direção do eixo z	21
4.4	Duas estruturas na fase ortorrômbica na zona de menor energia. a) estrutura correspondente ao ponto (0.775; 645.71) com energia -823.64 eV; b) estrutura correspondente ao ponto (0.781; 645.71) com energia -824.13 eV.	22

4.5	Energia potencial (eV) após minimização CG da fase polimérica tetragonal. O ponto circular (1.583; 610) é o mínimo absoluto com energia -827.72 eV. Para comparação estão representados: o ponto quadrado (1.600; 607) obtido por DFT[3]; o ponto triangular (1.645; 617) corresponde aos valores da estrutura observada experimentalmente[11]	23
4.6	Gráficos da energia interna média, \bar{U}_T (eV), obtidos por simulação NVT a várias temperaturas na zona ($racio, Vpm(\text{Å}^3)$) correspondente à fase polimérica ortorrômbica. O ponto corresponde à posição do mínimo absoluto da energia interna.	25
4.7	Representação das estruturas ortorrômbicas O e O' , correspondendo respectivamente à estrutura após a minimização inicial e à estrutura simulada para $T \neq 0$ K. As ligações intermoleculares são feitas na direção z	26
4.8	Gráficos da energia interna média, \bar{U}_T (eV), obtidos por simulação NVT a várias temperaturas na zona ($racio, Vpm(\text{Å}^3)$) correspondente à fase polimérica tetragonal. O ponto corresponde à posição do mínimo absoluto da energia interna.	27
4.9	Variação da energia potencial U ao longo da simulação do ponto (1.65; 618.33) na fase tetragonal T . O gráfico da direita é uma ampliação na zona de interesse do gráfico da esquerda. As linhas a tracejado assinalam os momentos de mudança de temperatura e as linhas a vermelho marcam alterações abruptas no valor da energia não causadas por alterações de temperatura.	28
4.10	Ilustração da estrutura molecular após a quebra da ligação C-C.	28
4.11	No gráfico da esquerda está representado o histograma bidimensional da posição em (x, y) do centro de massa de uma molécula em relação a uma camada adjacente, na fase tetragonal (T). No histograma da direita é está representada a distribuição da posição em z do mesmo centro de massa. Os triângulos apontam o valor médio esperado $x = y = a/2 = 4.542 \text{Å}$ e $z = c/2 = 7.494$	29
4.12	Gráficos da energia livre relativa de Helmholtz da fase polimérica ortorrômbica O' a várias temperaturas. No eixo x varia o $racio$, no eixo y varia o volume por molécula Vpm com escala em $\text{Å}^3/\text{molécula}$. No primeiro gráfico está representada a variação da posição do mínimo de energia livre com o aumento da temperatura.	31
4.13	Gráficos da energia livre relativa de Helmholtz da fase polimérica tetragonal T a várias temperaturas. No eixo x varia o $racio$, no eixo y varia o volume por molécula Vpm com escala em $\text{Å}^3/\text{molécula}$. No primeiro gráfico está representada a variação da posição do mínimo de energia livre com o aumento da temperatura.	32
B.1	Conjunto de histogramas bidimensionais de 9 pontos do espaço ($racio, Vpm(\text{Å}^3)$) da fase polimérica tetragonal.	42

Lista de Tabelas

3.1	Tabela de comparação de valores para um dímero de fulerenos C_{60} obtidos por diferentes meios. A ligação $C_a - C_a$ é a ligação entre átomos de carbono do mesmo monómero que constitui um lado do anel, e $C_a - C_b$ é a ligação entre os átomos de monómeros diferentes. L é o comprimento total do dímero.	14
4.1	Tabela de comparação de valores correspondentes à fase polimérica tetragonal.	24
A.1	Posições atômicas correspondentes à fase ortorrômbica (O)[11]	39
A.2	Posições atômicas correspondentes à fase tetragonal (T)[11]	40
A.3	Posições atômicas correspondentes à fase romboédrica (R)[11]	40

Capítulo 1

Introdução

O estudo dos sistemas de fulerenos, nomeadamente da molécula C_{60} , tem vindo a ganhar interesse desde a sua descoberta em 1986[1]. Esta forma de carbono tem vindo a revelar potenciais aplicações tecnológicas tanto pelas suas propriedades mecânicas como pelas suas propriedades elétricas. Experimentalmente foi possível observar que estas moléculas podem criar ligações covalentes entre si quando expostas a determinadas condições. Por meio destas ligações as moléculas C_{60} podem formar estruturas poliméricas cristalinas com diferentes propriedades físicas.

A aplicação de métodos baseados em DFT (*Density Functional Theory*)[2, 3] e *tight-binding* tem permitido estudar as propriedades estruturais e eletrónicas das fases poliméricas. Estes estudos fornecem valores de energia interna a temperatura absoluta nula e podem ser usados em combinação com algoritmos de minimização de energia para obter as estruturas de mais baixa energia associados ao sistema.

Para estudar as propriedades do sistema a temperaturas não nulas é necessário usar métodos que acoplam o cálculo da energia interna à dinâmica das posições atómicas. Esses cálculos, conhecidos por de primeiros princípios, podem ser feitos usando o método de Car-Parrinello[4] mas, apesar da crescente acessibilidade de poder computacional, continuam a ser cálculos computacionalmente pesados.

Um potencial empírico é uma função que depende das coordenadas das posições atómicas que fornece a energia interna de um sistema. Esta função é desenvolvida tendo como base observações experimentais do maior número de diferentes estruturas moleculares constituídas por um certo conjunto de espécies atómicas. Um bom potencial empírico deve ser o mais simples (fácil computação) possível descrevendo com precisão sistemas não incluídos nas amostras de calibração (capacidade de extrapolação). Ao contrário dos cálculos de primeiros princípios, um potencial empírico pode ser aplicado a simulações mais facilmente e com menor necessidade de recursos computacionais.

Neste trabalho é usado o potencial empírico AIREBO[5] aliado ao método de dinâmica molecular como meio de simular computacionalmente fases poliméricas do fulereno C_{60} . Com os resultados obtidos pretende-se determinar a estrutura mais estável para cada fase polimérica calculando a energia livre relativa de Helmholtz entre diferentes estruturas de uma dada classe.

O potencial empírico AIREBO é usado neste trabalho tanto pela sua capacidade de descrever ligações covalentes entre átomos de carbono como por descrever interações intermoleculares entre moléculas constituídas por átomos de carbono.

Capítulo 2

Fases de C_{60}

A descoberta dos fulerenos, também conhecidos como a terceira forma do carbono, foi atribuída a Smalley, Kroto e os seus co-trabalhadores em 1986[1]. O fulereno C_{60} , também conhecido como *buckyball*, encontra-se principalmente num estado sólido cristalino de fulerite com estrutura fcc e um parâmetro de rede de 14.17 Å onde predominam interações de Van der Waals, mas outras fases mais comprimidas são exploradas como materiais de alta dureza e baixa densidade. A altas pressões a fulerite de C_{60} pode tomar uma variedade de formas poliméricas, desde pequenos dímeros a estruturas tridimensionais[6, 7]. Nestas fases poliméricas de C_{60} , moléculas vizinhas formam um par de ligações covalentes. A polimerização pode ser provocada pela irradiação por raios UV ou luz visível ou simplesmente pela aplicação de altas pressões. O processo de polimerização entre dois monómeros C_{60} pode ser visto como uma reação de cicloadição $[2 + 2]$ na qual é criada uma união entre os dois monómeros através dum anel de quatro elementos. Duas ligações covalentes duplas, uma de cada molécula, são destruídas para formar duas novas ligações entre moléculas[8]. A polimerização entre várias moléculas pode dar origem a diferentes estruturas cristalinas. A estrutura da rede irá depender das condições termodinâmicas do ambiente de síntese tais como pressão, temperatura e direção de aplicação da pressão[9].

Neste trabalho consideraram-se as 3 estruturas poliméricas mais estudadas experimentalmente e que são obtidas a partir da estrutura fcc em condições de P-T moderadamente elevadas (abaixo de 8 GPa e 1100 K)[10]. Estas são as fases ortorrômbica, tetragonal e romboédrica, representadas na figura 2.1. A estrutura ortorrômbica tem polimerização numa única direção formando cadeias unidimensionais. As estruturas tetragonal e romboédrica têm polimerização a duas dimensões variando o número de vizinhos que formam ligação, que são respetivamente 4 e 6. Em todos os casos referidos de estruturas poliméricas, as moléculas de C_{60} são deformadas devido à redistribuição eletrónica provocada pela formação das novas ligações covalentes intermoleculares e pelas forças de Van der Waals de interação com moléculas vizinhas. No entanto só foi possível analisar as estruturas ortorrômbica e tetragonal.

Fases com polimerização tridimensional podem ser formadas a pressões mais elevadas, nas quais mais do que um par de ligações pode existir entre moléculas levando a uma polimerização maior. Estas fases não são abordadas no trabalho.

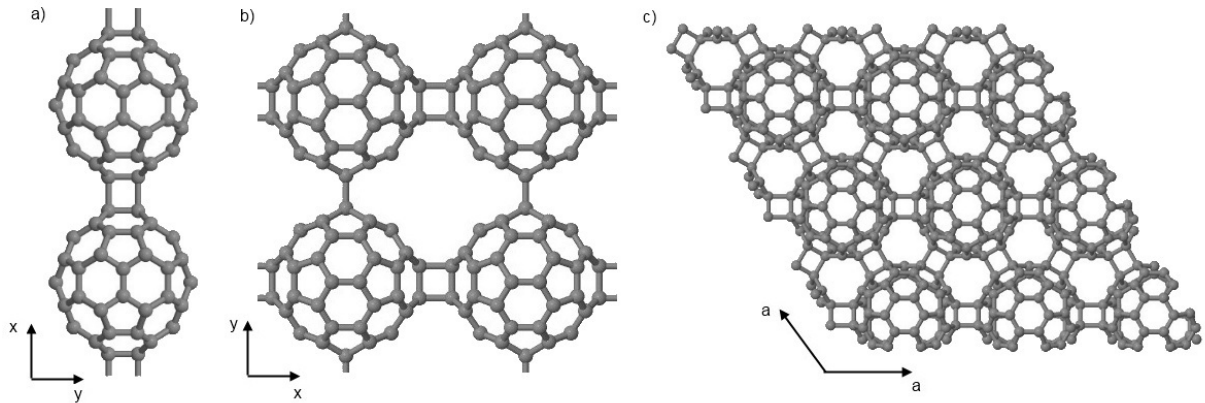


Figura 2.1: Representação de 3 fases poliméricas de C_{60} . a) Elemento da cadeia unidimensional de fulerenos C_{60} na fase ortorrômbica; b) Conjunto de fulerenos C_{60} numa camada bidimensional na fase tetragonal; c) Conjunto de fulerenos C_{60} numa camada bidimensional na fase romboédrica.

2.1 Fase ortorrômbica

Para pressões acima de 1 GPa e temperaturas à volta de 500 – 600 K, os monómeros começam-se a organizar em cadeias paralelas segundo as direções $\langle 110 \rangle$ da célula unitária da rede fcc, passando por uma fase de dímeros. Partindo duma fase fcc as cadeias ficam com as moléculas intercaladas em todas as direções x , y e z , como pode ser observado na figura 2.2. Dois tipos de estrutura ortorrômbica foram observadas, O e O' . Considera-se que a estrutura O corresponde a uma fase de mais alta pressão (acima de 2 – 3 GPa)[11] e O' a uma fase estável a mais baixas pressões[12]. A diferença entre estas duas estruturas está na diferente de orientação das cadeias entre si. Tenha-se μ como ângulo entre o eixo y e o plano formado pelo par de ligações covalentes intermoleculares. Na estrutura O , $\mu = 0^\circ$ e por isso as cadeias têm todas a mesma orientação, enquanto que na estrutura O' o valor do ângulo toma os dois valores $\mu = \pm 29^\circ$ [12, 13]. Ambas as estruturas estão ilustradas na figura 4.7 no âmbito da discussão dos resultados observados.

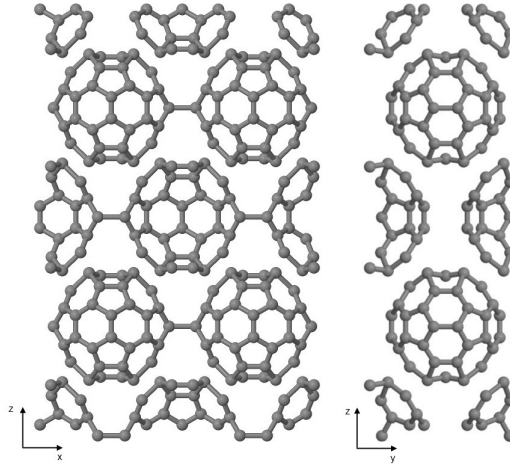


Figura 2.2: Perspectivas segundo os eixos y e x , respectivamente, de um estrutura polimérica na fase ortorrômbica.

2.2 Fase tetragonal

Para temperaturas mais elevadas (T entre 700 – 900 K), a pressões entre 1.5 e 5 GPa, as moléculas polimerizam em camadas paralelas ao plano $\{100\}$. Cada molécula fica ligada a 4 vizinhos, por pares de ligações covalentes. O plano formado pelo par de ligações da direção x é perpendicular ao formado pelas ligações orientadas na direção y . Na figura 2.3 compreende-se que os planos estão intercalados de forma a aumentar o fator de empacotamento da célula unitária desta fase (bcc). Tal como a fase ortorrômbica, também a fase tetragonal tem duas estruturas diferentes observadas experimentalmente. A estrutura T (representada nas figuras 2.1 e 2.3) tem simetria $Immm$, onde todas as camadas 2D têm a mesma orientação, estando apenas desfasadas formando uma célula unitária bcc. Na estrutura T' , com simetria $P4_2/mmc$, as camadas adjacentes a qualquer camada têm um rotação de 90° em torno do eixo z . Falando em termos de μ , na estrutura T μ é sempre igual a 0° , na estrutura T' μ alterna entre 0° e 90° de camada para camada. A obtenção experimental de uma ou outra estrutura depende do caminho termodinâmico usado para a sua formação (*thermodynamic process path*).

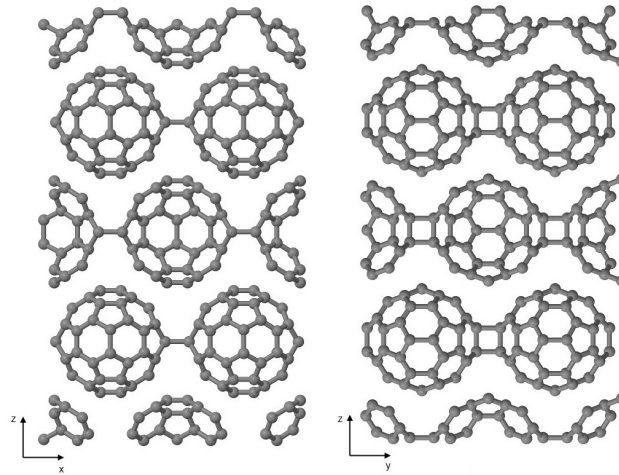


Figura 2.3: Perspetivas segundo os eixos y e x , respetivamente, de uma estrutura polimérica na fase tetragonal T .

2.3 Fase romboédrica

Para o mesmo intervalo de valores da temperatura que a fase tetragonal mas para valores de pressão mais elevados (até 9 GPa), a polimerização de uma molécula envolverá os 6 vizinhos no plano $\{111\}$. Esta fase tem grupo espacial de simetria $R\bar{3}m$.

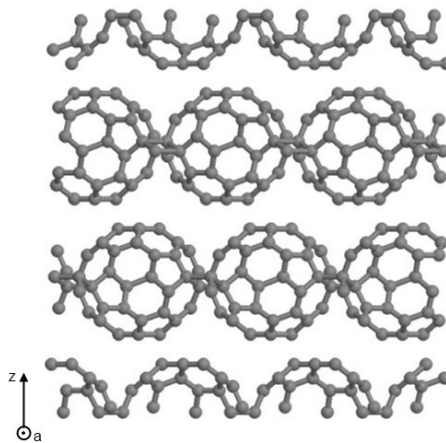


Figura 2.4: Perspetiva segundo um eixo a da fase romboédrica.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Dinâmica Molecular

A técnica de simulação de dinâmica molecular é usada para estudar as propriedades termodinâmicas do estado de equilíbrio de um sistema de muitos corpos. O método baseia-se na integração das equações do movimento de um sistema de partículas que segue as leis da mecânica clássica.

Para a realização de simulações usando dinâmica molecular foi usado o *software* de distribuição livre LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) que permitiu uma fácil paralelização das simulações[14].

O método de simulação assemelha-se bastante ao método experimental laboratorial. Prepara-se uma amostra, coloca-se esta num meio com um instrumento de medida e mede-se uma propriedade física de interesse durante um certo intervalo de tempo. Na simulação em si, cada iteração temporal trata da resolução das equações do movimento de Newton de todas as partículas do sistema. O processo é repetido até que as propriedades médias do sistema estabilizem num valor, ou seja, até que seja alcançado o equilíbrio termodinâmico.

Para se efetuar a medição de uma observável num ambiente de simulação deve-se exprimi-la em função dos valores que caracterizam o estado do sistema. Estes valores são o momento linear e a posição de cada um dos corpos que constituem a amostra.

Antes de iniciar a simulação são primeiro definidas posições e velocidades iniciais para cada partícula. A atribuição dos momentos lineares iniciais segue uma distribuição de Maxwell-Boltzmann dada por:

$$\mathcal{P}(p) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp\left[-\beta p^2/(2m)\right], \quad (3.1)$$

onde $\beta = 1/k_B T$.

No caso das simulações realizadas para este trabalho, a amostra encontra-se num ambiente a volume e número de partículas constante em contacto com um reservatório térmico com um valor temperatura fixo (ensemble canónico). Os dois primeiros parâmetros são facilmente controlados num ambiente de simulação, mas manter a temperatura constante

requer uma modificação das equações do movimento.

O processo que consome mais tempo em simulações de Dinâmica Molecular é o cálculo da força que atua sobre cada partícula. Começa-se por calcular as distâncias entre todos os pares de partículas i e j , usando a lista de posições e considerando condições de fronteira periódicas. Considere-se a componente x da distância entre duas partículas genéricas:

$$x^P = x - L_x \text{Round} \left(\frac{x}{L_x} \right) \quad (3.2)$$

x^P é a distância entre a partícula i e a imagem mais próxima de j , considerando condições de fronteira periódica de dimensões $L_{(x,y,z)}$. A distância calculada dentro da caixa é x e a função Round aproxima o número ao valor inteiro mais próximo. Assim, o valor máximo possível de x^P é $L_x/2$. Calculando todas as componentes cartesianas (x, y, z) do vetor \mathbf{r}_{ij} , através do módulo do vetor:

$$d_{ij} = \sqrt{x_{ij}^{P2} + y_{ij}^{P2} + z_{ij}^{P2}} \quad (3.3)$$

obtem-se a distância entre as duas partículas, valor que é necessário no cálculo da energia de interação. Para o cálculo da energia de interação U foi usado o potencial AIREBO descrito na secção 3.2.

Tendo um método de calcular a energia potencial do sistema U , é possível calcular a força \mathbf{f}_i que atua sobre cada partícula i do sistema através da equação:

$$\mathbf{f}_i = -\nabla_i U \quad (3.4)$$

Visto que as simulações são feitas num ensemble canónico, é necessário garantir que a temperatura se mantém constante ao longo do tempo. Para tal, é usado um esquema de termostatos de Nosé-Hoover. Nosé aborda o problema de simulações de dinâmica molecular a temperatura constante usando um Lagrangiano expandido[15].

$$\mathcal{L}_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U(\mathbf{r}^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{L}{\beta} \ln s \quad (3.5)$$

Onde N é o número de partículas do sistema e Q é uma constante de acoplamento. Este Lagrangiano contém variáveis artificiais, de coordenadas (s) e velocidades (\dot{s}), associadas a um banho térmico em contacto com o sistema. Estas variáveis dinâmicas estão acopladas às velocidades das partículas. Em dinâmica molecular é mais comum a formulação de Hoover[16, 17] do termostato, daí chamado Nosé-Hoover.

Com o objetivo de aliviar a restrição imposta pelo termostato, um esquema de vários termostatos acoplados foi proposto por Martyna *et al.* [18], criando uma cadeia de termostatos de Nosé-Hoover. As equações do movimento para uma cadeia de M termostatos ficam escritas como:

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\
\dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \\
\dot{\xi}_k &= \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \quad k = 1, \dots, M \\
\dot{p}_{\xi_1} &= \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - Lk_B T \right) - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} p_{\xi_1} \\
\dot{p}_{\xi_k} &= \left[\frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T \right] - \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\xi_k} \\
\dot{p}_{\xi_M} &= \left[\frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T \right].
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Nestas equações do movimento para um sistema de N partículas, Q_k é a constante de acoplamento, $L = 3N$ e ξ_k é o coeficiente de fricção termodinâmica do termostato k que pode ser representado por \dot{s}_k/s_k .

Sabendo o conjunto de equações do movimento a usar (3.6), prossegue-se com sua integração. Existem vários algoritmos feitos para resolver este problema chamados integradores temporais. Neste trabalho foi usada uma variante do algoritmo de Verlet[19], um dos mais usados em dinâmica molecular, primando pela sua simplicidade e pela sua precisão, mas que não gera diretamente as velocidades. Esta variante usada é conhecida como algoritmo *velocity* Verlet[20].

Durante a simulação, registam-se os valores de propriedades do sistema para posteriormente se efetuarem os estudos de energia livre. As variáveis registradas são a energia total U , dada simplesmente pela equação (3.8), as posições atômicas e a pressão P , obtida usando a equação:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i}{dV}, \tag{3.7}$$

onde o segundo termo é o virial. V corresponde ao volume da caixa de simulação e d é número dimensões, que neste caso $d = 3$.

3.2 Potencial de interação AIREBO

No desenvolvimento deste trabalho, para calcular a energia de interação entre átomos do sistema foi usado potencial AIREBO (Adaptative Intermolecular Reactive Empirical Bond Order). Este potencial foi proposto por Stuart *et al.* em 2000[5], tendo como base a 2ª geração do potencial de interação REBO (Reactive Empirical Bond Order) de Donald W. Brenner[21]. A energia potencial é calculada pela equação

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq k} \left[U_{ij}^{\text{REBO}} + U_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} U_{kijl}^{\text{tors}} \right], \quad (3.8)$$

composta por 3 termos distintos.

O termo REBO original U_{ij}^{REBO} , é o contribuinte energético dominante para curtas distâncias (até 2 Å) a nível intramolecular,

$$U_{ij}^{\text{REBO}} = V_{ij}^{\text{R}} + b_{ij} V_{ij}^{\text{A}}. \quad (3.9)$$

Este termo é obtido pela soma de potenciais de Morse adaptados, um repulsivo V_{ij}^{R} e um atrativo V_{ij}^{A} , sendo o segundo controlado pela função da ordem de ligação (bond-order function) b_{ij} . Tal como o nome indica, esta função está relacionada com a ordem de ligação entre os átomos i e j e depende das ligações adjacentes com segundos vizinhos.

O termo de Lennard-Jones U_{ij}^{LJ} , em que a energia de interação entre átomos é dada por um potencial de Lennard-Jones (3.10), tendo valor dominante a longas distâncias (até 3,8 Å) a nível intermolecular,

$$V_{ij}^{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.10)$$

Este potencial é controlado por *switches* para evitar sobreposição com o termo REBO. Entenda-se por *switch* um fator composto por funções Heaviside que varia, entre 0 e 1, em função de um parâmetro regulador, como por exemplo a distância. Quando o valor do *switch* é 0 o termo regulado não tem efeito, por contraste, quando o valor do *switch* é 1 o termo atua com o seu valor total. Esta função tem uma zona intermédia que tem como objetivo fazer a transição entre 1 e 0 sem haver descontinuidade.

Por fim, o termo torcional U_{kijl}^{tors} corresponde ao custo energético da interação de nuvens eletrónicas de ligações entre os átomos $k - i$ e $j - l$, sendo i e j átomos de carbono. Este valor depende fortemente do ângulo diedro ω_{kijl} formado pelo conjunto dos 4 átomos ($kijl$) e é dado pelo potencial torcional (3.11) controlado por *switches* dependentes das distâncias r_{ki} , r_{ij} e r_{jl} .

$$V^{\text{tors}}(\omega_{kijl}) = \frac{256}{405} \epsilon_{kijl} \left[\cos \left(\frac{\omega_{kijl}}{2} \right) \right]^{10} - \frac{1}{10} \epsilon_{kijl} \quad (3.11)$$

Este potencial empírico foi escolhido por mostrar resultados coerentes com valores experimentais a nível de interações carbono-carbono em diversos sistemas de carbono. Tratando-se de uma molécula de grandes dimensões e com uma superfície curva, os termos de Lennard-Jones e torcional não podem ser desprezados no cálculo da energia. Visto que a modelização do sistema requer uma boa descrição energética das interações não só dentro da molécula de C₆₀, mas também da interação intermolecular, o potencial AIREBO é um possível candidato à tarefa. Este potencial destaca-se principalmente por conseguir cobrir as interações intermoleculares tanto a longas distâncias como a distâncias que permitem a formação de ligações covalentes intermoleculares.

3.2.1 Aplicação do potencial AIREBO

Compreender os mecanismos de ligação entre moléculas de C_{60} e as condições de formação destas ligações é essencial para compreender as fases poliméricas, e por isso, as condições de dimerização e formação de C_{120} continuam a ser alvo de estudo [22]. Para que as simulações feitas usando um potencial empírico tenham resultados válidos é preciso que este potencial consiga descrever o comportamento do sistema de acordo com os valores experimentais. Como forma de teste do potencial aplicado ao estudo de sistemas de C_{60} foram feitas duas experiências em sistemas simples de minimização de energia potencial U : uma de interação atômica intramolecular e uma de interação intermolecular.

Minimização intramolecular A molécula C_{60} tem dois tipos de ligação. Tem ligações covalentes simples, que são as ligações fronteira entre hexágonos e pentágonos (hp), e tem ligações covalentes duplas, que separam hexágonos (hh). O primeiro teste feito ao potencial foi a determinação dos comprimentos r_{hh} e r_{hp} ótimos destas ligações identificadas na figura 3.1. Recorreu-se ao algoritmo de minimização conhecido por algoritmo do

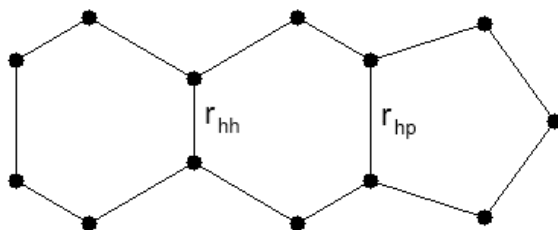


Figura 3.1: Parte de uma molécula C_{60} onde se identifica os dois tipos de ligação. hh é uma ligação covalente dupla que separa dois hexágonos, hp é uma ligação covalente simples que separa um hexágono de um pentágono.

gradiente conjugado partindo de pontos (r_{hh}, r_{hp}) em volta do valor experimental tabelado $(1.40 \text{ \AA}; 1.46 \text{ \AA})$ [23]. Os valores ótimos obtidos foram $(1.40 \text{ \AA}; 1.45 \text{ \AA})$ com um valor de energia de atomização associada de 408.47 eV. As dimensões r_{hh} e r_{hp} estão bastante próximas do valor esperado. No entanto o valor experimental da energia é de 423.45 eV, notando-se um desvio com um erro relativo de 3.5% [24]. Um outro valor de atomização obtido por métodos de computação usando um potencial de Tersoff [25] foi 403.8 eV para as distâncias ótimas $(1.42; 1.46 \text{ \AA})$ [26], revelando que o potencial AIREBO é mais adequado no estudo de sistemas de C_{60} , como seria esperado ao comparar o nível de complexidade dos potenciais.

Minimização intermolecular Com o segundo teste pretende-se observar a variação de energia de interação entre moléculas C_{60} bem como a possível formação de ligações covalentes (formação de um dímero C_{120}). Observou-se então a alteração estrutural molecular e a variação energética quando se minimiza a energia usando o algoritmo do gradiente

conjugado (CG)[27] em duas situações de interação intermolecular diferentes. Na primeira situação o sistema é de apenas duas moléculas C_{60} livres cujos centros de massa distam inicialmente um do outro d_i , com a possibilidade formação de um dímero. Na segunda situação observa-se o comportamento numa cadeia polimérica periódica de C_{60} com uma distância d_i entre centros de massa. Ou seja, um sistema que pode ser visto como uma molécula contida numa caixa de simulação periódica no eixo dos xx e com comprimento do lado nessa direção igual a d_i . Os resultados estão presentes na figura 3.2. Considere-se o valor da energia de coesão como o valor de trabalho necessário para elevar a distância entre centros de massa para infinito:

$$E_{\text{coe}} = W_{d \rightarrow \infty} = U_{\infty} - U_d \quad (3.12)$$

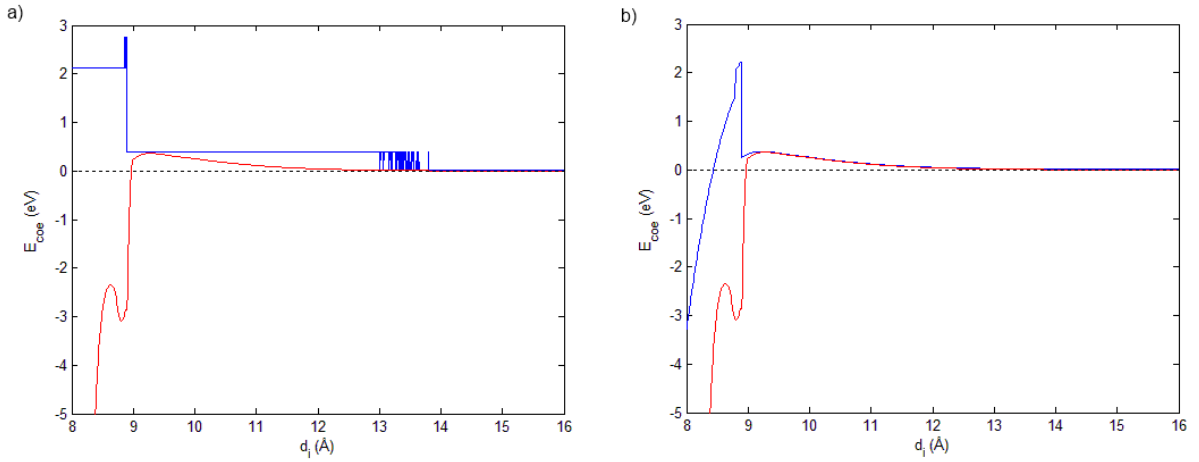


Figura 3.2: Gráficos o valor da energia em função da distância entre duas moléculas C_{60} . A vermelho está representado o valor energia potencial da estrutura antes de sofrer a minimização, e a linha azul é o caso após a minimização. a) Interação entre duas moléculas no vazio (dímero); b) Interação numa cadeia de fulerenos.

Em ambos os casos podemos dividir o gráfico em 3 intervalos. Na primeira secção ($8 - 9 \text{ \AA}$), antes da minimização, a energia é elevada devido à proximidade das moléculas mas após a minimização e da reorganização estrutural para criação das ligações covalentes a energia de coesão tem uma descida acentuada. O valor de d_i igual a 9 \AA é o limite para a formação de ligações covalentes, pois é ponto a partir do qual o parâmetro U^{REBO} (3.9) passa a ser nulo. No intervalo $9 - 13.5 \text{ \AA}$ as interações entre moléculas são puramente de Van der Waals, e o único parâmetro de energia de interação que não é nulo é U^{LJ} na equação (3.8). Para distâncias iniciais d_i entre centros de massa superiores a 13.5 \AA as moléculas, segundo o potencial usado, deixam de interagir e comportam-se como moléculas livres.

Note-se que a estrutura molecular inicial é a reportada na literatura[23] e por isso não corresponde a um nível mínimo de energia para o potencial AIREBO. Existe um desnível constante de aproximadamente 0.22 eV por molécula entre as energias pré e pós minimização (principalmente observável no terceiro intervalo dos gráficos, onde as moléculas são

consideradas livres) que está associado à minimização da energia da estrutura molecular do C_{60} à parte da interação intermolecular. Na figura 3.2, foi subtraído este valor das linhas de energia pré-minimização para melhor se relacionar com a energia de coesão.

Os máximos absolutos em ambos os gráficos correspondem a dimerizações feitas através de uma só ligação covalente entre moléculas. Este tipo de polimerização já foi analisado em situações em que o ponto favorável de ligação é por uma única ligação por Kaur *et al.* [26]. Nas minimizações feitas por Kaur *et al.* é usado um potencial de Tersoff[28], o mesmo tipo de potencial que o potencial AIREBO, e daí se esperarem resultados concordantes. O valor de energia de coesão obtido foi 2.751 eV, que comparando com 2.165 eV[26] é elevado mas comparando os valores de distância: comprimento da ligação covalente C-C entre fulerenos de 1.49 Å (1.48 Å[26]), comprimento do dímero de 16.37 Å (16.20 Å[26]), distância entre centros de massa pré-minimização de 8.89 Å (8.40 Å[26]) e pós-minimização de 9.27 Å (9.08 Å[26]); pode-se observar que os valores são bastante próximos dos da referência [26], mas sempre com um desvio positivo.

Em experiências reportadas[29, 30] da formação de dímeros por C_{60} monoaniônicos ($(C_{60})_2^{-2}$) a ligação covalente C-C formada entre fulerenos, que é inevitavelmente covalente simples, tem comprimento 1.54 Å[29] e a distância entre centros de massa é 9.34 Å[30]. Assumindo que estes desvios são causados pelo tipo de ligação, é seguro afirmar que nesta situação o potencial AIREBO trata a ligação C-C entre moléculas como uma ligação covalente dupla, que não se espera observar nesta situação. No entanto não é esperado que a polimerização feita por uma ligação covalente dupla seja mais estável que quando feita por duas ligações covalentes simples. Note-se que o sistema de maior estabilidade não tem de ser necessariamente o sistema com maior energia de coesão, neste caso foi reportado que, por meio de simulações de dinâmica molecular, a configuração com uma só ligação não é estável e converge sempre para o estado polimérico com duas ligações[31].

Em toda a região do gráfico em que d_i é menor que 8.86 Å o sistema converge para um mínimo que corresponde a uma reação de cicloadição [2 + 2] na qual se forma um anel de quatro membros a ligar as duas moléculas, ou seja, faz-se a ligação por meio de duas ligações covalentes simples. O comprimento destas ligações C-C é de 1.58 Å e o comprimento do dímero é de 16.15 Å que estão bastante próximos dos valores obtidos usando o potencial de Tersoff, respetivamente 1.54 Å e 15.95 Å [26], e com um discrepância entre valores energéticos de coesão, entre 2.12 eV e 1.51 eV [26], já observado anteriormente.

Na tabela 3.1 pode-se ver que a estrutura minimizada usando o potencial AIREBO está em concordância com a obtida usando um método de DFT (Density Functional Theory)[32]. No entanto, a energia de coesão entre fulerenos dada pelo DFT são muito diferentes. Senyavin *et al.* refere que os valores da energia obtidos por métodos DFT neste tipo sistemas de carbonos podem ser bastante contraditórios, dependendo do tipo de DFT considerado [33].

Virando agora a atenção para o intervalo do gráfico onde prevalece a interação de Van der Waals entre moléculas. Em toda esta zona as moléculas convergem para o mesmo estado e, por isso, a minimização de energia converge sempre para um valor igual ao valor do mínimo do potencial de Lennard-Jones -0.363 eV. Após a minimização a energia de coesão é 0.389 eV. Neste ponto de equilíbrio a distância pós-minimização entre os centros

Tabela 3.1: Tabela de comparação de valores para um dímero de fulerenos C_{60} obtidos por diferentes meios. A ligação $C_a - C_a$ é a ligação entre átomos de carbono do mesmo monómero que constitui um lado do anel, e $C_a - C_b$ é a ligação entre os átomos de monómeros diferentes. L é o comprimento total do dímero.

Método	E_{coe} (eV)	$r_{(C_a-C_a)}$ (Å)	$r_{(C_a-C_b)}$ (Å)	L (Å)	Fonte
AIREBO	2.12(4)	1.618	1.583	16.15	este trabalho
DFT	0.22(5)	1.607	1.590	-	[32]
Tersoff	1.51	-	1.542	15.95	[26]

de massa dos fulerenos é de 9.25 \AA e a distância entre os átomos de carbono de moléculas diferentes mas próximos é de 2.34 \AA . Ambos os valores variam na ordem dos 0.01 \AA , mesmo tendo valores de energia de coesão semelhantes.

Quando $d_i \approx 13.5 \text{ \AA}$, é observada uma irregularidade no gráfico a . Nesta zona, o sistema demonstra aleatoriedade no estado para o qual converge. Nesta região o sistema tanto pode convergir para uma distância com interação por forças de Van der Waals (maior energia de coesão) como pode permanecer num estado sem interações intermoleculares (energia de coesão igual a zero). Esta irregularidade é provocada pelo próprio algoritmo de minimização, sendo a razão desta desconhecida.

No gráfico b da figura 3.2, o comportamento da energia de coesão em função da distância entre fulerenos difere do gráfico a , principalmente porque as moléculas C_{60} que interagem estão contidas numa cadeia, o que retira a liberdade de relaxamento da qual o dímero livre usufruía. É por isso que a energia de coesão depende muito mais da distância inicial entre monómeros d_i , pois esta é também a dimensão da caixa de simulação periódica. Na minimização da energia, neste caso só se esperam alterações estruturais e orientacionais, sem variação na distância entre centros de massa de monómeros. No gráfico b são observadas todas as características comentadas no gráfico a quando é imposta uma restrição espacial da direção de ligação.

3.3 Energia livre relativa

Num sistema no ensemble canónico, o estado mais estável é aquele que minimiza o valor da energia livre de Helmholtz (F) do sistema. A energia livre de Helmholtz é dada pela equação:

$$F \equiv U - TS \quad (3.13)$$

e considera-se o sistema em equilíbrio quando F é mínimo. O cálculo do valor absoluto da energia livre não é uma simples média de funções do espaço de fases. Este valor está

diretamente relacionado com função de partição canónica $Z(N, V, T)$, pela equação:

$$F = -k_B T \ln Z(N, V, T) \equiv -k_B T \ln \left(\frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp[-\beta E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)]}{N! h^{3N}} \right), \quad (3.14)$$

onde h é um fator de ajuste de unidades, normalmente a constante de Planck. Calcular o valor absoluto da energia livre de Helmholtz não é possível diretamente numa simulação dado o elevado número de graus de liberdade envolvidos na integração na função de partição.

Para se saber, de entre um conjunto de sistemas qual o mais estável (estabilidade relativa) só é necessário saber os valores de energia livre relativa entre estes. Para tal é preciso encontrar uma trajetória termodinâmica que ligue os dois sistemas.

Considere-se dois sistemas, A e B, com o número de partículas N igual e constante, com energias potenciais U_A e U_B . Assumindo que U depende linearmente de um parâmetro de acoplamento λ , de maneira a que para $\lambda = 0$, U tem o valor do sistema de referência A, e para $\lambda = 1$, U tem o valor da energia potencial do sistema de interesse B:

$$\tilde{U}(\lambda) = (1 - \lambda)U_A + \lambda U_B \quad (3.15)$$

Assim, a diferença de energia livre entre os dois sistemas é obtida pela integração de $(\partial F/\partial \lambda)_{NVT}$ (que pode ser expresso como uma média no ensemble) no intervalo de λ entre 0 e 1:

$$\begin{aligned} F_B - F_A &= \int_0^1 \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{NVT} d\lambda = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \lambda} \right\rangle_{NVT\lambda} d\lambda \\ &= \int_0^1 \langle U_B - U_A \rangle d\lambda \end{aligned} \quad (3.16)$$

Este resultado é válido para qualquer função $\tilde{U}(\lambda)$ que satisfaça as condições limite e que seja diferenciável em λ para todo o intervalo.[34]

3.3.1 Método dos histogramas múltiplos

Como forma de aumentar a eficiência de análise de dados obtidos por simulações de Monte Carlo, Ferrenberg e Swendsen apresentaram o método dos histogramas múltiplos[35]. Este método original usa os histogramas da energia obtidos em várias simulações para obter as densidades de estados $\Omega(E)$ dos sistemas. Com a função densidade de estados é possível derivar o peso que as amostras geradas na simulação teriam nas médias calculadas durante a amostragem temporal quando extrapoladas para um novo estado. Estando estes pesos relacionados com a razão entre as funções de partição dos estados original e extrapolado, o método também pode ser usado para calcular diferenças de energia livre. Em dinâmica molecular considera-se como amostra da simulação j , uma configuração $\mathbf{r}_j^N(t)$ obtida no instante t , com o sistema em equilíbrio termodinâmico.

Considere-se uma simulação no ensemble canónico j , a temperatura T_j . A probabilidade de surgir a configuração \mathbf{r}^N na simulação j é dada por uma distribuição de Boltzmann:

$$p_j(\mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\beta_j U(\mathbf{r}^N)}}{Z_j}, \quad (3.17)$$

onde $\beta_j = 1/(k_B T_j)$ e Z_j é a função de partição da simulação. A probabilidade de observar uma configuração com energia E , na simulação j , é

$$p_j(E) = \Omega(E) \frac{e^{-\beta_j E}}{Z_j}. \quad (3.18)$$

Considerando a amostragem de um sistema em equilíbrio, representa-se o histograma das energias da simulação j como h_j , com M_j amostras. Se a simulação j for longa o suficiente (grande número de amostras) o histograma normalizado tende para a função $p_j(E)$, isto é:

$$p_j(E) = \lim_{M_j \rightarrow \infty} \frac{h_j(E)}{M_j}. \quad (3.19)$$

Neste limite, tendo em conta que as equações (3.14) e (3.18), pode-se escrever a densidade de estados como:

$$\Omega(E) \approx \frac{h_j(E)}{M_j} e^{\beta_j(E-F_j)}. \quad (3.20)$$

Sabendo a função da densidade de estados, é possível obter o valor médio de qualquer observável A do ensemble a uma temperatura T a partir das amostras obtidas a temperatura T_j , pela equação:

$$\langle A(\beta) \rangle_{NVT} \approx \frac{\sum_E A(E) h_j(E) e^{-(\beta-\beta_j)E}}{\sum_E h_j(E) e^{-(\beta-\beta_j)E}}. \quad (3.21)$$

Este método tem um erro estatístico maior quanto maior for a diferença entre as temperaturas. Até aqui foi descrito o método usando um histograma, mas para melhorar os resultados das estimativas para os sistemas extrapolados podem-se combinar estimativas da densidade de estados de várias simulações. Este é o método dos histogramas múltiplos.

É usado um conjunto de R simulações de sistemas com o mesmo volume e número de partículas, mas com temperaturas diferentes. De cada uma destas simulações é obtido um histograma $h_j(E)$ ao qual é atribuído um peso $\omega_j(E)$. Esta combinação dos histogramas é feita segundo:

$$\Omega(E) = \sum_{j=1}^R \omega_j(E) \frac{h_j(E)}{M_j} e^{\beta_j(E-F_j)}. \quad (3.22)$$

A escolha do peso dos histogramas é feita de forma a minimizar a variância da função densidade de estados e tendo em conta que o somatório de todos os pesos deve ter valor 1. É usada para tal efeito a equação [36]:

$$\omega_j(E) = \frac{M_j e^{-\beta_j(E-F_j)}}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l(E-F_l)}}. \quad (3.23)$$

Juntando as equações (3.22) e (3.23), a melhor estimativa para a função da densidade de estados usando os histogramas das R simulações é:

$$\Omega(E) = \frac{\sum_{j=1}^R h_j(E)}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l(E-F_l)}}. \quad (3.24)$$

A energia livre de Helmholtz a uma dada temperatura pode ser expressa usando a nova função da densidade de estados (3.24) como:

$$\begin{aligned} \beta F(\beta) &= -\ln Z(\beta) = -\ln \left[\sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \right] \\ &\approx -\ln \left[\sum_E \frac{\sum_{j=1}^R h_j e^{-\beta_j E}}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l(E-F_l)}} \right]. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Estando F dos dois lados da equação é necessário resolver o sistema de forma iterativa partindo de valores de F arbitrários. Este método pode ser usado para o cálculo de energias livres relativas, não sendo possível obter o valor absoluto da energia livre.

Apesar do método partir de histogramas, é mais conveniente usar os valores obtidos diretamente do que agrupá-los em intervalos de histogramas. Assim, a equação (3.25) pode ser reescrita como:

$$\beta_k F_k = -\ln \left(\sum_{j=1}^R \sum_{t=1}^{M_j} \frac{e^{-\beta_k U_j(t)}}{\sum_{l=1}^R M_l e^{-\beta_l(U_j(t)-F_l)}} \right), \quad (3.26)$$

sendo k uma simulação arbitrária a temperatura T_k e $U_j(t)$ a energia medida da amostra t feita na simulação j . Este método pode ser generalizado para incluir variações de outros parâmetros. Ferreira e Barroso [37] mostram como expandir o método para incluir extrapolações tendo o volume como variável. Neste trabalho usou-se uma versão estendida para incluir variações tanto no valor do volume como da forma da caixa de simulação:

$$\beta_k F_k = -\ln \left\{ \sum_{j=1}^R \sum_{t=0}^{M_j} \frac{\exp \left[-\beta_k U_k \left(\mathbf{r}_j^N(t) \right) \right]}{\sum_{l=1}^R M_l \left(\frac{V_l}{V_k} \right)^N \exp \left[-\beta_l U_l \left(\mathbf{r}_j^N(t) \right) + \beta_l F_l \right]} \right\}, \quad (3.27)$$

onde $U_k \left(\mathbf{r}_j^N(t) \right)$ é a energia da configuração $\mathbf{r}_j^N(t)$ obtida na simulação j extrapolada para as condições da simulação k [38].

Capítulo 4

Simulações no espaço de estruturas tetragonais

Foi considerado um espaço onde variam o volume por molécula (V_{pm}) e o rácio entre os módulos dos vetores unitários \mathbf{a} e \mathbf{c} , de uma célula unitária de simetria tetragonal como se mostra na figura 4.1. Considere-se deste ponto em diante o parâmetro $racio = c/a$, com $a = |\mathbf{a}|$ e $c = |\mathbf{c}|$. Nas simulações considera-se uma célula unitária com duas moléculas C_{60} , que coincide com a caixa de simulação que tem as dimensões (a, a, c) e é periódica nas 3 direções (x, y, z) . A escolha de uma célula unitária tetragonal é feita para se estudar uma classe de estruturas que depende apenas dos dois parâmetros referidos V_{pm} e $racio$. Nesta classe incluem-se duas fases estudadas, a ortorrômbica e a tetragonal.

Para construir a célula unitária, primeiro são calculadas as dimensões da caixa a e c a partir do V_{pm} e do $racio$ usando respetivamente as seguintes equações:

$$a = \sqrt[3]{\frac{2V_{pm}}{racio}} \quad (4.1)$$

$$c = a \cdot racio \quad (4.2)$$

Com as dimensões da caixa definidas, são posicionadas as duas moléculas C_{60} nas posições $(0, 0, 0)$ e $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{c}{2})$. A unidade de dimensão usada é sempre Å, e por isso os valores de V_{pm} estão expressos em Å³.

4.1 Minimização de energia a $T = 0$ K

Numa fase inicial do trabalho procurou-se minimizar a energia da configuração para cada ponto $(racio, V_{pm})$ usando uma versão do algoritmo do gradiente conjugado (CG)[27], numa tentativa de determinar o ponto de energia mínima. Este método não teve sucesso pois existem barreiras de potencial na deformação e rotação molecular que não são ultrapassadas usando um algoritmo de minimização local. Para determinar estes mínimos em vez de se usar as moléculas com configuração livre (C_{60} no vácuo) são usadas, como ponto

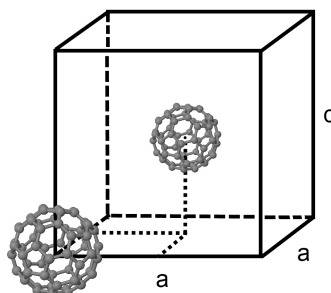


Figura 4.1: Célula unitária da rede bcc usada, na qual os valores de a e c variam para cada ponto termodinâmico.

de partida, as moléculas deformadas e orientadas na direção correta da fase procurada. A estrutura destas moléculas foi obtida a partir das tabelas A.1 e A.2 em anexo, para construir respectivamente a fase O e a fase T .

Com as moléculas adaptadas às fases de interesse, procurou-se minimizar a energia das configurações para os pontos da rede no espaço de estruturas. Mantendo as estruturas moleculares, são posicionados os centros de massa nos pontos $(0, 0, 0)$ e $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{c}{2})$ e é feita a minimização usando o algoritmo CG. A minimização de energia corresponde a encontrar estados de energia mínima do sistema a $T = 0$ K. Os resultados obtidos estão presentes nas figuras 4.2 e 4.5 para as fases ortorrômbica e tetragonal respectivamente.

4.1.1 Fase ortorrômbica

Na construção da célula unitária há que ter em conta que os valores da tabela A.1 têm de ser transformados. Enquanto que no caso experimental descrito [11] as ligações são feitas na direção a , na célula unitária da simulação as ligações são feitas na direção de c , como representado na figura 4.3.

Foi efetuada a rotação apropriada das moléculas para se manter a direção de polimerização. Usar uma célula tetragonal para descrever a fase polimérica ortorrômbica afeta os resultados, desviando-os dos valores experimentais. Apesar do comprimento da ligação $r_{(C_a-C_b)}$ ser aproximadamente igual, a distância mínima entre cadeias adjacentes varia. Na fase observada experimentalmente a distância mínima entre cadeias é b' , havendo maior interação entre cadeias por as moléculas estarem alinhadas. No caso da célula tetragonal a distância mínima entre cadeias é $a\sqrt{2}/2$. Estas cadeias têm as moléculas intercaladas e por isso a interação não é tão acentuada como no caso observado experimentalmente. Resumindo, a transformação da célula unitária altera significativamente a forma de interação entre cadeias adjacentes, o que torna impossível a comparação com a experiência em variáveis ($racio, Vpm$).

Para obter o gráfico da figura 4.2, usou-se uma grelha de 25 ($racio$) por 50 (Vpm) pontos, no intervalo do $racio$ [0.725; 0.875] e no intervalo do Vpm [560; 700]. É possível

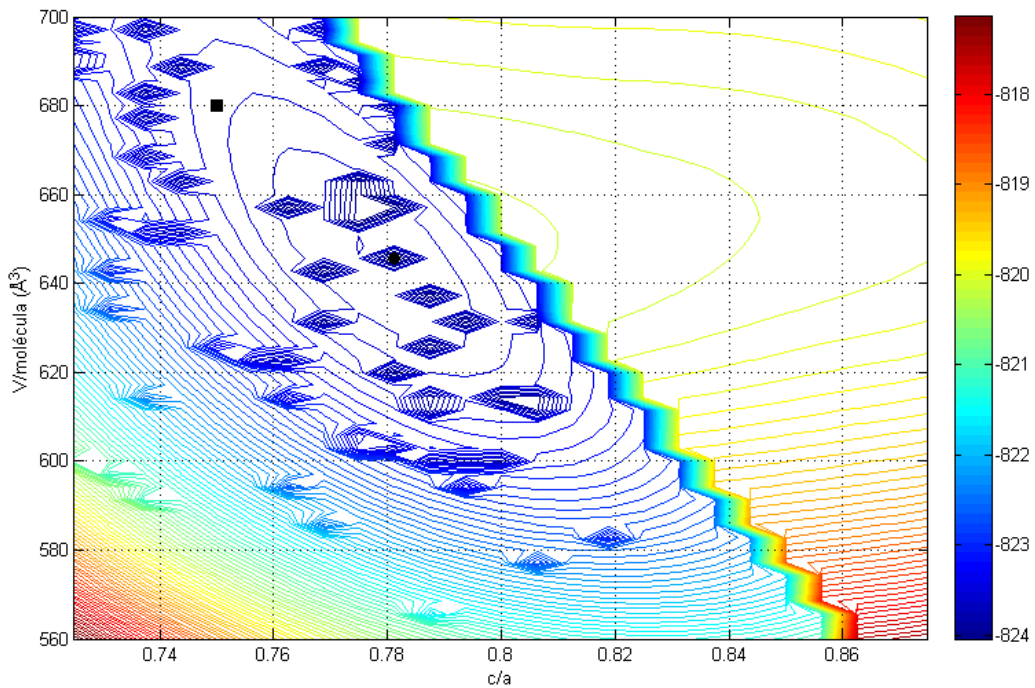


Figura 4.2: Energia potencial (eV) após minimização CG da fase polimérica ortorrômbica. O ponto circular (0.781; 645.7) é o mínimo absoluto obtido -824.13 eV. O ponto quadrado (0.75; 680) é o ponto obtido pelo método DFT[3]

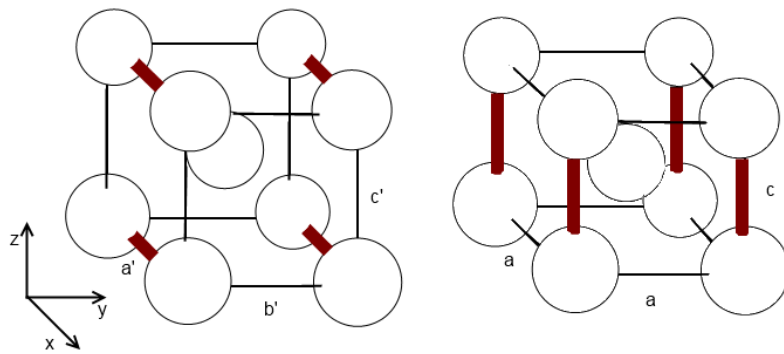


Figura 4.3: À esquerda está representada a célula unitária ortorrômbica da estrutura observada experimentalmente [11], onde $a' \approx b' < c'$ e as ligações são feitas na direção do eixo x . À direita está representada a célula unitária tetragonal usada na simulação, onde $c < a$ e as ligações são feitas na direção do eixo z .

observar uma descontinuidade que atravessa o gráfico na diagonal. Esta descontinuidade corresponde ao limite entre a zona em que o sólido de C_{60} está na fase polimérica em cadeias unidimensionais (lado esquerdo) e uma estrutura em que não existem ligações intermoleculares (lado direito). Este efeito pode ser comparado com o comportamento observado no gráfico 3.2b. No caso de existência de ligações covalentes a energia tem uma variação mais acentuada em função das posições dos centros de massa do que numa situação em que as interações intermoleculares dominantes são as de Van der Waals, o que está de acordo com a observação. Na zona da direita surgem mínimos abruptos nas quais a redução da energia total está associada à rotação das moléculas como observado na figura 4.4.

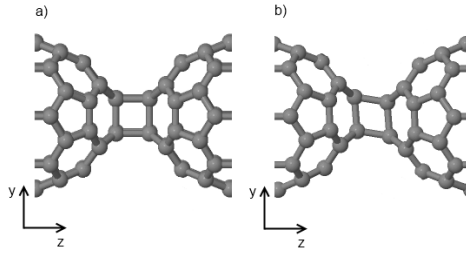


Figura 4.4: Duas estruturas na fase ortorrômbica na zona de menor energia. a) estrutura correspondente ao ponto (0.775; 645.71) com energia -823.64 eV; b) estrutura correspondente ao ponto (0.781; 645.71) com energia -824.13 eV.

Foi comparada a estrutura com energia mínima absoluta com a de um ponto vizinho próximo, assumindo que, caso não se observa a anomalia, as estruturas seriam aproximadamente iguais. Em ambas as estruturas o comprimento das ligações entre moléculas é 1.59 Å, sendo então a única variação estrutural notada a rotação das moléculas em torno do eixo x . A diferença energética entre estas duas configurações é da ordem dos 0.5 eV.

Comparando o resultado obtido neste trabalho, ponto (0.781; 645.7), com o obtido usando um método de DFT[39], ponto (0.75; 680). A estrutura não é muito diferente, sendo que em termos das dimensões da célula unitária foi obtido $a = 11.83$ Å em comparação com $a^{DFT} = 12.19$ Å[39], e $c = 9.24$ Å em comparação com $c^{DFT} = 9.14$ Å[39]. Os comprimentos das ligações intermoleculares também têm uma diferença mínima entre $r_{(C_a-C_b)} = 1.59$ Å e $r_{(C_a-C_b)}^{DFT} = 1.6$ Å[39]. O comprimento da ligação experimental é $r_{(C_a-C_b)}^{EXP} = 1,76$ Å[11]. Para comparar as energias de coesão, usou-se a equação:

$$U_{\text{coe}} = -(U/2 - U_{\text{free}}) \quad (4.3)$$

A energia de coesão de uma estrutura é a diferença entre a energia interna por molécula dessa estrutura e a energia U_{free} do C_{60} isolado. A energia da molécula livre é a energia da molécula sem qualquer interação externa e tem valor $U_{\text{free}} = -408.47$ eV. O valor mínimo reportado usando DFT é $U_{\text{coe}}^{DFT} = 1.60$ eV[39], e o obtido foi $U_{\text{coe}} = 3.35$ eV.

4.1.2 Fase tetragonal

De forma semelhante, construiu-se o gráfico da energia interna do sistema para os parâmetros estruturais correspondentes à fase polimérica tetragonal (T). Este intervalo de parâmetros corresponde a $racio[1.4; 1.8]$ e $Vpm[560; 660]$, e foram analisados pontos sobre uma rede 25×25 . Tal como no gráfico da figura da fase ortorrômbica 4.2, observa-se uma diagonal de desnível energético que é o limite entre a fase sem ligações intermoleculares (canto superior esquerdo) e a fase tetragonal.

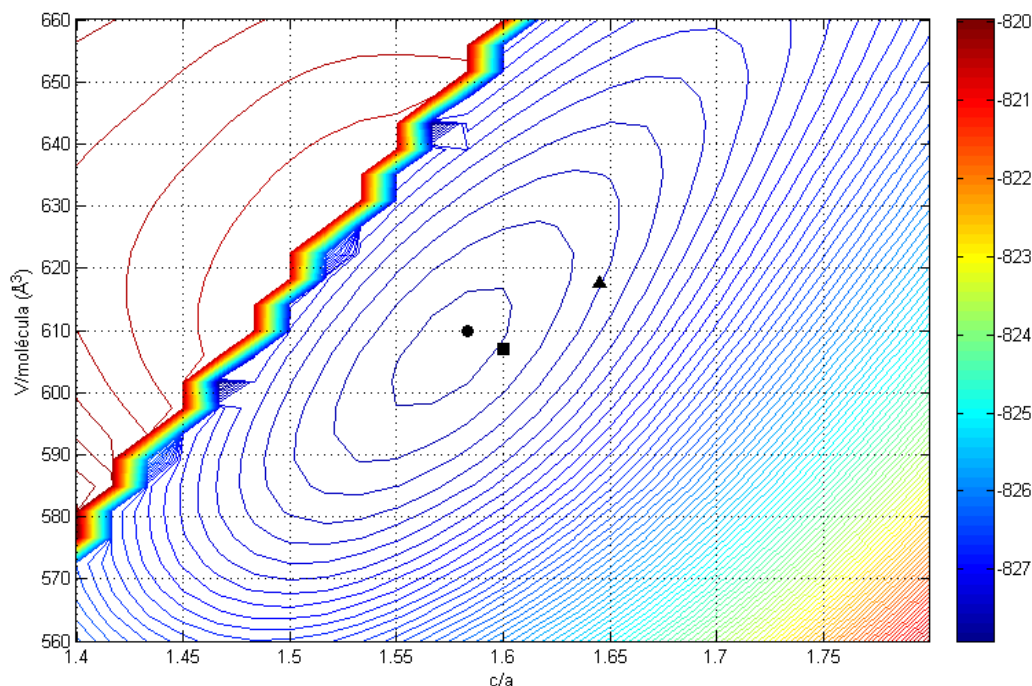


Figura 4.5: Energia potencial (eV) após minimização CG da fase polimérica tetragonal. O ponto circular (1.583; 610) é o mínimo absoluto com energia -827.72 eV. Para comparação estão representados: o ponto quadrado (1.600; 607) obtido por DFT[3]; o ponto triangular (1.645; 617) corresponde aos valores da estrutura observada experimentalmente[11]

Note-se ainda que os mínimos locais abruptos (depressões) observadas no gráfico da fase ortorrômbica não estão presentes nesta fase. A existência de ligações intermoleculares em duas direções ortogonais elimina o grau de liberdade que permitia a deformação observada na figura 4.4, e por isso o gráfico da minimização da fase tetragonal é mais “suave”.

Como esta fase tem geometria coincidente com a caixa de simulação, o que não acontece com a fase ortorrômbica, os resultados são comparáveis com os valores experimentais. Resultados apresentados e comparados na tabela 4.1. A energia de coesão é calculada usando a equação (4.3).

Tabela 4.1: Tabela de comparação de valores correspondentes à fase polimérica tetragonal.

	c/a	$V_{pm} (\text{Å}^3)$	$r_{(C_a-C_b)}(\text{Å})$	$E_{\text{coe}}(\text{eV})$	Fonte
AIREBO	1.583	610	1.60	5.39	este trabalho
DFT	1.600	607	-	1.82	[3]
Experimental	1.645	617	1.64	-	[11]

4.2 Simulações em ensemble canônico

O ensemble canônico é o conjunto de estados permitidos num sistema fechado, com paredes fixas e em equilíbrio térmico com um reservatório. Estas condições correspondem a um sistema mantém constantes o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T), podendo variar o valor da energia interna por meio de trocas térmicas com o reservatório de calor.

Partindo do estado obtido após as minimizações descritas anteriormente, para cada ponto ($racio, V_{pm}$), é efetuada uma simulação NVT que passa por várias temperaturas diferentes de $T = 0 \text{ K}$, $T = \{25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600\} \text{ K}$. Nas simulações o *timestep* usado foi de 0.3 fs. Para cada temperatura foram simulados 10^5 intervalos de tempo (passos), tendo sido registadas as variáveis (energia total, pressão e posições atômicas) a cada 200 passos. O tempo total de cada simulação é então 420 ps.

Tal como descrito anteriormente, a caixa de simulação tem dimensões fixas (a, a, c), obedece a condições de fronteira periódica e contém duas moléculas C_{60} dispostas segundo uma rede bcc. As simulações são sucessivas, ou seja, a simulação a uma certa temperatura retoma o estado final da simulação à temperatura anterior. Ao parâmetro de *input Tdamp*, que está associado à constante de acoplamento Q do termostato de Nosé-Hoover, foi usado o valor 30 fs, pois é recomendado por *default* no manual do LAMMPS usar 100 vezes o valor do *timestep*.

Em cada ponto da rede, para cada temperatura obtiveram-se 500 valores de energia interna, dos quais os primeiros 50 (10% da amostra) não são considerados como estando no equilíbrio e por isso são desprezados nos cálculos estatísticos. Com a restante amostra de 450 valores é feita a média ao longo do tempo, o que leva aos valores representados nas figuras (4.6) e (4.8).

Considere-se os gráficos da figura 4.6, onde está representado o valor da energia interna média \bar{U}_T na zona com valores ($racio, V_{pm}$) esperados para a existência da fase polimérica ortorrômbica. O primeiro ponto a observar é que, como esperado, as depressões locais que surgem na minimização a $T = 0 \text{ K}$ não aparecem na simulações a temperatura superior, confirmando-se que se trata de uma irregularidade no método de minimização. O segundo ponto a observar é que o degrau de energia entre fases polimérica e não polimérica se mantém sempre no mesmo sítio no gráfico independentemente da temperatura. Como a forma da caixa de simulação não se alteram as distâncias entre centros de massa das moléculas não têm liberdade de formação ou quebra de ligações, logo, o estado de polimerização é constante ao longo de toda a simulação.

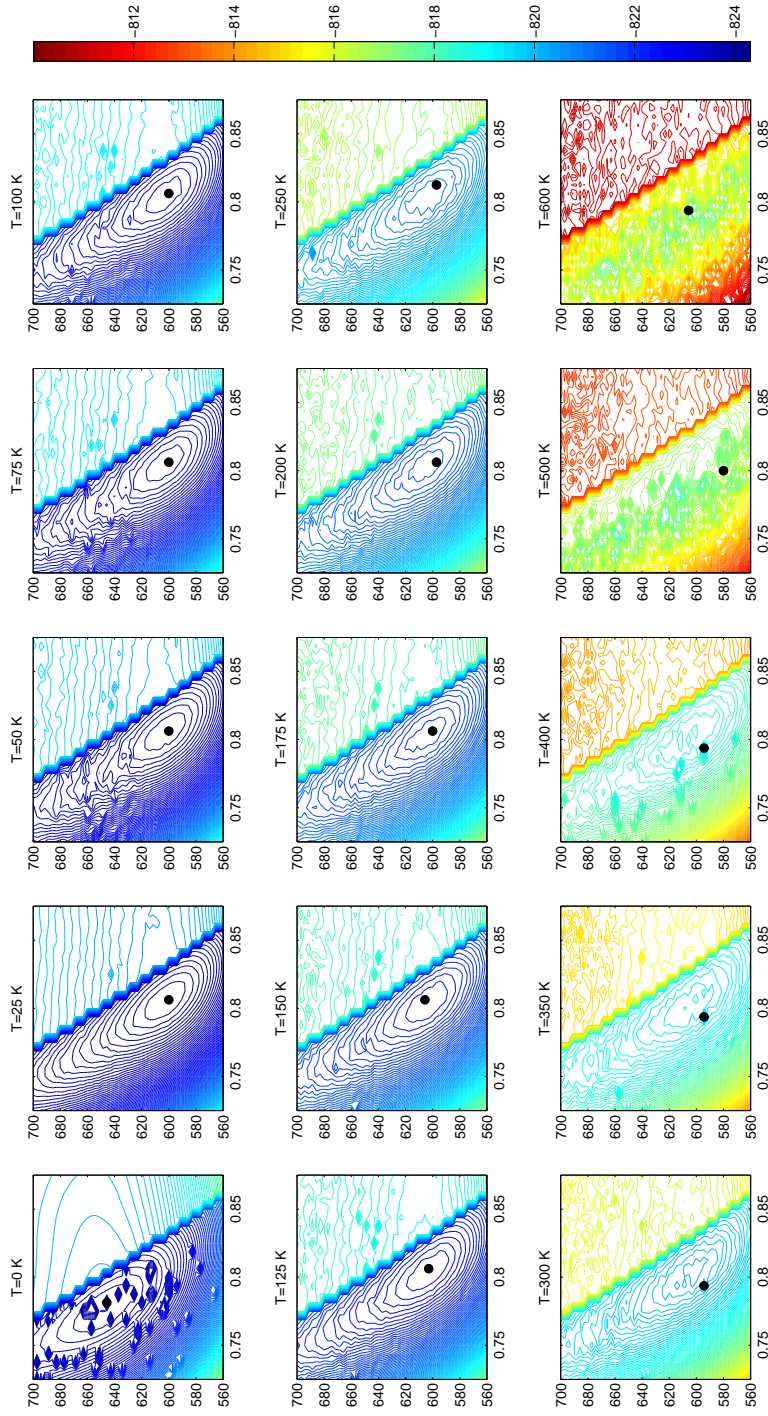


Figura 4.6: Gráficos da energia interna média, \bar{U}_T (eV), obtidos por simulação NVT a várias temperaturas na zona $(r_{acio}, V_{pm} (\text{Å}^3))$ correspondente à fase polimérica ortorrômbica. O ponto corresponde à posição do mínimo absoluto da energia interna.

Quando se passa da minimização a $T = 0$ K para a simulação no ensemble canônico a temperatura não nula, o mínimo absoluto de energia interna passa da posição (0.781; 645.7) para a posição (0.806; 600.0). Ao longo da simulação, para as restantes temperaturas acima de 25 K, o mínimo permanece nesta zona. Esta alteração deve-se à rotação das cadeias segundo o eixo z , ou seja, a estrutura ortorrômica O passa a O' (ambas ilustradas na figura 4.7). As cadeias sofrem a rotação inicial e permanecem o resto da simulação a oscilar tendendo para um ângulo de equilíbrio μ . O valor médio do ângulo μ é 22.58° , com uma oscilação de aproximadamente $\pm 7^\circ$. A oscilação é atenuada com o passar do tempo de simulação e com o aumento da temperatura. Pode-se concluir que para as condições de simulação da estrutura O' é mais estável que a estrutura O .

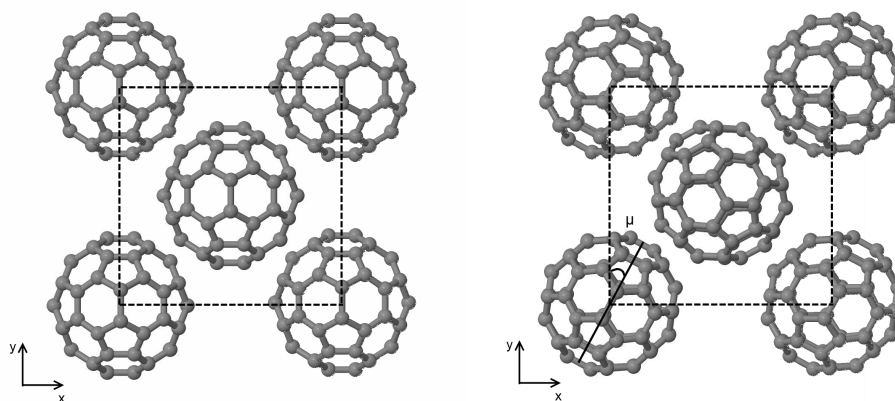


Figura 4.7: Representação das estruturas ortorrômicas O e O' , correspondendo respetivamente à estrutura após a minimização inicial e à estrutura simulada para $T \neq 0$ K. As ligações intermoleculares são feitas na direção z

Da mesma forma, foi representado na figura 4.8 o valor da energia interna média para a fase polimérica tetragonal a várias temperaturas. Tal como na fase ortorrômica o mínimo mantém-se na mesma zona até a simulação atingir 300 K. A esta temperatura começam-se a observar vários mínimos locais de energia.

Para comparar as alterações na estrutura com as variações de energia considere-se o ponto de simulação mais próximo das condições de célula unitária observada experimentalmente. Este é o ponto (1.65; 618.33), com a caixa de simulação de dimensões $a = 9.084$ Å e $c = 14.988$ Å.

Pela análise do gráfico da figura 4.9 é possível observar que para temperaturas elevadas existem reduções abruptas no valor da energia interna. Observando o que acontece à estrutura molecular nestes transições, foi possível associar estas variações de energia à quebra de uma ligação entre dois átomos de carbono da mesma molécula. A ligação quebrada é sempre entre dois átomos pertencentes ao anel de ligação intermolecular, como ilustrado na figura 4.10. Esta quebra de ligação reduz sempre a energia interna do sistema. No caso analisado, este fenómeno só acontece a partir dos 500 K, mas como se pode ver nos gráficos da figura 4.8 para outros pontos acontece a temperaturas inferiores.

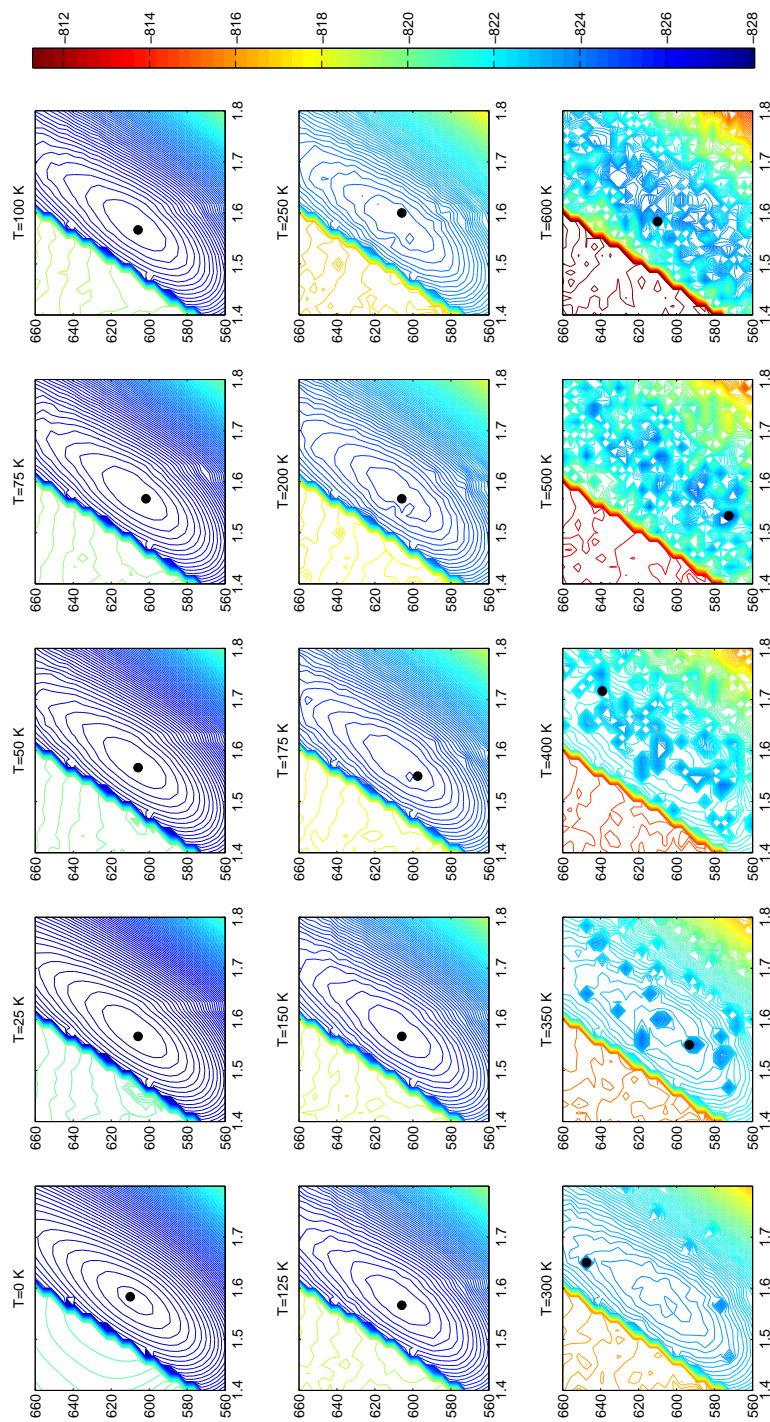


Figura 4.8: Gráficos da energia interna média, \bar{U}_T (eV), obtidos por simulação NVT a várias temperaturas na zona $(r_{acio}, V_{pm}(\text{Å}^3))$ correspondente à fase polimérica tetragonal. O ponto corresponde à posição do mínimo absoluto da energia interna.

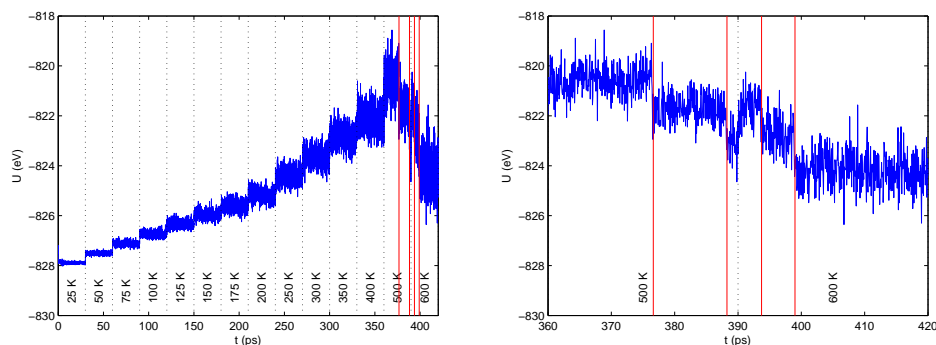


Figura 4.9: Variação da energia potencial U ao longo da simulação do ponto (1.65; 618.33) na fase tetragonal T . O gráfico da direita é uma ampliação na zona de interesse do gráfico da esquerda. As linhas a tracejado assinalam os momentos de mudança de temperatura e as linhas a vermelho marcam alterações abruptas no valor da energia não causadas por alterações de temperatura.

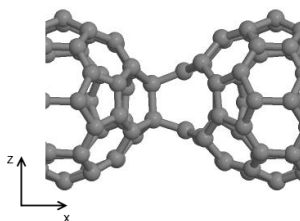


Figura 4.10: Ilustração da estrutura molecular após a quebra da ligação C-C.

A quebra destas ligações pode estar relacionada com o processo da quebra das ligações intermoleculares. No entanto a monomerização não pode ocorrer pois a caixa de simulação tem dimensões fixas e as moléculas não têm liberdade para que as ligações intermoleculares se destruam.

Ao observar o comportamento das posições das moléculas de C_{60} com o decorrer da simulação também se observaram variações da posição média do centro de massa das moléculas de planos poliméricos adjacentes, o que não é esperado. Fazendo uma análise da distribuição da posição relativa entre os centros de massa das moléculas reparou-se que existem pontos de preferência que não correspondem ao centro da caixa. Na figura 4.11, estão representados os histogramas com a distribuição da posição do centro de massa de molécula em relação a uma molécula de uma camada adjacente. Para produzir os histogramas apresentados foi considerada toda a simulação (inclui todas as temperaturas) de forma a aumentar o número de amostras e melhorar as representações.

Para que a fase mantivesse a simetria $Immm$ como reportado experimentalmente, a posição média do centro de massa deveria ser $\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{c}{2}\right)$. Nas direções y e z o comportamento concorda com o valor experimental. Segundo o eixo x , surgem duas zonas de preferência

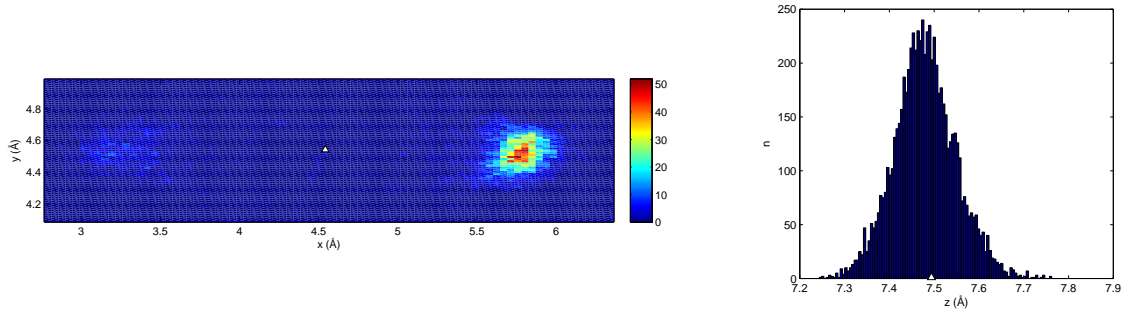


Figura 4.11: No gráfico da esquerda está representado o histograma bidimensional da posição em (x, y) do centro de massa de uma molécula em relação a uma camada adjacente, na fase tetragonal (T). No histograma da direita é está representada a distribuição da posição em z do mesmo centro de massa. Os triângulos apontam o valor médio esperado $x = y = a/2 = 4.542 \text{ \AA}$ e $z = c/2 = 7.494$.

simétricas em relação ao centro. No início da simulação a camada move-se para um destes poços de energia potencial e nele permanece, variando muito pouco a sua posição. Quando a simulação chega a temperaturas mais elevadas ($\sim 500 \text{ K}$) o centro de massa tem energia suficiente para escapar do poço e alternar a sua posição entre as duas zonas preferenciais.

Este desvio da média do centro de massa reduz-se para maiores valores de V_{pm} , pois o aumento da célula reduz as interações entre as moléculas que, por sua vez, reduz a restrição ao seu movimento. Quando o $racio$ tende para o valor 1 (célula quadrada) a interação intermolecular é mais isotrópica, mantendo a molécula no centro. Ao aumentar o $racio$ os mínimos de energia mantêm-se mas perdem profundidade e ficam mais largos, pois a distância entre camadas aumenta. No anexo B estão representados os dados que levaram às conclusões anteriores.

4.3 Cálculo da energia livre relativa

Para determinar qual a estrutura mais estável a uma determinada temperatura o valor da energia interna do sistema não é suficiente. Como demonstrado na secção 3.3, é possível comparar a energia livre entre sistemas com condições diferentes mesmo sem saber o valor absoluto da energia livre. Isto permite determinar qual dos pontos $(racio, V_{pm})$ é mais estável para cada temperatura. Apesar da amostra de configurações obtida pelo método de simulação anterior ser reduzida (450 amostras por temperatura), é possível obter resultados para fazer uma análise semiquantitativa.

Para obter os valores da energia livre relativa de Helmholtz usou-se a equação (3.27). As simulações usadas na determinação da energia livre de cada ponto foram as simulações dos 8 pontos vizinhos mais próximos de cada ponto da grelha no espaço $(racio, V_{pm})$. Neste caso, $U_k(\mathbf{r}_j^N(t))$ é a energia da amostra t com N posições atómicas \mathbf{r}^N obtidas na simulação j quando os centros de massa das moléculas são reposicionadas para o $racio$

e V_{pm} da simulação k . Este método é iterativo, ou seja, considera-se uma energia livre inicial para cada ponto e à medida que a computação avança os valores da energia livre convergem para o valor ideal. Um dos pontos mantém o valor da energia livre constante ao longo das iterações como sendo o valor de referencia. A energia livre relativa não foi calculada para as zonas do espaço (r_{acio}, V_{pm}) onde não se observa a formação de uma fase polimérica.

Por observação dos gráficos obtidos, apresentados nas figuras 4.12 e 4.13, nota-se que para temperaturas reduzidas o mínimo de energia livre e o mínimo de energia interna coincidem. Com o aumento da temperatura o mínimo de energia livre move-se para estados com maior volume por molécula. Este é o comportamento geral e observa-se mesmo para temperaturas elevadas na fase ortorrômbica, onde o mínimo sai da zona de simulação.

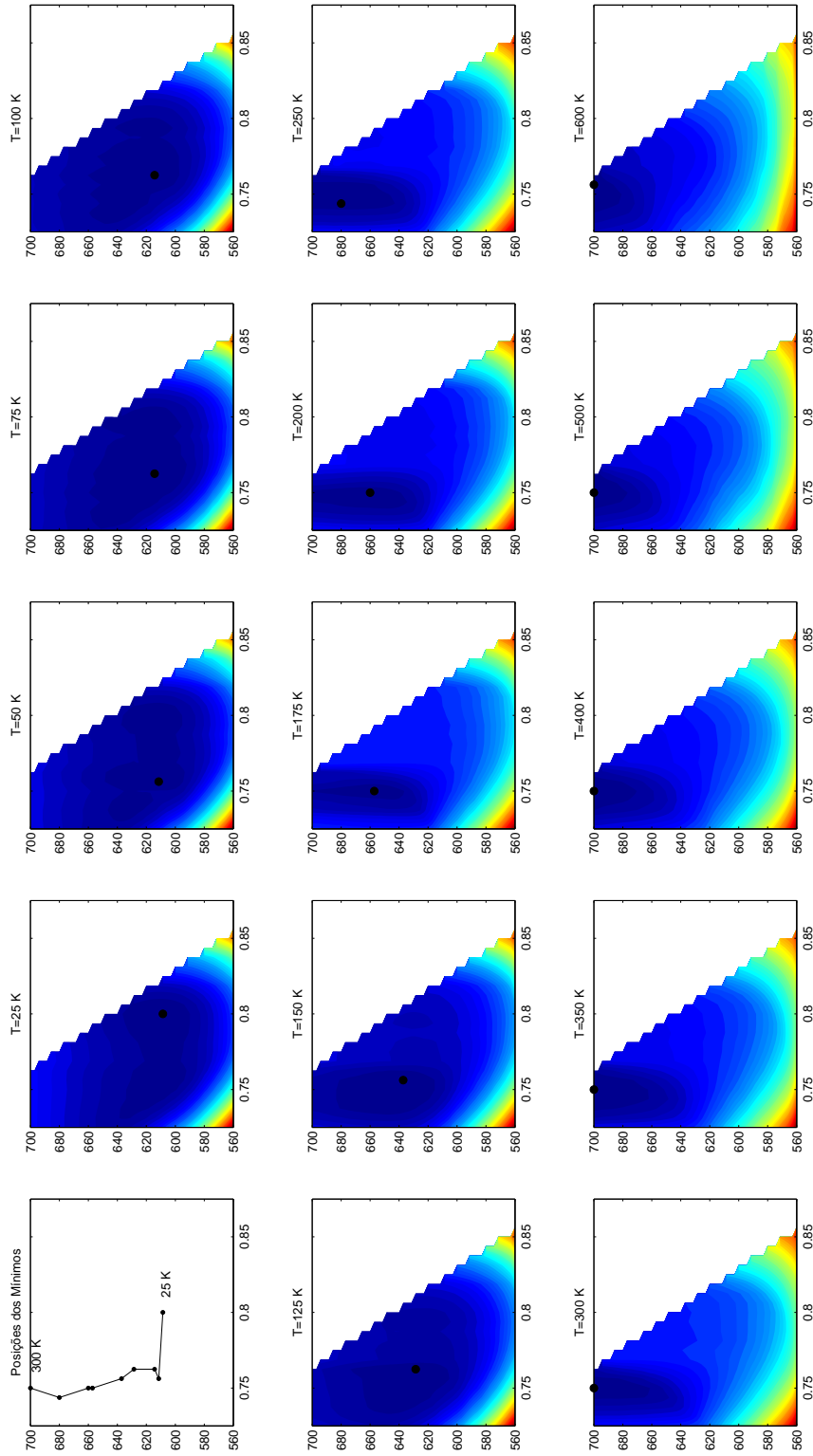


Figura 4.12: Gráficos da energia livre relativa de Helmholtz da fase polimérica ortorrômbica O' a várias temperaturas. No eixo x varia o *ratio*, no eixo y varia o volume por molécula V_{pm} com escala em $\text{\AA}^3/\text{molécula}$. No primeiro gráfico está representada a variação da posição do mínimo de energia livre com o aumento da temperatura.

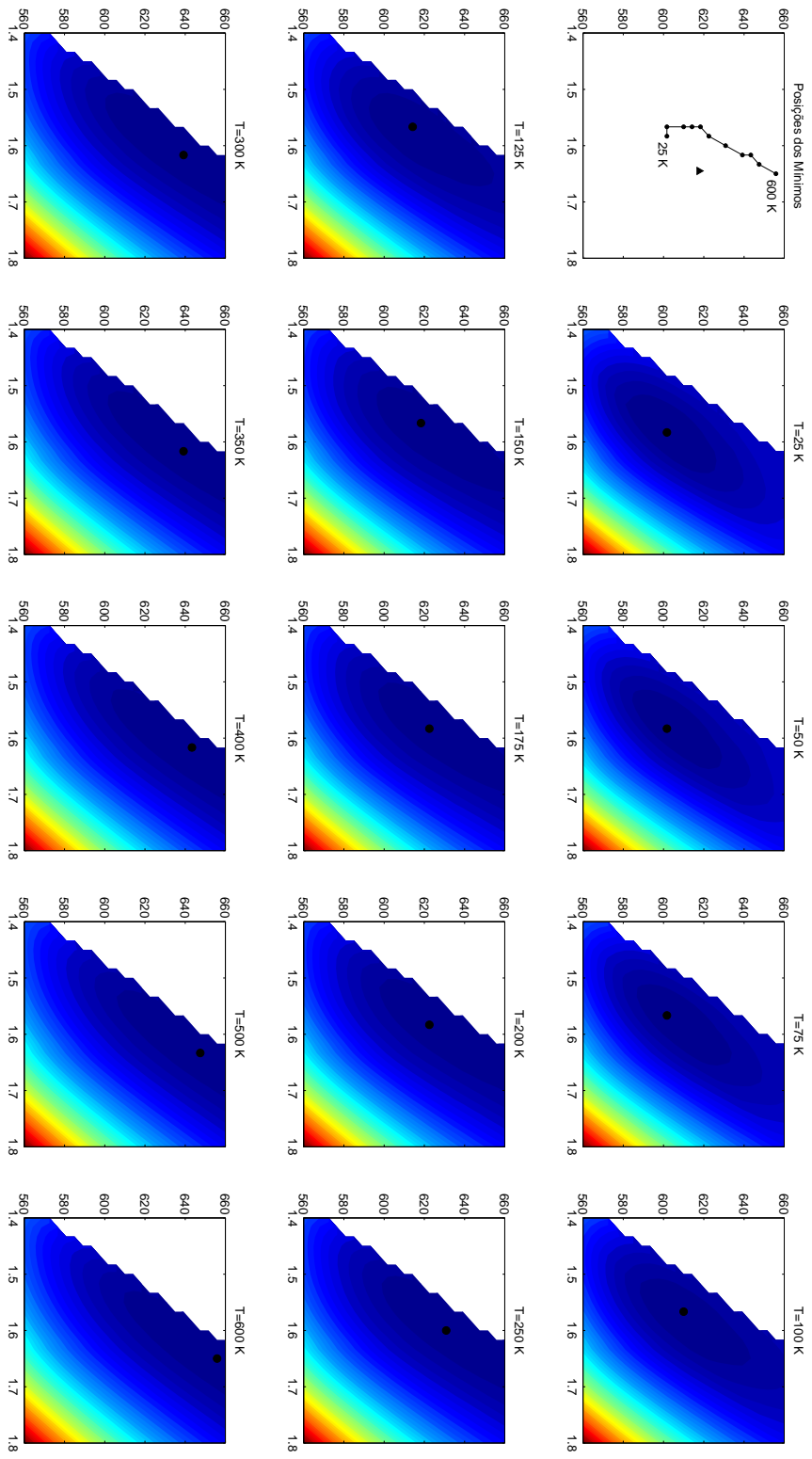


Figura 4.13: Gráficos da energia livre relativa de Helmholtz da fase polimérica tetragonal T a várias temperaturas. No eixo x varia o *raio*, no eixo y varia o volume por molécula V_{pm} com escala em $\text{Å}^3/\text{molécula}$. No primeiro gráfico está representada a variação da posição do mínimo de energia livre com o aumento da temperatura.

Capítulo 5

Conclusões

Um dos principais objetivos do trabalho foi estudar a aplicabilidade do potencial empírico AIREBO a sistemas de fullerite. Este potencial foi desenvolvido e otimizado para sistemas de hidrocarbonetos. Na união entre duas moléculas C_{60} , por cicloadição 2+2, surge um anel formado por quatro átomos de carbono. Esta estrutura é semelhante à observada na molécula de ciclobutano (C_4H_8), uma das moléculas usadas na calibração do potencial, mas o anel desta molécula não é planar como o observado na ligação entre moléculas C_{60} . Muitas das incoerências entre a simulação e experiência surgiram de fenômenos nas ligações entre moléculas C_{60} . É possível que o potencial não descreva corretamente casos limite de ligações com este tipo de anéis de 4 átomos de carbono.

Nos restantes casos, o potencial AIREBO parece descrever de forma aceitável a energia relativa de configurações atômicas, o que leva a uma previsão acertada da estrutura molecular de menor energia. Por outro lado, são observadas diferenças significativas entre os valores absolutos da energia obtidos computacionalmente e experimentalmente.

Considerando um método de minimização $T = 0$ K, o potencial AIREBO obteve formas de energia mínima para as estruturas das fases poliméricas ortorrômbica e tetragonal. A fase tetragonal T obtida está relativamente próxima da estrutura observada experimentalmente. Devido à transformação da célula unitária para simetria tetragonal a estrutura ortorrômbica obtida não tem relação direta com a reportada experimentalmente.

Das simulações feitas a temperaturas superiores ($T > 0$ K) com o método de dinâmica molecular no ensemble canônico foi possível obter a energia interna e a energia livre de Helmholtz para várias estruturas tetragonais. Na fase ortorrômbica estudada determinou-se que para, as condições espaciais impostas a estrutura O' é mais estável que a estrutura O . Do estudo da estrutura da fase polimérica tetragonal obtiveram-se resultados que não concordam com a simetria tetragonal esperada desta fase. Dependendo das dimensões (a, a, c) da célula unitária, o ponto de maior estabilidade do centro de massa da molécula central pode não coincidir com o centro da célula. Mais estudos são necessários para determinar se esta estrutura é observada experimentalmente a baixas temperaturas ou se se trata de uma patologia do potencial usado.

Os cálculos teóricos realizados mostram que no espaço ($racio, V_{pm}$) existem mínimos de energia interna e energia livre de Helmholtz para as fases poliméricas estudadas que

correspondem a fases termodinâmicas estáveis.

Não foi possível estudar a fase polimérica romboédrica pois seria necessário criar uma caixa de simulação trigonal completamente diferente das outras duas fases. O estudo desta fase seria um candidato a trabalho futuro. Também interessante seria relacionar a energia livre das diferentes fases estudadas e o estudo sistemas maiores (sistemas com mais do que uma célula unitária) com tempos de simulação mais longos. As variantes estruturais O' e T' também não foram consideradas. Outro ponto interessante para trabalho futuro seria estudar a cinética do processo de polimerização.

Bibliografia

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, November 1985.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, November 1965.
- [3] G. Volonakis, L. Tsetseris, and S. Logothetidis. Continuous transformations of c60 crystals: polymorphs, polymers, and the ideal strength of fullerites. *Journal of Physics. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, 25(43):435303, October 2013.
- [4] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55(22):2471–2474, November 1985.
- [5] S.J. Stuart, A.B. Tutein, and J.A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14):6472–6486, April 2000.
- [6] Bertil Sundqvist. Fullerenes under high pressures. *Advances in Physics*, 48(1):1–134, January 1999.
- [7] Bertil Sundqvist. Polymeric fullerene phases formed under pressure. pages 85–126, 2004.
- [8] S. Inagaki and K. Fukui. Mechanism of [2 + 2] cycloaddition and related reactions between electron donors and electron acceptors. peroxide quasi-intermediate and its roles in the reactions of 1,3-butadiene with molecular oxygen with olefins. *Journal of the American Chemical Society*, 97(26):7480–7484, December 1975.
- [9] L. Marques, M. Mezouar, J-L. Hodeau, and M. Núñez Regueiro. Ordering mechanism in high-pressure polymerization of c60: Avoiding geometrical frustration by stress-driven bond selection. *Physical Review B*, 68(19):193408, November 2003.
- [10] V. V. Brazhkin and A. G. Lyapin. Hard and superhard carbon phases synthesized from fullerites under pressure. *Journal of Superhard Materials*, 34(6):400–423, November 2012.

- [11] M. Núñez Regueiro, L. Marques, J L. Hodeau, O. Béthoux, and M. Perroux. Polymerized fullerite structures. *Physical Review Letters*, 74(2):278–281, January 1995.
- [12] Roger Moret. Structures, phase transitions and orientational properties of the c_{60} monomer and polymers. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 61(1):62–76, January 2005.
- [13] V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina, V. Agafonov, H. Allouchi, R. Céolin, A. V. Dzyabchenko, V. M. Senyavin, H. Szwarc, T. Tanaka, and K. Komatsu. Particularities of c_{60} transformations at 1.5 GPa. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(11):1800–1804, March 1999.
- [14] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, March 1995.
- [15] S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *Journal of Chemical Physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [16] W.G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3):1695–1697, 1985.
- [17] W.G. Hoover. Constant-pressure equations of motion. *Physical Review A*, 34(3):2499–2500, September 1986.
- [18] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman. Nose-hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 97(4):2635–2643, August 1992.
- [19] Loup Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159(1):98–103, July 1967.
- [20] M. Tuckerman, B.J. Berne, and G.J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular-dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 97(3):1990–2001, August 1992.
- [21] Donald W. Brenner, Olga A. Shenderova, Judith A. Harrison, Steven J. Stuart, Boris Ni, and Susan B. Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4):783, February 2002.
- [22] Bertil Sundqvist. Mapping intermolecular bonding in c_{60} . *Scientific Reports*, 4, August 2014.
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications*. Academic Press, San Diego, March 1996.

- [24] Stefan Grimme. Bond and atomization energies of c60 and c70 fullerenes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, s 398-399:301–305.
- [25] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, 37(12):6991–7000, April 1988.
- [26] Narinder Kaur, K. Dharamvir, and V. K. Jindal. Dimerization and fusion of two c60 molecules. *Chemical Physics*, 344(1-2):176–184, February 2008.
- [27] E. Polak and G. Ribiere. Note on convergence of conjugate direction methods. *Revue Francaise D Informatique De Recherche Operationnelle*, 3(16):35–&, 1969.
- [28] J. Tersoff. New empirical model for the structural properties of silicon. *Physical Review Letters*, 56(6):632–635, February 1986.
- [29] G. Oszlányi, G. Bortel, G. Faigel, L. Gránásy, G. M. Bendele, P. W. Stephens, and L. Forró. Single c-c bond in (c60)22-. *Physical Review B*, 54(17):11849–11852, November 1996.
- [30] J. L. Segura and N. Martín. C60 fullerene dimers. *Chemical Society Reviews*, 29(1):13–25, January 2000.
- [31] M. Menon, K.R. Subbaswamy, and M. Sawtarie. Structure and properties of c60 dimers by generalized tight-binding molecular dynamics. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 49(19):13966–13969, May 1994.
- [32] Stepan G. Stepanian, Victor A. Karachevtsev, Alexander M. Plokhotnichenko, Ludwik Adamowicz, and Apparao M. Rao. IR spectra of photopolymerized c60 films. experimental and density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32):15769–15775, August 2006.
- [33] V. M. Senyavin, A. A. Popov, A. A. Granovsky, V. A. Davydov, and V. N. Agafo-
nov. Ab initio and DFT-based assignment of the vibrational spectra of polymerized fullerenes. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 12(1-2):253–258, 2004.
- [34] D. Frenkel and B. Smit. Chapter 7 - free energy calculations. In D. Frenkel and B. Smit, editors, *Understanding Molecular Simulation (Second Edition)*, pages 167–200. Academic Press, San Diego, 2002.
- [35] Alan M. Ferrenberg and Robert H. Swendsen. Optimized monte carlo data analysis. *Physical Review Letters*, 63(12):1195–1198, September 1989.
- [36] M.A. Barroso. *Estudos de Monte Carlo de digramas de fase: Aplicação ao C60 e ao modelo de Lenard-Jones*. PhD thesis, Universidade de Aveiro, 2007.
- [37] A. L. Ferreira and M. A. Barroso. Temperature and density extrapolations in canonical ensemble monte carlo simulations. *Physical Review E*, 61(2):1195–1198, February 2000.

- [38] J. Sousa. *Monte Carlo studies of phase transitions and adsorption: Application to $n - 6$ Lennard-Jones, C_{60} and zeolite systems*. PhD thesis, Universidade de Aveiro, 2014.
- [39] A.A. Popov V.M. Senyavin. Ab initio and dft study of cohesive energy and vibrational spectra of fullerene dimer, c120. *Book of Abstracts; 201st Meeting of the Electrochemical Society: Philadelphia, USA*, 1006, 2002.

Apêndice A

Tabelas de configurações

Tabela A.1: Posições atômicas correspondentes à fase ortorrômbica (*O*)[11]

Fase ortorrômbica				
Parâmetros de rede	$a = 9.26\text{\AA}$	$b = 9.88\text{\AA}$	$c = 14.22\text{\AA}$	
Grupo espacial	<i>Immm</i>			
Posições atômicas:				
átomo	x	y	z	sítio
C1	-0.405	0.079	0.000	8n
C2	-0.252	0.263	0.051	16o
C3	0.000	0.357	-0.050	8l
C4	-0.332	0.146	0.084	16o
C5	-0.130	0.310	0.100	16o
C6	-0.284	0.074	0.162	16o
C7	-0.081	0.236	0.183	16o
C8	-0.156	0.119	0.245	16o
C9	-0.076	0.000	0.232	8m

Tabela A.2: Posições atômicas correspondentes à fase tetragonal (*T*)[11]

Fase tetragonal				
Parâmetros de rede	$a = b = 9.090(3) \text{ \AA}$		$c = 14.950(6) \text{ \AA}$	
Grupo espacial	<i>Immm</i>			
Posições atômicas:				
átomo	x	y	z	sítio
C1	0.410	0.089	0.000	8n
C2	0.252	0.286	0.049	16o
C3	0.000	0.410	0.054	8l
C4	0.334	0.161	0.079	16o
C5	0.130	0.335	0.097	16o
C6	0.287	0.082	0.153	16o
C7	0.079	0.254	0.173	16o
C8	0.157	0.129	0.202	16o
C9	0.077	0.000	0.232	8m

Tabela A.3: Posições atômicas correspondentes à fase romboédrica (*R*)[11]

Fase romboédrica				
Parâmetros de rede	$a = 9.185(2) \text{ \AA}$	$c = 24.504(5) \text{ \AA}$	(rede hexagonal)	
Grupo espacial	$R\bar{3}m$			
Posições atômicas:				
átomo	x	y	z	sítio
C1	0.361	0.456	0.012	36i
C2	0.450	0,225	0.024	18h
C3	0.274	0.391	0.065	36i
C4	0.380	0.190	0.075	18h
C5	0.292	0.016	0.096	36i
C6	0.155	0.157	0.130	36i

Apêndice B

Distribuição do centro de massa na fase tetragonal

Como forma de análise das variações dos centros de massa das moléculas na fase tetragonal dependendo das dimensões da célula unitária obtiveram os histogramas bidimensionais presentes na figura B.1. Os valores das distâncias (nas componentes x e y) entre centros de massa das moléculas foram extraídos das simulações em ensemble canônico para 9 pontos chave da região ($racio, Vpm$). Para se usar uma maior amostra consideram-se todas as estruturas extraídas ao longo de toda simulação a todas as temperaturas. Este procedimento não é o mais correto, mas como todos os gráficos foram obtidos usando o mesmo procedimento é pelo menos possível comparar resultados.

Tendo em consideração a simetria da célula unitária, os valores da distância em x e y foram normalizados para a dimensão a da caixa.

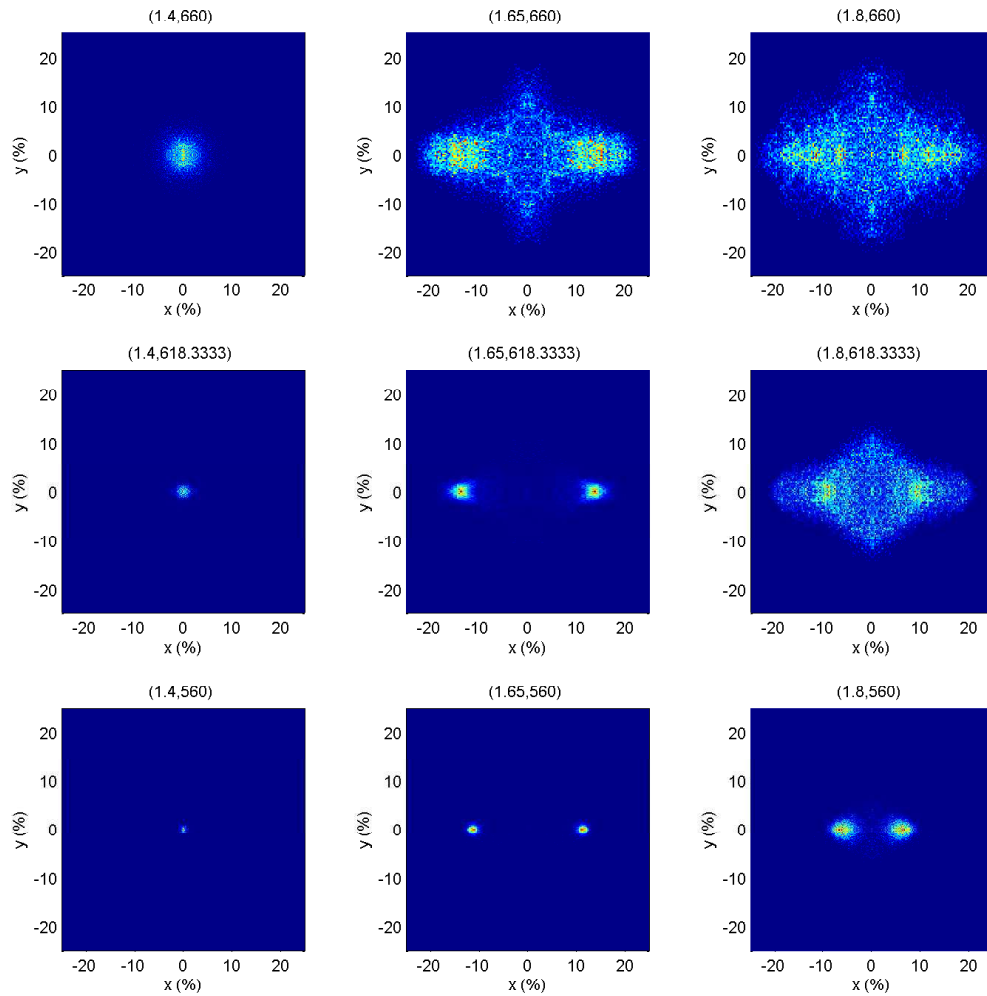


Figura B.1: Conjunto de histogramas bidimensionais de 9 pontos do espaço $(r_{acio}, V_{pm}(\text{\AA}^3))$ da fase polimérica tetragonal.