

## ESTABILIDADE E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE NANOFITAS DE CARBONO COM TOPOLOGIAS DISTINTAS

**Ewerton Wagner Santos Caetano**<sup>(1)</sup>

Bacharel em Física pela Universidade Federal do Ceará. Mestre e Doutor em Física pela Universidade Federal do Ceará na área de concentração Física da Matéria Condensada. Bolsista PROAPP-CEFET.

**Valder Nogueira Freire**

Bacharel em Física pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Física pela Universidade Federal do Ceará na área de concentração Física da Matéria Condensada. Doutor em Física pela Universidade Estadual de Campinas e Pós-Doutorado no *Centre National de Recherche Meteorologique* em Toulouse, França. Bolsista 1C CNPq.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFETCE, Av. 13 de Maio, 2081 – Benfica – Fortaleza – CE – CEP: 60040-531 – Brasil – Telefone: +55 (85) 3307-3666 – Fax: +55 (85) 3307-3711 – e-mail: [ewcaetano@gmail.com](mailto:ewcaetano@gmail.com)

### RESUMO

No presente trabalho são apresentados resultados de cálculos dentro do formalismo da mecânica molecular clássica para nanofitas de carbono  $C_{100}H_{40}$  com  $n$  torções ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ), produzidas a partir de nanotubos de carbono (10,10)-*armchair*, sendo investigadas sua estrutura e estabilidade. Do ponto de vista estrutural, as nanofitas com  $n < 4$  apresentam uma simetria na distribuição espacial dos ângulos de torção e curvatura, definidos a partir de motivos atômicos específicos. Já a nanofita com  $n = 4$  é relativamente assimétrica por causa do *strain* excessivo. Não foi observada dissociação de ligações químicas para temperaturas de até 300 K.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanofitas de Carbono, Mecânica Molecular, Nanotubos de Carbono, Propriedades Estruturais, Dinâmica Molecular, Möbius.

### INTRODUÇÃO

Em setembro de 1858, o matemático francês August Ferdinand Möbius (1790-1868) investigou várias propriedades de uma superfície obtida colando-se as extremidades de uma fita torcida ao longo de seu comprimento. Quase um século após tais estudos, moléculas com a forma de uma fita de Möbius foram finalmente sintetizadas em laboratório.

No ano de 1964, Heilbronner (1964) definiu o conceito de aromaticidade de Möbius, prevendo que sistemas com esta topologia e  $4n$  elétrons do tipo p seriam estáveis. Segundo seus cálculos, a torção alteraria a estrutura eletrônica do anel para uma configuração de camada fechada. Foi demonstrado que a mudança topológica de um cilindro para uma tira de Möbius leva a uma relação simples e geral entre os espectros de energia eletrônica das moléculas correspondentes (FOWLER, 2002), fornecendo uma descrição elegante de sistemas com caráter p puro sobre uma superfície não-orientável (embora em sistemas reais a interação entre orbitais s e p seja um efeito complicador adicional, e a torção, livre para mover-se na fita não-orientável idealizada matematicamente, possa se tornar localizada em uma molécula).

Em 1998, Mauksch *et al.* (1998, 1999) reportaram que o cátion ciclononatetraenil 1, com oito elétrons p, possui aromaticidade de Möbius. As propriedades eletrônicas de compostos de anel curto contendo uma ligação do tipo aleno com *strain* ou uma ligação dupla do tipo *trans* também foram discutidas teoricamente em conexão com as propriedades aromáticas de Möbius por vários autores (MARTIN-SANTAMARIA; RZEPA; 2000a, 2000b; KASTRUP; OLDFIELD; RZEPA; 2002). Embora esses estudos demonstrassem a existência de fortes efeitos da conjugação de Möbius, ao final do processo de otimização as moléculas cíclicas torcidas invariavelmente eram desestabilizadas pelo intenso *strain* dos anéis. Em sistemas cíclicos maiores, no entanto, o *strain* é menor, possibilitando a estabilização. Em particular, os grupos de Mauksch (1998, 1999), Martin-Santamaria (2000a, 2000b) e Kastrup (2002) exploraram vários isômeros e conformações de anulenos  $4n$  ( $n$  variando de 3 a 5) usando métodos de primeiros princípios. Os cálculos indicam que alguns isômeros com estruturas aromáticas de Möbius encontram-se em mínimos locais da energia total, mas com forte tendência

para retornar a uma configuração de Hückel sem *strain* e baixa energia de ativação (MARTIN-SANTAMARIA; LAVAN; RZEPA; 2000; CASTRO et al., 2002). As moléculas alvo, portanto, devem possuir estruturas rígidas o suficiente para impor uma conjugação com torção suave e *strain* molecular uniforme.

Em 2003, num artigo publicado na revista Nature, Ajami et al. (2003) sintetizaram uma molécula de Möbius pela fotoirradiação do tetradehidrodiantraceno (TDDA, 7) com alcenos, induzindo uma reação química na qual são formados compostos macrocíclicos rígidos via metátese dos reagentes. A síntese revelou um certo número de isômeros conformacionais, e os seis isômeros teoricamente mais estáveis, incluindo o que corresponde ao mínimo global de energia, possuem topologia de Möbius. Cinco desses isômeros foram isolados experimentalmente e caracterizados através de análises espectroscópicas e cristalográficas. Em 2005, Rzepa (2005a) publicou resultados teóricos *ab initio* usando os funcionais B3LYP e KMLYP/6-31G(d) prevendo uma conformação de dupla hélice quiral do 14-anuleno com as propriedades topológicas de uma tira com duas torções altamente aromática, cuja energia relativa à conformação de Hückel é estabilizada por uma substituição apropriada de anel. Rzepa (2005a) sugeriu que tiras com duas ou três torções podem ser viáveis para síntese em laboratório.

Vários estudos teóricos em sistemas de Möbius conjugados foram realizados nos últimos anos (DOBROWOLSKI, 2002; BALABAN; RANDIC, 2003), e a síntese de tais compostos é um assunto bastante interessante, tendo como novos alvos de investigação, por exemplo, os fulerenos e nanofitas obtidas a partir de nanotubos de carbono (para um artigo de revisão recente abrangendo as mais recentes perspectivas na síntese de moléculas com estrutura eletrônica de Möbius, ver o trabalho de Rzepa (2005b). Um resumo do estado da teoria e da síntese de moléculas de Möbius pode ser encontrado no artigo de Kawase e Oda (2004)).

O propósito do presente trabalho é revelar o resultado de cálculos de otimização de geometria dentro do formalismo da mecânica molecular clássica para nanofitas de carbono com uma ou mais torções ao longo de seu comprimento. O caso com uma torção corresponde a uma nanofita de Möbius. Um estudo de estabilidade estrutural foi realizado através de cálculos de dinâmica molecular, mostrando que as moléculas preservam sua integridade, sem dissociação de ligações químicas, até temperaturas de (pelo menos) 800 K. A geometria das nanofitas é analisada em termos dos ângulos de torção e curvatura. Já a energia total é decomposta em componentes de energia de ligações (*bonds*), angular, torsional, inversão, van der Waals e eletrostática. A apresentação dos fundamentos teóricos e da metodologia empregada nas simulações computacionais é feita nas próximas seções.

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A simulação precisa de sistemas atômicos e moleculares requer a utilização da mecânica quântica. Contudo, a aplicação prática dessa teoria em modelagem computacional é bastante difícil pelo seu alto custo em tempo de processamento, sendo viável o seu emprego apenas para sistemas pequenos, contendo no máximo algo em torno de uma centena de átomos. Não é possível (ainda) modelar neste formalismo sistemas como, por exemplo, uma molécula de proteína formada por muitas centenas ou milhares de átomos.

Ainda que tal simulação fosse possível, contudo, boa parte da informação obtida seria descartada, porquanto muitas vezes somente propriedades estatísticas, tais como coeficientes de difusão ou o módulo elástico de Young - que dependem apenas das posições nucleares ou de uma média dessas posições - são objeto de interesse. Nessas circunstâncias, os detalhes do movimento eletrônico tornam-se desnecessários para uma descrição adequada do sistema, e as propriedades podem ser calculadas se uma boa aproximação do potencial no qual os núcleos atômicos se movem for estabelecida.

De fato, existem diversos potenciais (ou campos de força) reportados na literatura que permitem a realização de simulações dentro do formalismo clássico para o estudo de sistemas formados por átomos e moléculas. O termo “clássico” é empregado aqui porque algumas das primeiras simulações realizadas nesses sistemas geravam configurações a partir da integração numérica das equações newtonianas (clássicas) de movimento.

Para chegarmos a uma aproximação “clássica” para um sistema formado por muitos núcleos e elétrons, o ponto de partida é a equação de Schrödinger da mecânica quântica:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}, t)}{\partial t}. \quad (1)$$

$\hat{H}$  é o operador hamiltoniano não-relativístico, que contém a informação sobre o movimento e as interações dos núcleos e elétrons.  $\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}, t)$  é a função de onda, que descreve o estado quântico do sistema e depende das coordenadas espaciais e de *spin* dos núcleos ( $\mathbf{X}$ ) e dos elétrons ( $\mathbf{x}$ ), além do tempo  $t$ . Podemos desacoplar o tempo desta equação, obtendo a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}) = E\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}). \quad (2)$$

$E$  é a energia do sistema. Como os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, é interessante separar o movimento nuclear do movimento eletrônico (aproximação de Born-Oppenheimer), obtendo:

$$\hat{H}_e\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3)$$

$$\hat{H}_n\Phi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}). \quad (4)$$

Aqui,  $\hat{H}_e$  é o hamiltoniano eletrônico obtido considerando que os núcleos estão imóveis nas posições definidas pelo vetor  $\mathbf{R}$ , e  $\mathbf{r}$  é o conjunto de coordenadas espaciais eletrônicas (os *spins* tanto dos núcleos como dos elétrons podem ser ignorados aqui).  $\hat{H}_n$  é o hamiltoniano nuclear e  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  e  $\Phi(\mathbf{R})$  são as funções de onda eletrônica e nuclear, respectivamente.  $E(\mathbf{R})$  é uma autoenergia do sistema, definida a partir das posições nucleares. Podemos representar geometricamente  $E(\mathbf{R})$  por uma hipersuperfície no espaço de coordenadas  $\mathbf{R}$ , a qual recebe o nome de superfície de energia potencial.

A resolução da Equação 3 exige o uso de ferramentas de cálculos de primeiros princípios (*ab initio*), como por exemplo os *softwares* Gaussian, DMOL3, CASTEP, VASP, ABINIT, SIESTA ou WIEN. Códigos para cálculos semi-empíricos, como VAMP, MOPAC e AMPAC também podem resolvê-la, mas aproximando muitas das integrais através de funções determinadas experimentalmente. O ponto comum de todos esses programas é a determinação das funções de onda e energias em função das coordenadas nucleares.

Como o cálculo das funções de onda cobra um preço muito alto para sistemas com centenas de elétrons e núcleos, pode-se construir uma aproximação na qual a superfície de energia potencial  $E(\mathbf{R})$  seja ajustada empiricamente através de um campo de força  $V(\mathbf{R})$ . Neste caso, a Equação 4 pode ser substituída pela equação de movimento newtoniana:

$$-\nabla V(\mathbf{R}) = M \cdot \frac{d^2\mathbf{R}}{dt^2}. \quad (5)$$

Onde  $M$  é uma matriz com a informação sobre as massas nucleares e  $\frac{d^2\mathbf{R}}{dt^2}$  é a aceleração nuclear.

A dinâmica molecular clássica busca solucionar a Equação 5, enquanto a mecânica molecular ignora a evolução temporal do sistema e, ao invés, concentra-se na determinação de geometrias particulares e suas energias, ou ainda de outras propriedades estáticas, incluindo a determinação de estruturas em equilíbrio, estados de transição, energias relativas e frequências vibracionais harmônicas.

Na mecânica molecular clássica, podemos separar a energia potencial em contribuições de interações de valência, termos cruzados e termos de interações não-ligantes:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valência}} + E_{\text{termos cruzados}} + E_{\text{não-ligante}}. \quad (6)$$

A energia das interações de valência, por sua vez, pode ser decomposta nas seguintes contribuições:

- (i) estiramento das ligações químicas (*bond*);

- (ii) deformação do ângulo entre duas ligações químicas (*angle*);
- (iii) deformação do ângulo de torção envolvendo três ligações químicas (*torsion*);
- (iv) inversão, também chamado de fator de energia de interações não-planares (*inversion*);
- (v) um termo de Urey-Bradley, usado para considerar as interações entre pares de átomos ligados a um átomo comum (UB).

Em forma algébrica:

$$E_{\text{valência}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{inversion}} + E_{\text{UB}}. \quad (7)$$

Campos de força de segunda geração conseguem ser mais precisos através da inclusão de termos cruzados que consideram fatores como as variações nos comprimentos de ligação e nos ângulos entre ligações causadas pela presença de átomos próximos. Esses termos são necessários para reproduzir com acurácia as frequências vibracionais observadas experimentalmente e, portanto, as propriedades dinâmicas das moléculas. Em alguns casos foi provado que tais efeitos são importantes também no estudo de deformações estruturais. Os termos cruzados podem incluir os seguintes tipos de correção: estiramento-estiramento, estiramento-deformação-estiramento, deformação-deformação, torção-estiramento, torção-deformação-deformação, deformação-torção-deformação e estiramento-torção-estiramento.

Já a energia das interações entre átomos não ligados envolve termos de van der Waals (vdW), eletrostático (Coulomb) e termos de ligação de hidrogênio (*hbond*):

$$E_{\text{não-ligante}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{hbond}}. \quad (8)$$

Um campo de força típico possui o aspecto geral dado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{R}) = & \sum_b D_b [1 - \exp(-a(b - b_0))]^2 + \sum_{\theta} H_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \\ & + \sum_{\phi} H_{\phi} [1 + s \cos(n\phi)] + \sum_{\chi} H_{\chi} \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \\ & + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{\chi} \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'} \chi\chi' + \sum_i \sum_{j>i} \left[ \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Os primeiros quatro termos são somatórios que refletem a energia necessária para: (i) alterar comprimentos de ligação ( $b$ ); (ii) deformar os ângulos de ligação ( $\theta$ ) em relação aos seus valores de referência; (iii) girar os ângulos de torção ( $\phi$ ) deslocando átomos em torno do eixo de ligação que determina esses ângulos; (iv) deslocar átomos para fora do plano formado por suas ligações químicas com seus vizinhos ( $\chi$ ). Os cinco termos seguintes são termos cruzados de interação entre os quatro tipos de coordenadas internas. Finalmente, o termo final descreve as interações não-ligantes como uma soma de termos de atração e repulsão de Lennard-Jones e termos de interação Coulombiana, os quais dependem da distância  $R_{ij}$  entre pares de núcleos.

O campo de força define a forma funcional de cada termo nesta equação, bem como os parâmetros  $D_b$ ,  $a$ ,  $b_0$ , etc., além de especificar como obter as coordenadas internas dos átomos a partir das suas coordenadas cartesianas.

Na obtenção da maior parte dos resultados deste trabalho foi utilizado o campo de força COMPASS (*Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies*), disponível no software DISCOVER, que é o estado da arte em campos de força para simulações de mecânica molecular e dinâmica molecular clássica. Os parâmetros desse campo de força foram obtidos a partir de cálculos *ab initio* e permitem prever com precisão propriedades para as fases gasosa (estruturais, conformacionais, vibracionais, etc.) e condensada (equação de estado, energias coesivas, etc.), englobando uma grande variedade de moléculas e polímeros. É também o primeiro campo de alta qualidade a consolidar parâmetros tanto para materiais orgânicos como inorgânicos. No caso de moléculas covalentes, os potenciais do COMPASS foram

exaustivamente testados usando várias metodologias, incluindo um grande número de simulações de dinâmica molecular de líquidos, cristais e polímeros (SUN, 1998; SUN; REN; FRIED; 1998; RIGBY; SUN; EICHINGER; 1997).

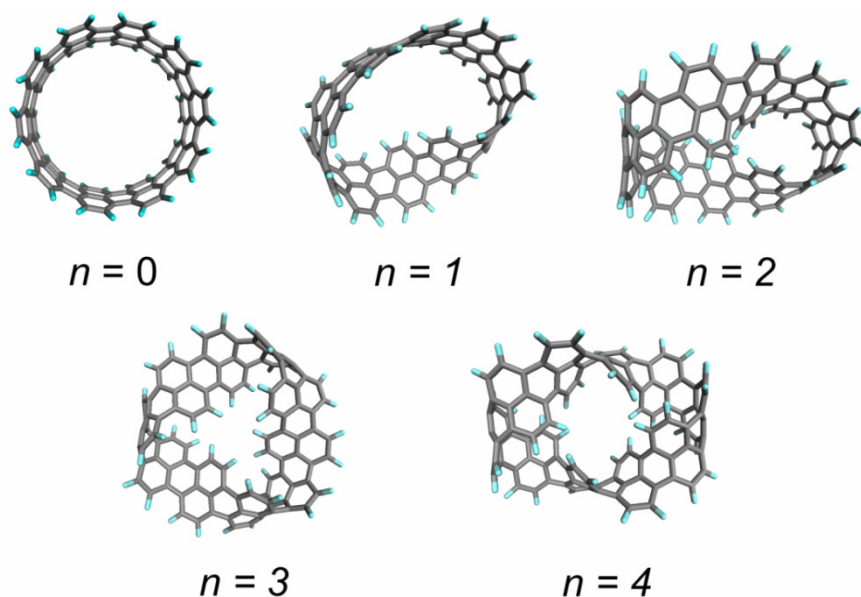
## METODOLOGIA

Foram construídas para simulação cinco nanofitas a partir de um nanotubo de carbono *armchair* (10,10), todas com a mesma fórmula molecular,  $C_{100}H_{40}$ , tendo aproximadamente 0.5 nm de largura e 1.3 nm de diâmetro. Cada nanofita recebeu átomos de hidrogênio para preencher suas ligações faltantes (*dangling bonds*) e uma transformação em suas coordenadas atômicas foi aplicada para gerar um número de torções  $n$  variável de 1 a 4. As moléculas preparadas foram, em seguida, usadas como ponto de partida para uma otimização de geometria com o campo de força clássico COMPASS. No caso, a otimização procura relaxar a estrutura molecular fazendo com que esta atinja um mínimo local da sua hypersuperfície de energia. Os indicadores de convergência do cálculo foram os seguintes:

- Variação na energia total menor que  $2 \times 10^{-5}$  kcal/mol;
- Força máxima sobre cada átomo da estrutura menor que 0.01 kcal/mol/nm;
- Deslocamento de cada átomo inferior a  $10^{-6}$  nm.

Um limite máximo de 5000 iterações foi imposto.

**Figura 1: Nanofitas de carbono após primeira otimização usando o campo de força COMPASS.  $n$  indica o número de torções. Átomos de hidrogênio em azul.**



O algoritmo de otimização testa de modo inteligente várias abordagens para alcançar o mínimo local de energia, combinando técnicas de gradiente conjugado e os esquemas de minimização quase-newtoniano, de Newton-Raphson com conjunto de base ajustado e *steepest descent*. Os termos de van der Waals e eletrostático são somados átomo a átomo. A cada átomo de carbono foi associado um campo de força  $c3$  de hibridização trigonal, enquanto o campo  $h1$  foi associado aos átomos de hidrogênio. A Figura 1 mostra as estruturas após esta otimização inicial.

A fim de garantir que o mínimo de energia de cada estrutura seja um mínimo global, foi realizada uma simulação de *annealing* para cada molécula logo após a primeira otimização de geometria. O *annealing* permite explorar o espaço de conformações em busca de estruturas de baixa energia. O procedimento consiste em uma dinâmica molecular na qual a temperatura do sistema é repetidas vezes aumentada e depois reduzida, evitando assim que a estrutura fique presa em uma conformação correspondente a um mínimo energético local. Para cada uma das cinco moléculas estudadas, foram realizados 100 ciclos de *annealing* com temperatura inicial de 300 K e temperatura máxima de 1000 K, com dez incrementos de temperatura por ciclo

e 500 passos para cada incremento, resultando num total de 1000000 de passos. Após cada ciclo, a configuração de menor energia encontrada para o sistema tem sua geometria otimizada segundo os mesmos parâmetros de controle da primeira otimização. O *ensemble* estatístico NVE (microcanônico) foi adotado para a dinâmica molecular, com um passo de tempo de  $10^{-15}$  s. O tempo total de simulação foi de 1 ns. A maior variação de energia admissível em dois passos sucessivos da simulação foi de 5000 kcal/mol.

O campo de força COMPASS não é capaz de simular a dissociação de ligações químicas. Com o objetivo de incluir tais efeitos, uma simulação adicional de dinâmica molecular foi realizada para cada configuração molecular de energia mínima usando o campo de força de Brenner. Novamente foi escolhido o *ensemble* NVE, com uma temperatura de 800 K e 50 ps de tempo para equilíbrio térmico e mais 50 ps de tempo de produção, com um passo de  $10^{-15}$  s. Esta simulação não revelou qualquer quebra de ligação nas moléculas estudadas, sendo preservada sua integridade estrutural.

## RESULTADOS

As estruturas obtidas na primeira otimização de geometria, após passar pelo processo de *annealing* com reotimização, não sofreram alterações estruturais significativas, indicando que o procedimento inicial é suficiente para obter configurações nos mínimos principais da hipersuperfície  $E(\mathbf{R})$ . A Figura 2(a) apresenta o comportamento da energia total com o número de torções ( $n$ ) da nanofita. Nota-se um crescimento dessa energia total à medida que  $n$  varia de 0 a 5, começando em quase 570 kcal/mol para a nanofita sem torções e aumentando até quase 1590 kcal/mol quando  $n = 4$ . Podemos interpolar os pontos da figura usando uma parábola (linha vermelha), que se ajusta bem aos dados exceto por uma pequena discrepância para  $n = 1$ , o que corresponde ao caso de uma nanofita de Möbius.

Na Figura 2(b) temos as contribuições para o termo de energia  $E_{\text{valência}}$  (ver Equação 7). A principal contribuição, para qualquer valor de  $n$ , vem da energia associada à torção das ligações químicas. O crescimento desta contribuição para  $n$  crescente é bastante significativo. Quando  $n = 0$ , aproximadamente 37% da energia total é de origem torcional, enquanto para  $n = 1$  esse percentual aumenta para 52%, chegando, para  $n = 4$ , a 63% da energia total. A segunda contribuição mais relevante vem da energia associada à deformação dos ângulos entre ligações químicas adjacentes. A energia de inversão, por outro lado, fica bastante próxima da energia dos ângulos de ligação quando  $n > 2$ . A energia associada ao estiramento ou contração dos comprimentos de ligações químicas é a menos importante no caso das estruturas com  $n > 0$ . De fato, os comprimentos de ligação apresentam uma variação pouco notável à medida que o valor de  $n$  cresce, e não foram incluídos na descrição mais detalhada feita aqui das características estruturais das nanofitas.

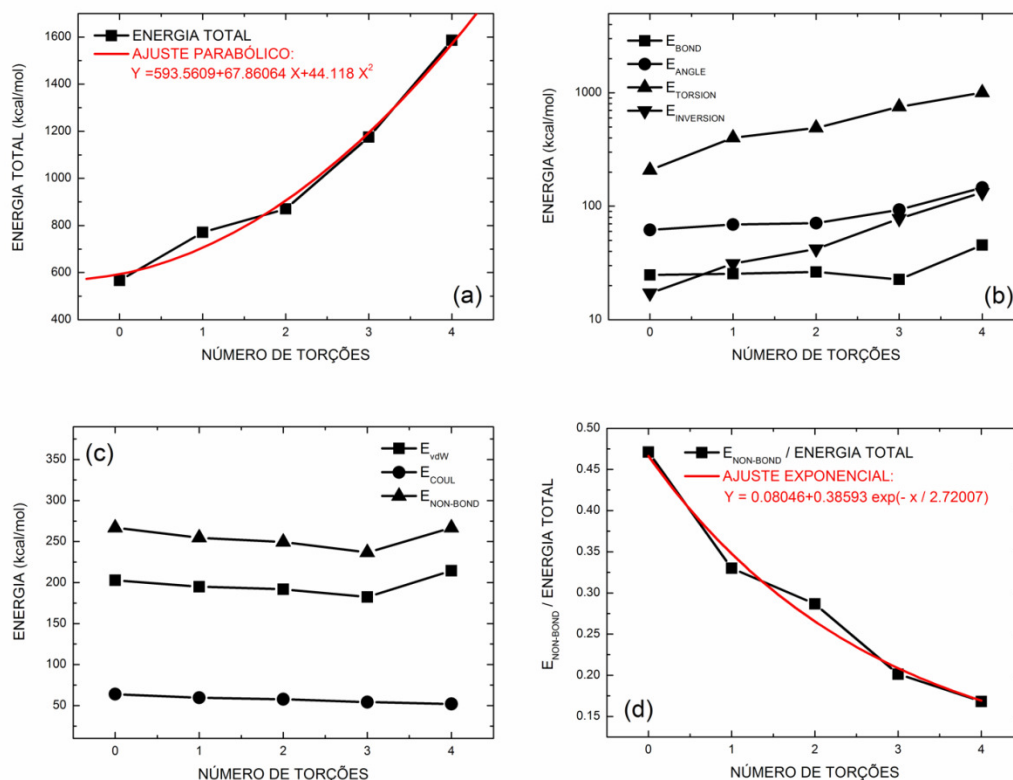
A Figura 2(c) mostra a contribuição dos termos de energia de van der Waals e de Coulomb, que decrescem um pouco com  $n$  crescente, exceto quando  $n = 4$ , onde há um pequeno aumento na energia de van der Waals. Em comparação com a energia total, no entanto, nota-se que a soma dessas energias diminui com  $n$ . Um ajuste exponencial (ver Figura 2(d)) descreve bem esse comportamento, com pequena discrepância para  $n = 2$ .

Do ponto de vista da geometria molecular, lembrando que os termos principais de energia são os provenientes de  $E_{\text{angle}}$  e  $E_{\text{torsion}}$ , é interessante investigar como se comportam os ângulos entre ligações e os ângulos de torção ao longo de cada nanofita. Na Figura 3, são apresentados os ângulos C-C-C medidos ao longo das bordas de duas nanofitas, com  $n = 0$  e  $n = 1$ , segundo os motivos 1 e 2 indicados. Como cada nanofita tem 80 terminações C-H nas duas bordas (uma única borda para o caso  $n = 1$ ), é interessante usar essas terminações como indicador de localização espacial. As nanofitas otimizadas podem ser classificadas quanto ao grupo de operações de simetria pontual:  $D10h$  ( $n = 0$ ),  $D2$  ( $n = 2$ ) e  $C2$  ( $n = 1, 3, 4$ ).

Para  $n = 0$ , os ângulos C-C-C oscilam entre  $120,2^\circ$  e  $121,6^\circ$ . Já para a fita com  $n = 1$ , pode-se perceber que existem duas regiões onde há deformação significativa desses ângulos, uma entre as seções 28 e 53 (que aqui será chamada região central) e outra, com deformação ainda mais intensa, entre as seções 1 e 10 e as seções 71 e 80 (que, de fato, por conta do contorno fechado da nanofita, coincidem). As regiões entre as seções de 11 a 27 e de 54 a 70, que compreendem 42,5% da nanofita de Möbius, exibem ângulos próximos dos valores observados para  $n = 0$ . A faixa de variação do ângulo C-C-C é de  $118^\circ$  a  $129^\circ$  para a região de deformação mais intensa e de  $116,5^\circ$  a  $124^\circ$  na região central.

Na análise dos ângulos entre ligações e ângulos de torção para todas as moléculas (de  $n = 0$  a  $n = 5$ ), foram usados os motivos moleculares da Figura 4. O ângulo entre as ligações reflete a curvatura ao longo do comprimento das nanofitas. Na Figura 5 temos os ângulos de torção e curvatura calculados.

**Figura 2:** (a) Energia total das diferentes nanofitas; (b) componentes da energia de valência; (c) energias de interações não-ligantes de van der Waals e eletrostática; (d) razão entre a energia não-ligante e a energia total de cada molécula.



Para  $n = 0$ , tanto a torção como a curvatura se mantém constantes ao longo de toda a extensão da fita. Chamando o primeiro ângulo de  $\tau$  e o segundo de  $\theta$ , temos  $\tau = 0$  e  $\theta = 162^\circ$  se  $n = 0$ . Para  $n = 1$ , a torção é mais intensa na região de maior distorção das ligações C-C-C e negativa na região central. A curvatura, por sua vez, é menor na região central e mais acentuada onde as ligações C-C-C sofrem maior deformação em comparação com a nanofita  $n = 0$ .

Quando  $n = 2$ , a curvatura é mais acentuada na região central da nanofita, ficando abaixo do valor constante observado para  $n = 0$  entre os motivos de 3 a 8 e de 13 a 18, e acima desse valor para o restante da molécula. Já em  $n = 3$ , existem três máximos e três mínimos de curvatura. O ângulo de torção é sempre positivo para  $n > 1$  e acompanha o comportamento qualitativo do ângulo de curvatura (de modo bem visível para  $n = 1$  e  $n = 4$ , e de modo mais sutil quando  $n = 2$  e  $n = 3$ ). Com  $n = 4$ , há uma certa quebra de simetria no padrão dos ângulos de curvatura e torção em comparação com os picos observados para os outros valores de  $n$ . De fato, para  $n < 4$ , todos os máximos e mínimos observados são simétricos por reflexão em torno da linha vertical que passa em torno dos motivos 10 e 11, enquanto que para  $n = 4$  isso não ocorre.

A Tabela 1 apresenta a soma de todos os ângulos de curvatura, torção e também o comprimento de cada nanofita medido ao longo de seu contorno. Note-se que a soma dos ângulos de curvatura é reduzida à medida que  $n$  varia de 0 a 4, mostrando que as torções deixam as nanofitas de carbono cada vez mais “enroladas”. A soma dos ângulos de torção cresce de modo aproximadamente linear de  $n = 0$  a 3, sendo este ritmo quebrado para  $n = 4$ . Pode-se dizer, portanto, que a partir de quatro torções o enrolamento da nanofita já não é uniforme, o que também se infere da assimetria no comportamento dos ângulos de curvatura e torção para  $n = 4$  (ver Figura 5).

Figura 3: Ângulos C-C-C medidos de acordo com os motivos 1 e 2 na borda de cada nanofita. Apenas os casos  $n = 0$  e  $n = 1$  são apresentados aqui. Para as nanofitas estudadas, o número de terminações C-H considerando todas as bordas é 80, e cada ângulo é associado à terminação mais próxima.

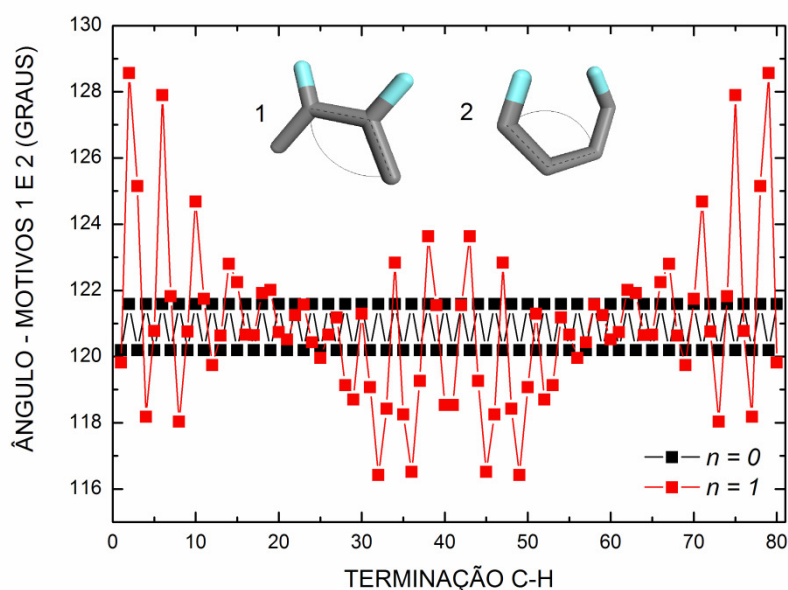


Figura 4: Motivos usados para determinar os ângulos de torção (a e b) e a curvatura das nanofitas (c).

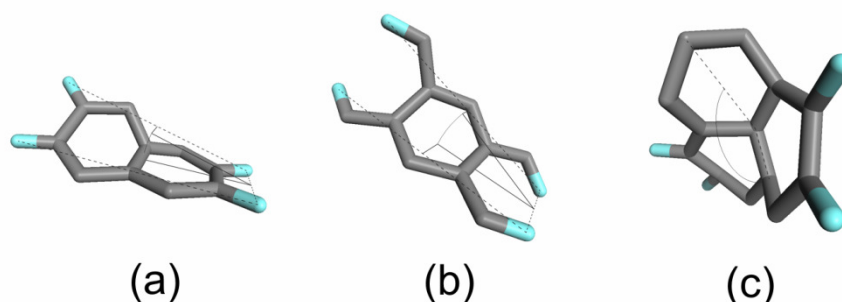
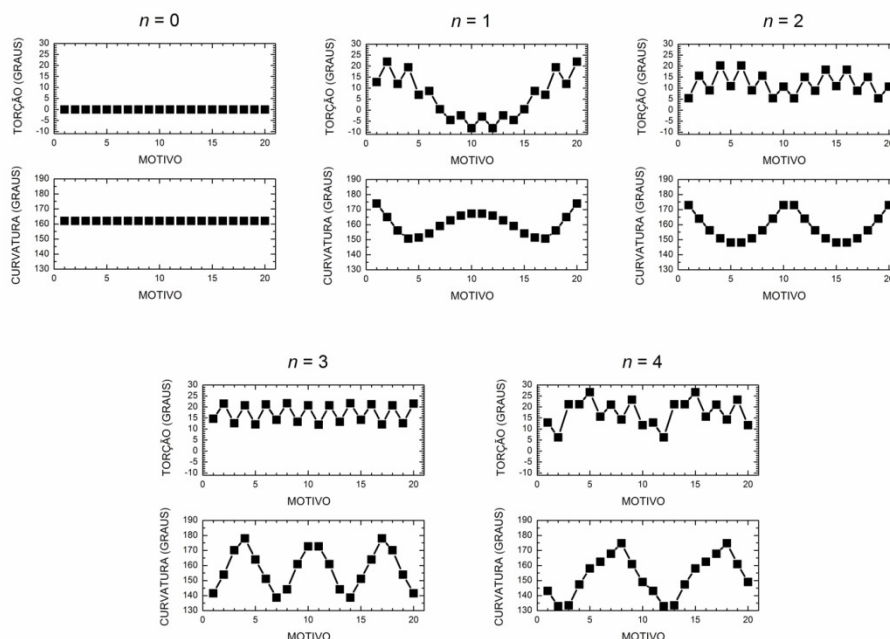


Tabela 1: Soma dos ângulos de curvatura e torção e comprimento do contorno de cada nanofita simulada.

$n$	$\sum \theta$ (graus)	$\sum \tau$ (graus)	Comprimento da fita (nm)
0	3240.00	0	4.096
1	3212.81	118.56	4.047
2	3168.27	238.71	4.034
3	3149.90	342.62	3.983
4	3059.84	348.64	4.017



Figura 5: Ângulos de torção e curvatura para as nanofitas de  $n = 0$  a  $n = 4$ . 20 motivos como os da Figura 4 compõem cada nanofita.



Finalmente, o comprimento do contorno de cada nanofita muda muito pouco, sempre bem próximo de 4 nm, o que demonstra que a alteração nos comprimentos de ligação C-C deve ser desprezível mesmo com a aplicação de sucessivas torções. Daí se explica porque a contribuição de estiramento ou contração dos comprimentos de ligação para a energia total é relativamente pequena (ver Figura 2(b)).

## CONCLUSÕES

Sumarizo aqui as principais conclusões do presente trabalho:

A energia total das nanofitas de carbono cresce de modo aproximadamente quadrático com o número de torções ( $n$ ), com  $n$  entre 0 e 4, com uma pequena discrepância para  $n = 1$ , o que corresponde a uma nanofita de Möbius.

A principal contribuição para a energia total é proveniente da energia associada à torção das ligações químicas. Se  $n = 0$ , aproximadamente 37% da energia total deve-se ao termo de torção, aumentando este valor, quando  $n = 1$ , para 52%, chegando, com  $n = 4$ , a 63% da energia total. O segundo termo de energia mais importante é o associado à deformação dos ângulos entre ligações.

As nanofitas isoladas são, de acordo com os cálculos, estáveis (sem dissociação de ligações) para temperaturas de até 800 K.

Do ponto de vista estrutural, as nanofitas com  $n = 1, 2$  e  $3$  apresentam simetria na distribuição dos ângulos de torção e curvatura, sendo que normalmente a torção é menor onde há mais curvatura. Já a nanofita com  $n = 4$  apresenta simetria reduzida no comportamento desses mesmos ângulos.

A mudança nos comprimentos de ligação C-C à medida que  $n$  cresce é desprezível, o que implica numa pequena contribuição dos termos de estiramento ou contração dos comprimentos de ligação para a energia total das nanofitas.

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer o apoio do CEFET ao presente trabalho através da bolsa de pesquisa PROAPP, e também ao CNPq, que financiou a aquisição de computadores para a realização dos cálculos através de projeto aprovado

no edital MCT/CNPq 02/2006 – Universal, Processo: 478885/2006-7, “Simulações computacionais de nanofitas de carbono com a topologia de uma superfície não-orientável”.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HEILBRONNER, E. Hückel molecular orbitals of Möbius-type conformations of annulenes. **Tetrahedron Letters**, Amsterdã, v. 5, n. 29, p. 1923-1928, June, 1964.
2. FOWLER, P. W. Hückel spectra of Möbius  $\pi$  systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Londres, v. 4, p. 2878-2883, May, 2002.
3. MAUKSCH, M. *et al.* Monocyclisches  $(CH)_9^+$  - ein Heilbronner-Möbius-Aren. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v. 110, n. 17, p. 2515-2517, März, 1999.
4. \_\_\_\_\_. Monocyclic  $(CH)_9^+$  - A Heilbronner Möbius Aromatic System Revealed. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 37, n. 17, p. 2395-2397, Dec., 1998.
5. MARTIN-SANTAMARIA, S.; RZEPA, H. S. Double aromaticity and anti-aromaticity in small carbon rings. **Chemical Communications**, Cambridge, p. 1503-1504, July, 2000a.
6. \_\_\_\_\_. Möbius and Hückel molecular orbitals arising from C=C=C components in annulene rings. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, Cambridge, p. 2372-2377, Nov., 2000b.
7. KASTRUP, C. J.; OLDFIELD, S. P., RZEPA, H. S. The aromaticity and Möbius characteristics of carbeno[8]heteroannulenes and triplet state annulenes. **Chemical Communications**, Cambridge, p. 642-643, Feb., 2002.
8. MARTIN-SANTAMARIA, S.; LAVAN, B.; RZEPA, H. S. Hückel and Möbius aromaticity and trimerous transition state behaviour in the pericyclic reactions of [10], [14], [16] and [18]annulenes. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, Cambridge, p. 1415-1417, June, 2000.
9. CASTRO, C. *et al.* Aromaticity with a Twist: Möbius [4n]Annulenes. **Organic Letters**, Columbus, v. 4, n. 20, p. 3431-3434, July, 2002.
10. AJAMI, D. *et al.* Synthesis of a Möbius aromatic hydrocarbon. **Nature**, Londres, v. 426, n. 6968, p. 819-821, 18 Dec., 2003.
11. RZEPA, H. S. A Double-Twist Möbius-Aromatic Conformation of [14]Annulene. **Organic Letters**, v. 7, n. 21, p. 4637-4639, Sept., 2005a.
12. DOBROWOLSKI, J. On the Belt and Moebius Isomers of the Coronene Molecule. **Journal of Chemical Information and Computer Science**, Columbus, v. 42, n. 3, p. 490-499, Mar., 2002.
13. BALABAN, A. T.; RANDIC, M. Partitioning of  $\pi$ -Electrons in Rings of Polycyclic Benzenoid Hydrocarbons. 2.<sup>1</sup> Catacondensed Coronoids. **Journal of Chemical Information and Computer Science**, Columbus, v. 44, n. 1, p. 50-59, Sept., 2003.
14. RZEPA, H. S. Möbius Aromaticity and Delocalization. **Chemical Reviews**, Columbus, v. 105, n. 10, p. 3697-3715, Sept., 2005b.
15. KAWASE, T.; ODA, M. Möbius Aromatic Hydrocarbons: Challenges for Theory and Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 43, n. 34, p. 4396-4398, Aug., 2004.
16. SUN, H. COMPASS: An Ab Initio Forcefield Optimized for Condensed-Phase Applications - Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 38, p. 7338-7364, Aug., 1998.
17. SUN, H.; REN, P.; FRIED, J. R. The COMPASS Forcefield: Parameterization and Validation for Polyphosphazenes, **Computational and Theoretical Polymer Science**, v. 8, n. 1/2, p. 229-246, Dec. 1998.
18. RIGBY, D.; SUN, H.; EICHINGER, B. E. Computer simulations of poly(ethylene oxides): Forcefield, PVT diagram and cyclization behavior, **Polymer International**, v. 44, n.3, p. 311-330, Nov., 1997.