



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Simulações de dinâmica molecular da exposição de nanomalhas de grafeno ao oxigênio

*Autor: Renato Krebs Rosa*

*Orientador: André R. Muniz*

Porto Alegre, dezembro de 14

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Grafeno	2
2.2 Nanomalhas de Grafeno	2
2.3 Simulações de Dinâmica Molecular	5
2.4 ReaxFF	6
2.5 Fenômenos de transporte através de nanomalhas de grafeno.	7
3 Metodologia Computacional	8
4 Estudo de Caso e Resultados	12
4.1 Simulação da reação dos poros com oxigênio molecular.	12
4.2 Simulações com átomos de oxigênio dissociados	15
4.2.1 Simulação com poro pequeno	16
4.2.2 Poro médio	22
4.2.3 Poro grande	26
5 Conclusões	32
6 Trabalhos Futuros	33
7 Referências	34

## **Agradecimentos**

Agradeço a UFRGS pelo conhecimento que me foi proporcionado. Meu professor André R. Muniz por me guiar em um campo de estudo tão novo. Agradeço meus pais pelo apoio incondicional ao longo de toda a vida. Agradeço a Fernanda Martins Tobias, minha namorada pelo apoio e amor.

## **Resumo**

O presente trabalho visa o estudo da estabilização de poros em nanomalhas de grafeno na presença de oxigênio através de simulações de dinâmica molecular. Foi empregado o software LAMMPS utilizando o campo de forças ReaxFF. Inicialmente, um sistema constituído de uma malha com um poro foi simulado na presença de oxigênio molecular, e verificou-se a formação de ligações entre átomos e oxigênio e carbono nas bordas do poro. Diferentes configurações de equilíbrio foram observadas. A fim de acelerar as simulações e melhor compreender esse fenômeno, varias outras simulações foram realizadas com oxigênio atômico já próximo dos sítios de interação observados. Essas simulações mostraram que conformações onde existem ligações carbono-oxigênio são mais estáveis comparadas com aquelas onde tais interações não existem. Essas ligações também mudam a geometria e o diâmetro médio dos poros, parâmetro importante para a qualidade do material em processos de separação.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Carbono nas conformações diamante, grafite e grafeno de camada única respectivamente.....	2
<b>Figura 2.2:</b> Exemplos típicos de nanomalhas de grafeno obtidas experimentalmente Bai, Zhong et al. 2010).....	4
<b>Figura 2.3:</b> Poros em estruturas de grafeno. A esquerda, o chamado poro vivo e a direita um poro passivado com hidrogênio.....	4
<b>Figura 3.1:</b> Exemplo de sistema composto de grafeno com poro e oxigênio molecular. Átomos de carbono são esferas cinza, e átomos de oxigênio são esferas vermelhas.....	8
<b>Figura 3.2:</b> Arquivo de definições de simulação para o programa LAMMPS.....	9
<b>Figura 3.3:</b> Arquivo de definições para a segunda rodada de simulações no LAMMPS.....	10
<b>Figura 3.4:</b> Exemplo de sistema composto de grafeno com poro e oxigênio atômico. O sistema se encontra levemente inclinado para melhor visualização. Átomos de carbono são representados por esferas cinza, e de oxigênio por esferas vermelhas. ....	11
<b>Figura 4.1:</b> Conformação inicial do sistema malha de grafeno e oxigênio molecular, com o poro evidenciado.....	12
<b>Figura 4.2:</b> Primeira ocorrência de ligação entre carbono e oxigênio, no passo de simulação 160.000.....	13
<b>Figura 4.3:</b> Segunda conformação encontrada para o sistema aos 555 ps de simulação. .	14
<b>Figura 4.4:</b> Medida para o maior diâmetro do sistema também exibido na figura 4.3.....	14
<b>Figura 4.5:</b> Terceira e última conformação encontrada para o sistema.....	15
<b>Figura 4.6:</b> Estado inicial do sistema com poro pequeno e 3 átomos de oxigênio.....	16
<b>Figura 4.7:</b> Conformação estável encontrada para o sistema. ....	17
<b>Figura 4.8:</b> Configuração inicial do sistema composto pelo poro pequeno e dois átomos de oxigênio. ....	18
<b>Figura 4.9:</b> Primeira conformação estável encontrada para o sistema com poro pequeno e dois átomos de oxigênio.....	19
<b>Figura 4.10:</b> Segunda conformação estável encontrada para o sistema com poro pequeno e dois átomos de oxigênio.....	20
<b>Figura 4.11:</b> Configuração inicial para o sistema com poro pequeno e seis átomos de oxigênio. ....	21
<b>Figura 4.12:</b> Conformação estável para o sistema com poro pequeno e seis átomos de oxigênio. ....	22
<b>Figura 4.13:</b> Configuração inicial com poro médio e seis átomos de oxigênio.....	23
<b>Figura 4.14:</b> Conformação estável para o sistema com poro médio e seis átomos de oxigênio. ....	24
<b>Figura 4.15:</b> Configuração inicial do sistema com poro médio e onze átomos de oxigênio. ....	25
<b>Figura 4.16:</b> Conformação estável para o sistema com poro médio e onze átomos de carbono.....	26

<b>Figura 4.17:</b> Configuração inicial do sistema com poro grande e seis átomos de oxigênio. ....	27
<b>Figura 4.18:</b> Estrutura estável para o sistema com poro grande seis átomos de carbono. ....	28
<b>Figura 4.19:</b> Início da degradação térmica do sistema. ....	28
<b>Figura 4.20:</b> Configuração inicial do sistema com 11 átomos de oxigênio sobre o grafeno com poro grande. ....	29
<b>Figura 4.21:</b> Conformação estabilizada para o segundo sistema. ....	30
<b>Figura 4.22:</b> Gráfico diâmetro efetivo versus diâmetro teórico. ....	31

## Lista de Símbolos

$x_{i,QM}$  é o valor calculado por mecânica quântica para o parâmetro do campo de forças

$x_{i,ReaxFF}$  é o valor calculado pelo ReaxFF

$\sigma$  é a sensibilidade definida para o ajuste do campo de forças

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

LAMMPS - Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

## 1 Introdução

Nanomalhas de grafeno são nanoestruturas porosas formadas pela degradação controlada de lâminas de grafeno. Estas estruturas têm grande potencial de aplicação nos campos da separação de gases, purificação de água, nanoeletrônica, entre outros (Kim and Nair 2013). Ferramentas de simulação molecular são muito valiosas no estudo de sistemas nanométricos ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), visto que informações sobre o material em nível atômico podem ser obtidas e empregadas no estudo de processos de síntese e modificação de nanomateriais, e na determinação das propriedades físicas dos mesmos, tarefa muitas vezes difícil de executar experimentalmente. No presente trabalho utilizou-se simulações de dinâmica molecular para estudar como a presença de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) pode contribuir para estabilização dos poros em nanomalhas de grafeno, e como as interações oxigênio – carbono afetam o diâmetro médio desses poros.

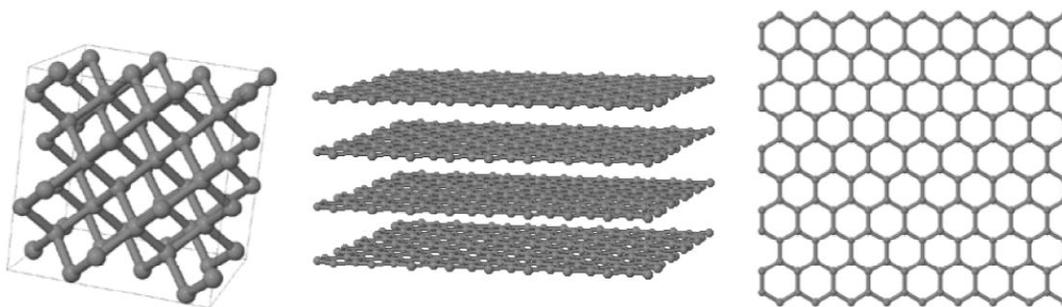
Tais informações podem provar-se valiosas em estudos onde a estrutura de poros em nanomalhas de grafeno tenha influência direta em propriedades físicas do material, tais como eficiência em processos de separação e propriedades eletrônicas.

O presente estudo é apresentado na seguinte forma: no capítulo 2, é apresentada a revisão bibliográfica, discutindo os nanomateriais em questão (grafeno, nanomalhas de grafeno), as ferramentas computacionais usadas (dinâmica molecular, o campo de forças ReaxFF) e fenômenos de transporte através de nanomalhas de grafeno. No capítulo 3, a metodologia computacional utilizada é apresentada, encompassando a forma como cada configuração inicial foi obtida, porque foram construídas daquela maneira e quais foram os parâmetros da simulação. No capítulo 4 os resultados obtidos em cada simulação são expostos e discutidos. As conclusões são apresentadas no capítulo 5, e trabalhos futuros são discutidos no capítulo 6. A lista de referências bibliográficas deste trabalho se encontra ao final do trabalho.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Grafeno

O grafeno é um alótropo de carbono, composto por uma folha plana com um átomo de espessura. Ele apresenta uma estrutura cristalina hexagonal de átomos de carbonos de hibridização  $sp^2$ . Quando muitas folhas de grafeno são empilhadas, tem-se o grafite, que é o alótropo mais estável para o carbono em condições ambientes. Se for submetido à alta temperatura e pressão a conformação mais estável passa a ser cúbica com ligações  $sp^3$ , conhecida como diamante. O grafeno de folha única foi sintetizado pela primeira vez em 2004 por um grupo de pesquisa da universidade de Manchester, que também estudou suas propriedades eletrônicas (Novoselov et al., 2004, 2005). O método utilizado foi a esfoliação do grafite usando fita adesiva, uma abordagem simples porém eficiente. Uma folha única de grafeno é ópticamente transparente e possui a maior resistência mecânica já medida em um material (Lee et al., 2008). É também um ótimo condutor térmico, superando até mesmo os nanotubos de carbono em temperatura ambiente (Balandin et al., 2008). O grafeno também apresenta propriedades eletrônicas únicas pois é um semiconductor com gap de energia zero. Seus elétrons apresentam dispersão linear, se movem na velocidade de  $10^6$  m/s e comportam-se como partículas relativísticas descritas pela equação de Dirac (Du, Skachko et al. 2009). O grafeno apresenta muitas aplicações em potencial em diversas áreas, tal como eletrônica, sensores, compósitos, medicina, entre muitas outras.



**Figura 2.1:** Carbono nas conformações diamante, grafite e grafeno de camada única respectivamente.

### 2.2 Nanomalhas de Grafeno

Uma nanomalha de grafeno é criada pela inserção de poros em uma folha de grafeno de uma forma ordenada (Bai, Zhong et al. 2010). Uma configuração típica é apresentada na Figura 2.2. O tamanho, morfologia e distribuição dos poros tem grande influência nas propriedades resultantes do material. (Bai, Zhong et al. 2010; Carpenter et al., 2014). Nanomalhas de grafeno possuem diversas aplicações em potencial na indústria. Estas nanoestruturas porosas podem ser utilizadas na separação de gases com alta seletividade e baixa perda de carga, e na confecção de dispositivos eletrônicos de alta performance (por exemplo, transistores) devido à conversão do grafeno em um semiconductor (Bai et al, 2010).

Junghawan et al. (2013) Afirma que membranas de grafeno poroso com poros de 50 nm<sup>2</sup> apresentam alto fator de separação para gases como o H<sub>2</sub> quando misturados com

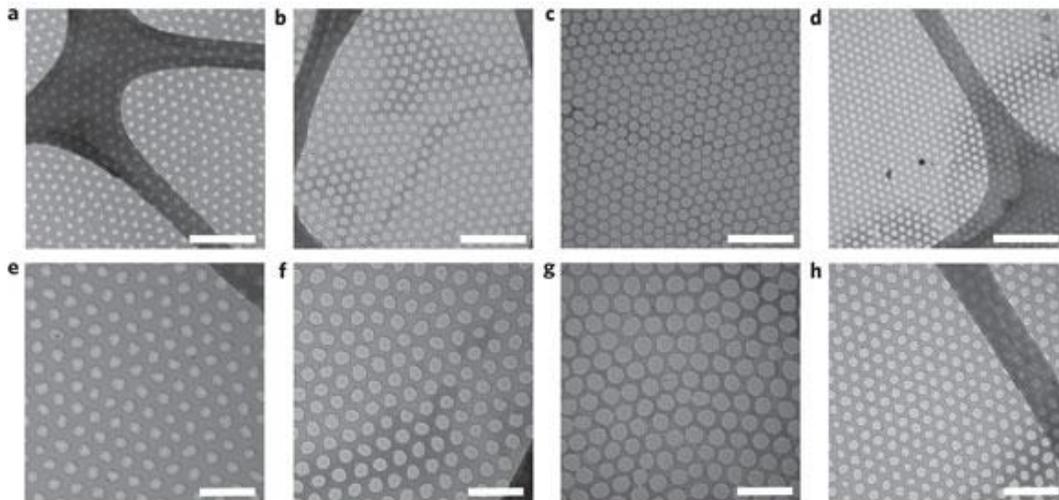
gases de estrutura maior como o CO<sub>2</sub>. Isso se deve a permeabilidade quase completa do material pelo H<sub>2</sub> e impermeabilidade quase completa para CO<sub>2</sub>. O fator de separação para este sistema é na ordem de 10<sup>26</sup> o que torna tais membranas uma opção interessante para aplicação na construção de sensores de gás, células de energia e depósitos de hidrogênio.

(Drahushuk and Strano 2012) afirma que, sendo o grafeno um material com espessura de apenas um átomo, ele se encontra no extremo do espectro de materiais com espessura negligenciável quando comparado a membranas típicas. É afirmado também que devido à essa pequena espessura a perda de carga de um gás ao passar por uma malha de grafeno é tão pequena que pode ser desconsiderada para a maioria dos cálculos.

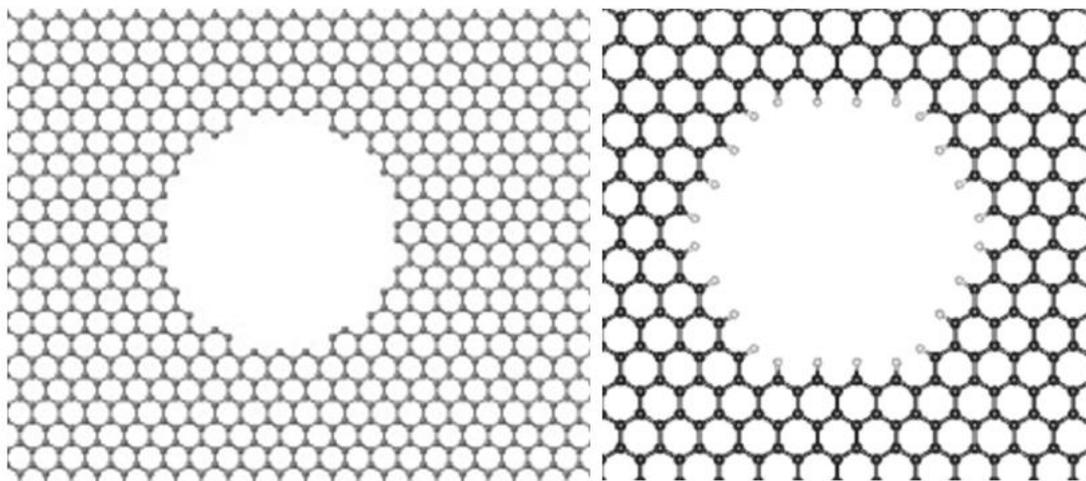
Nanomalhas de grafeno encontram também aplicações na purificação de água, já que a água é capaz de passar através de seus poros, impedindo a passagem de íons. O material pode ser utilizado em processos de dessalinização, remoção de contaminantes e na remoção de íons metálicos bivalentes. Na fabricação de equipamentos utilizando membranas, a possibilidade de dano mecânico na forma de rompimento ou deformação é um grande obstáculo. As membranas de grafeno puro alcançam um módulo de Young teórico entre 365–1000 GPa e resistência máxima de tensão teórica entre 25–100 GPa, o que às confere resistência a deformação e as faz atraentes nessas aplicações (Lin and Buehler 2013). Estudos vêm sendo conduzidos para avaliar a resistência mecânica destas nanomalhas como função da porosidade e diâmetro médio dos poros (Carpenter et al. 2014).

Devido a todas essas características, as nanomalhas de carbono podem, no futuro, exercer um papel importante de diversos processos industriais, sendo preciso, para tanto, desenvolver métodos controlados para sua síntese e estudar detalhadamente suas características a fim de promover avanços tecnológicos relacionados a esse material. Para otimizar a funcionalidade do material, as dimensões e morfologia dos poros das nanomalhas obtidas devem ser controladas na síntese; além disso, a estabilidade dos poros frente a condições de processo deve ser garantida durante o uso, de forma a maximizar a durabilidade do material.

Diversas rotas de síntese estão sendo investigadas para a produção de nanomalhas a partir de folhas de grafeno de forma controlada (Jiang and Fan 2014). Nestes processos, os poros resultantes podem ser “vivos” (presença de átomos de carbono com número de coordenação inferior ao esperado), ou passivados (espécies presentes no meio reacional são quimisorvidas na borda), conforme ilustrado na Figura 2.3. A presença desta espécies adsorvidas pode afetar o diâmetro efetivo do poro, mudando as características do material. Poros vivos podem adsorver espécies externas durante sua aplicação, ocasionando numa redução do diâmetro do poro frente a passagem de outras espécies, como em um processo de separação. Desta forma, é importante analisar a reatividade destes poros frente a condições químicas comuns em aplicações práticas, tal qual a presença de oxigênio atmosférico e umidade.



**Figura 2.2:** Exemplos típicos de nanomalhas de grafeno obtidas experimentalmente (Bai, et al. 2010)



**Figura 2.3:** Poros em estruturas de grafeno. A esquerda, o chamado poro vivo e a direita um poro passivado com hidrogênio.

### 2.3 Simulações de Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular simula os movimentos físicos de átomos e moléculas, através das interações entre as mesmas (Rapaport 2004). Simulações de dinâmica molecular nos permite estudar sistemas a nível atômico, na predição de estruturas moleculares, estruturas cristalinas, e suas propriedades físicas. Podem ser usadas também em estudos de sistemas em equilíbrio, transições de fase e na análise de mecanismos de reações. A dinâmica molecular é frequentemente utilizada para estudar sistemas onde se conhece a causa e o efeito de um fenômeno, e deseja-se conhecer em detalhes o mecanismo por trás desses eventos (Rapaport 2004).

No método de dinâmica molecular cada partícula do sistema é tratada classicamente como um corpo pontual de massa  $m$ . Essa partícula pode representar um único átomo ou um grupo de átomos (*united-atoms*), que interagem de acordo com um potencial interatômico ou campos de forças. As partículas são arranjadas em uma configuração inicial que descreve a posição e a velocidade de cada uma. O sistema também é definido por variáveis como temperatura e pressão, que podem ser controladas ou não. Partindo dessa configuração, é feita a simulação da evolução temporal do sistema usando a 2ª lei de Newton, calculando as trajetórias de cada partícula, o que permite a análise de seu comportamento dinâmico. O sistema de equações diferenciais que descrevem o movimento de cada partícula é resolvido numericamente. O tempo de simulação geralmente é bem pequeno (ordem de picosegundos a nanosegundos) e o passo de integração é da ordem característica dos movimentos moleculares: 0.1 a 10 fs (Rapaport 2004).

É importante notar que o tempo computacional para concluir cada passo de integração cresce com o número de partículas no sistema. Esse fato caracteriza uma limitação importante da dinâmica molecular, já que quanto mais complexo o sistema, maior é o tempo necessário para executar cada passo de integração e portanto maior é o tempo total para conclusão da mesma. Em geral, sistemas complexos não podem ser simulados para um tempo muito grande pois mesmo utilizando máquinas com grande capacidade de processamento a simulação terá um elevado custo computacional.

A interação entre as moléculas (ligações químicas e forças intermoleculares) é descrita por um conjunto de funções matemáticas chamado de potencial interatômico clássico ou por campo de força. Estas constituem em uma função empírica parametrizada em resultados experimentais e em alguns casos em cálculos quânticos. A seleção do potencial interatômico adequado é extremamente importante para a obtenção de resultados confiáveis. É necessário um estudo criterioso antes de tomar essa decisão, utilizando dados obtidos em outros experimentos para avaliar o desempenho de cada opção a ser considerada (Rapaport 2004).

A validação de um potencial atômico é comumente feita simulando-se sistemas para o qual os resultados (teórico e/ou experimentais) já são conhecidos e comparando-se estes com os resultados obtidos na simulação de validação. O desempenho de um campo de força é geralmente dependente do tipo de sistema com o qual se está trabalhando e das propriedades a serem estimadas. Geralmente o desempenho é melhor quando estuda-se espécies/propriedades similares às empregadas no processo de parametrização. Desta forma, alguns são melhores para descrever hidrocarbonetos e moléculas orgânicas, outros para estruturas cristalinas. Um mesmo potencial pode apresentar diferentes parametrizações, específicas para diferentes sistemas.

Existem também a opção de calcular as interações interatômicas baseados em métodos de mecânica quântica; muitos são considerados como de “primeiros-princípios” (*first principles* ou *ab-initio*) e dispensam o uso de dados empíricos. Porém, o uso desse método introduz uma grande quantidade de cálculos por partícula, elevando consideravelmente o custo computacional das simulações. Tipicamente, sistemas da ordem de até centenas de átomos pode ser tratados por esta metodologia, enquanto para potenciais clássicos pode-se analisar sistemas com milhões de átomos. Em alguns casos pode-se lançar mão de sistemas híbridos, que usam o modelo clássico para a maior parte do sistema e o modelo quântico em partes de maior interesse, como sítios de interação.

Uma vez concluída a simulação, os resultados permitem uma inspeção visual da evolução do sistema através das trajetórias atômicas, que pode ser utilizado para averiguar mecanismos de reação. Os resultados também incluem dados como a velocidade de reações, energia de ligação entre partículas, propriedades termodinâmicas, entre muitas outras.

A dinâmica molecular nos permite estudar sistemas em um ambiente totalmente controlado, livre de perturbações imprevistas, contaminantes e outros problemas típicos de experimentos em laboratório. Seu desenvolvimento está ocorrendo rapidamente a essa ferramenta está se tornando cada vez mais importante em estudos químicos teóricos (Rapaport 2004).

## 2.4 ReaxFF

O ReaxFF é um potencial interatômico reativo que leva em conta a ordem de ligação para descrever a formação e rompimento de ligações químicas. A ordem de ligação é calculada em cada passo da simulação a partir das distâncias interatômicas. Forças não provenientes de ligações como a força de van der Waals são calculadas para cada par de átomos em cada passo de integração ao longo da simulação. Efeitos consequentes de polarização também são calculados pelo ReaxFF, levando em conta a geometria da estrutura carregada. (Chenoweth, et al. 2008). O ReaxFF é um potencial bastante flexível e largamente utilizado em diversos sistemas, desde biomoléculas até estruturas metálicas. Por levar em conta a formação e quebra de ligações, ele é classificado como um potencial interatômico reativo.

Os parâmetros do ReaxFF foram ajustados pela comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo potencial. Onde dados experimentais foram insuficientes, cálculos da mecânica quântica foram utilizados para estimar os dados necessários. Informações como estrutura molecular ou cristalina, estabilidade relativa de diferentes conformações, propriedades físicas entre outras também são empregados para ajustar o modelo. Uma função erro entre os valores calculados ReaxFF e o conjunto de dados anteriormente descritos em função de parâmetros de ajuste foi então minimizada para otimizar o potencial atômico.

$$\text{Error} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(x_{i,\text{QM}} - x_{i,\text{ReaxFF}})}{\sigma} \right]^2$$

Equação de minimização do erro de parametrização para o Reaxff (2.1)

Onde  $x_{i,\text{QM}}$  é o valor calculado por mecânica quântica,  $x_{i,\text{ReaxFF}}$  é o valor calculado pelo ReaxFF e  $\sigma$  é a sensibilidade definida para o ajuste.

Os parâmetros da mecânica quântica foram calculados através do método de Mulliken que apresenta bons resultados para o cálculo de cargas após mudanças de conformação molecular. O método de Mulliken não descreve bem o momento de dipolo, mas representa corretamente a eletronegatividade local do sistema. (Chenoweth, et al. 2008)

## 2.5 Fenômenos de transporte através de nanomalhas de grafeno.

Todos os fenômenos de transporte envolvendo nanomalhas de grafeno são dependentes das propriedades do poro, como suas dimensões, morfologia, e características químicas. Trabalhos teóricos mostram que em processos de separação de gases as interações entre a borda do poro e os gases a serem separados, bem como o tamanho de cada poro são essenciais na determinação dos resultados de tais separações (Jungthawan, et al. 2013) e (Drahushuk and Strano 2012). Outros trabalhos evidenciam que nos processos de purificação de água, mais uma vez a geometria dos poros e suas propriedades desempenham papel essencial nos resultados do processo (Lin and Buehler 2013).

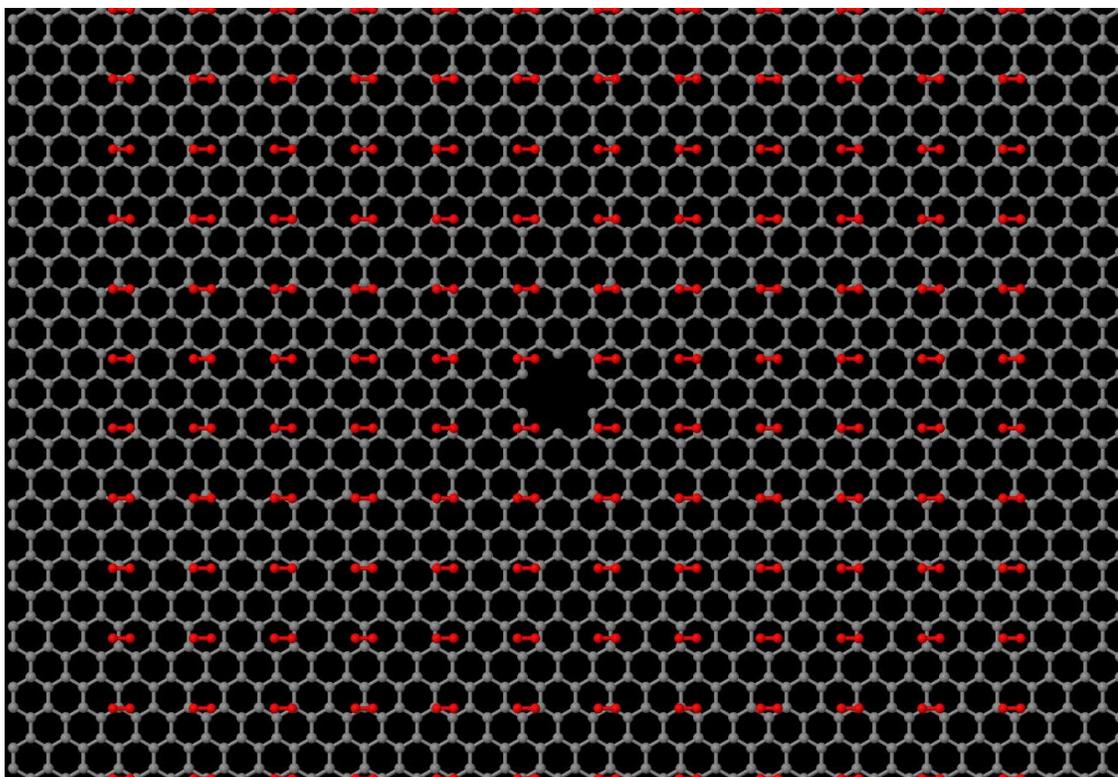
Por esses motivos, é importante que tais características sejam estudadas e conhecidas, a fim de aperfeiçoar os modelos teóricos existentes e melhor compreender os fenômenos envolvidos nesses processos.

### 3 Metodologia Computacional

O estudo foi conduzido utilizando o simulador LAMMPS - *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* ([lammmps.sandia.gov](http://lammmps.sandia.gov)) com o campo de forças ReaxFF, de acordo com a parametrização de Chenoweth et al. (2008), desenvolvida para o estudo da oxidação de hidrocarbonetos. As simulações foram conduzidas no cluster Gauss do Centro de Supercomputação da UFRGS (CESUP).

Partindo-se de uma estrutura inicial de grafeno simples, no vácuo, uma rotina de Matlab foi utilizada para remover átomos de carbono selecionados, a fim de introduzir um poro na estrutura com diâmetro e morfologia desejada. Uma segunda rotina de Matlab foi utilizada para povoar o sistema com uma camada de oxigênio molecular uniformemente distribuída ao longo da folha de grafeno e para gerar o arquivo no formato apropriado para leitura no LAMMPS. Um exemplo de configuração gerada é dada na figura 3.1.

Métodos de dinâmica molecular são restringidos por tempos de simulação relativamente curtos, na ordem de milissegundos. Para acelerar as reações de interesse, utilizaram-se temperaturas mais elevadas se comparadas a condições experimentais típicas.



**Figura 3.1:** Exemplo de sistema composto de grafeno com poro e oxigênio molecular. Átomos de carbono são esferas cinza, e átomos de oxigênio são esferas vermelhas.

A temperatura e pressão foram controladas pelo método de Berendsen (Berendsen, et al. 1984). O passo de integração foi de 0,5 femtosegundos, adequado para o sistema em questão.

A temperatura foi variada durante os testes. Partiu-se de uma temperatura de 300 K e elevou-se a até 1800 K na forma de rampa, gradualmente ao longo de 5ps. Essa temperatura então foi mantida constante até o final do experimento. A rampa de temperatura é necessária para estabilizar ou “relaxar” a configuração inicial do sistema. Sem esta rampa, o mesmo degrada logo no início da simulação. Um exemplo de script usado na simulação é mostrado na figura 3.2.

```
# Definicoes basicas
dimension 3
boundary p p p
units          real
atom_style     charge

# Definicao da configuracao inicial
read_data conceito2.lmp

# potential
pair_style      reax/c NULL
pair_coeff      * *ffield.reax.cho C O

velocity all create 100 5

# velocidades iniciais
timestep 0.5

# Parametros de simulacao
fix 1 all nve
fix 2 all temp/berendsen 300 1800 400
fix 3 all press/berendsen x 0.0 0.0 1e5 y 0.0 0.0 1e5
fix 5 all qeq/reax 1 0.0 10.0 1e-6 reax/c

# Arquivos de saida
dump d1 all xyz 5000 conceito2out.xyz
dump_modify d1 element C O
thermo_style custom step temp pxx pyy pzz pe ke etotal
thermo 100

run 100000

fix 2 all temp/berendsen 1800 1800 400

run 10000000
```

**Figura 3.2:** Arquivo de definições de simulação para o programa LAMMPS

No experimento descrito acima, foi observado em diferentes simulações que o oxigênio molecular se dissociava para ligar-se aos carbonos nas bordas do poro formando estruturas estáveis, conforme será discutido na seção seguinte. A fim de estudar essas estruturas, novas simulações foram preparadas.

A fim de otimizar o tempo de simulação que é muito longo para estes sistemas, uma nova estratégia foi utilizada na preparação das configurações iniciais. Os novos sistemas já

possuíam oxigênio atômico situado próximo aos sítios de interação, a fim de observar-se rapidamente a formação das conformações mais estáveis como mostra a figura 3.4. Em outras palavras, o fenômeno de adsorção foi induzido artificialmente, visto que este levava muito tempo para ocorrer naturalmente durante as simulações iniciais. Esses sistemas foram simulados com as mesmas condições do primeiro experimento e a evolução de suas conformações foi acompanhada ao longo do tempo. Um exemplo de script para essas simulações é mostrado na figura 3.3.

```
# Definicoes basicas
dimension 3
boundary p p p
units          real
atom_style     charge
restart 100000 teste.*.restart
# Definicao da configuracao inicial
read_data GNM03_oxy.lmp

# potential
pair_style     reax/c NULL
#pair_coeff * *ffield.reax.FC C
pair_coeff * *ffield.reax.cho C O

velocity all create 100 5

# velocidades iniciais
timestep 0.5

# Parametros de simulacao
fix 1 all nve
fix 2 all temp/berendsen 300 300 400
fix 3 all press/berendsen x 0.0 0.0 1e5 y 0.0 0.0 1e5
fix 5 all qeq/reax 1 0.0 10.0 1e-6 reax/c

# Arquivos de saida
dump d1 all xyz 5000 conceito2out.xyz
dump_modify d1 element C O
thermo_style custom step temp pxx pyy pzz pe ke etotal
thermo 100

run 1000

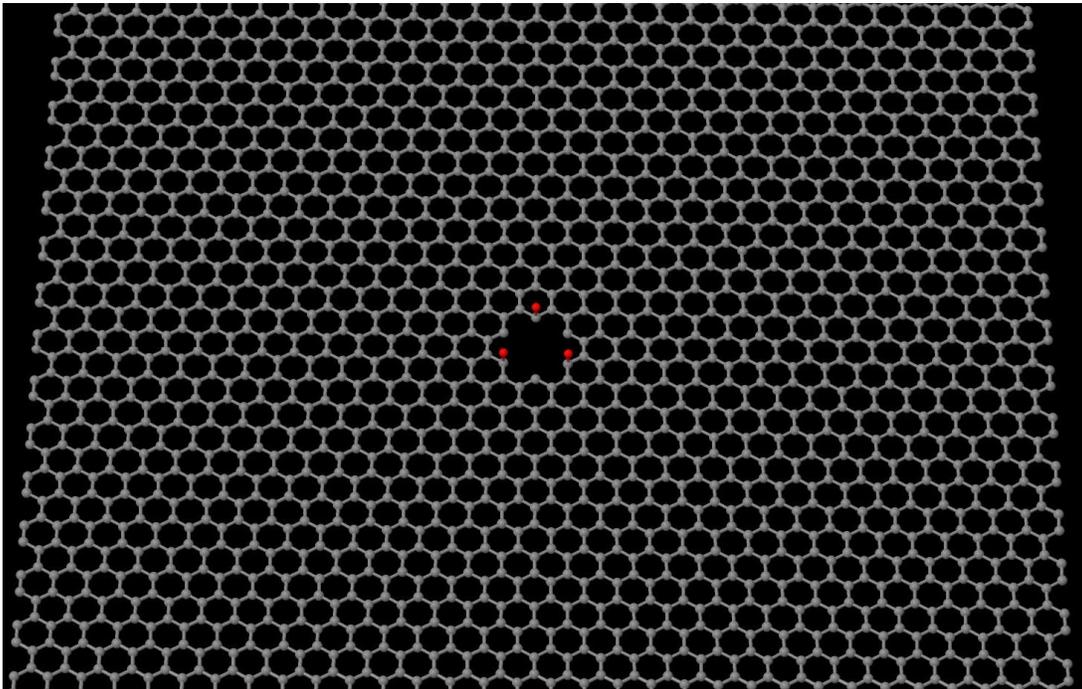
fix 2 all temp/berendsen 300 1800 400

run 1000

fix 2 all temp/berendsen 1800 1800 400

run 10000000
```

**Figura 3.3:** Arquivo de definições para a segunda rodada de simulações no LAMMPS



**Figura 3.4:** Exemplo de sistema composto de grafeno com poro e oxigênio atômico. O sistema se encontra levemente inclinado para melhor visualização. Átomos de carbono são representados por esferas cinza, e de oxigênio por esferas vermelhas.

A partir dessas simulações, buscamos determinar quais conformações são mais estáveis, ou seja, quais permanecem pelo maior tempo ao longo da simulação.

## 4 Estudo de Caso e Resultados

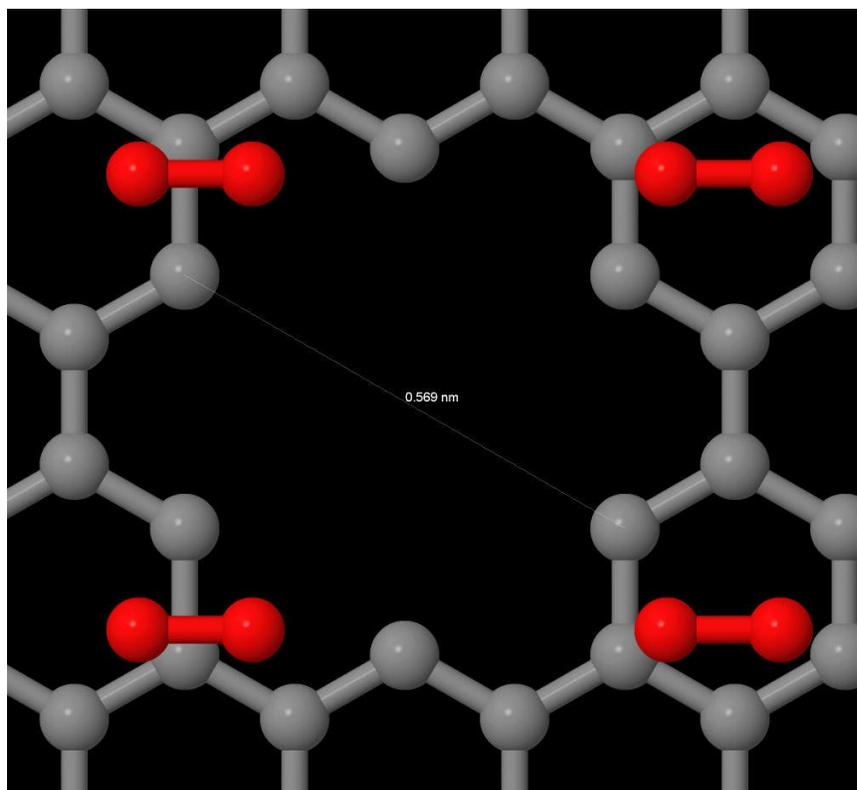
Neste trabalho, investigamos o resultado da interação entre o oxigênio presente no ar e os poros de uma nanomalha de grafeno, seu efeito na estabilidade da estrutura e no diâmetro efetivo dos poros. Também tentamos observar quais estruturas oxigênio-carbono são mais estáveis e prováveis de serem encontradas. Este estudo é relevante no entendimento da estabilidade de nanomalhas de grafeno frente a exposição a agentes químicos típicos de condições realísticas, indicando possíveis mudanças no comportamento e desempenho do material.

### 4.1 Simulação da reação dos poros com oxigênio molecular.

O sistema foi preparado com um poro criado pela remoção de seis carbonos ou um anel da estrutura. Experimentalmente, este poro seria criado por ação física ou química; porém em nossas simulações, focamos somente na etapa pós-criação/inserção do poro. Esse poro simétrico apresenta um diâmetro de 0,569nm, medido pela distancia entre dois carbonos opostos. Em seguida oxigênio molecular foi disposto uniformemente em uma camada ao longo da estrutura.

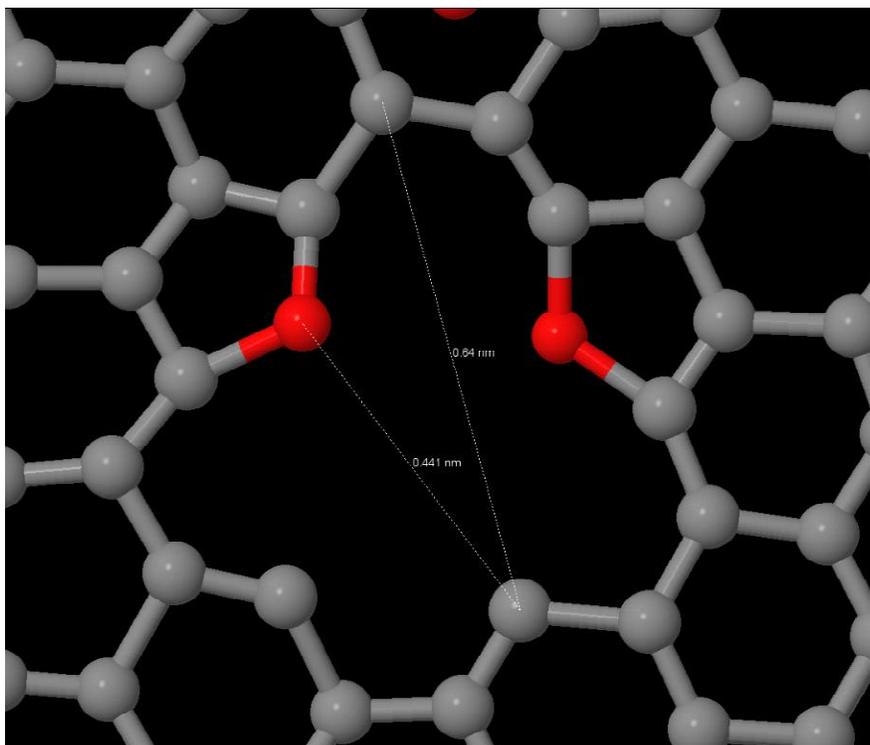
A simulação com oxigênio molecular foi realizada conforme as configurações da figura 3.2. A temperatura inicialmente de 300 K foi elevada até 1800 K ao longo de 10.000 passos de simulação ou 500 ps e em seguida mantida constante ao longo de 10.000.000 de passos ou 5.000 ps. As configurações do sistema foram gravadas a cada 5.000 passos e examinadas por inspeção visual.

As figuras 4.1 a 4.5 apresentam a configuração inicial e as conformações de interesse.



**Figura 4.1:** Conformação inicial do sistema malha de grafeno e oxigênio molecular, com o poro evidenciado.

A primeira ligação entre carbono e oxigênio foi observada após 80 ps, conforme ilustrada na figura 4.2. Dois átomos de oxigênio ligaram-se a dois carbonos cada um, deformando o poro e mudando o seu raio efetivo. A menor distância entre átomos opostos foi medida em 0,441nm e a maior em 0,640nm.



**Figura 4.2:** Primeira ocorrência de ligação entre carbono e oxigênio, no passo de simulação 160.000.

O próximo evento de interesse ocorreu no 555 ps, onde o oxigênio circulado na figura 4.3 rompeu sua ligação com o oxigênio também circulado para formar uma nova ligação com um carbono vizinho. A menor medida para o diâmetro nessa configuração foi de 0,359 nm e máxima foi de 0,742 nm.

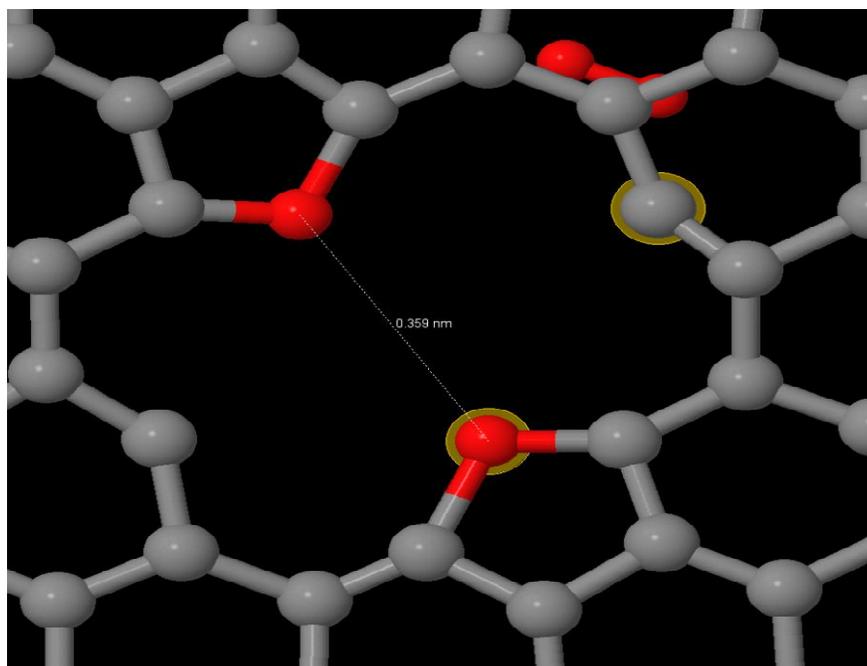


Figura 4.3: Segunda conformação encontrada para o sistema aos 555 ps de simulação.

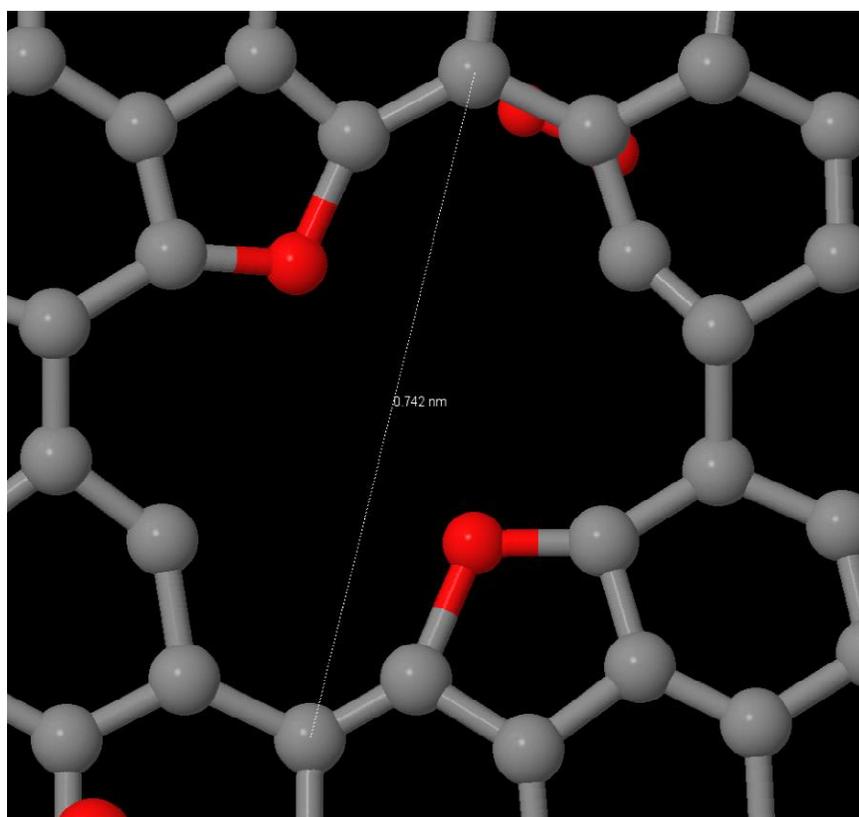
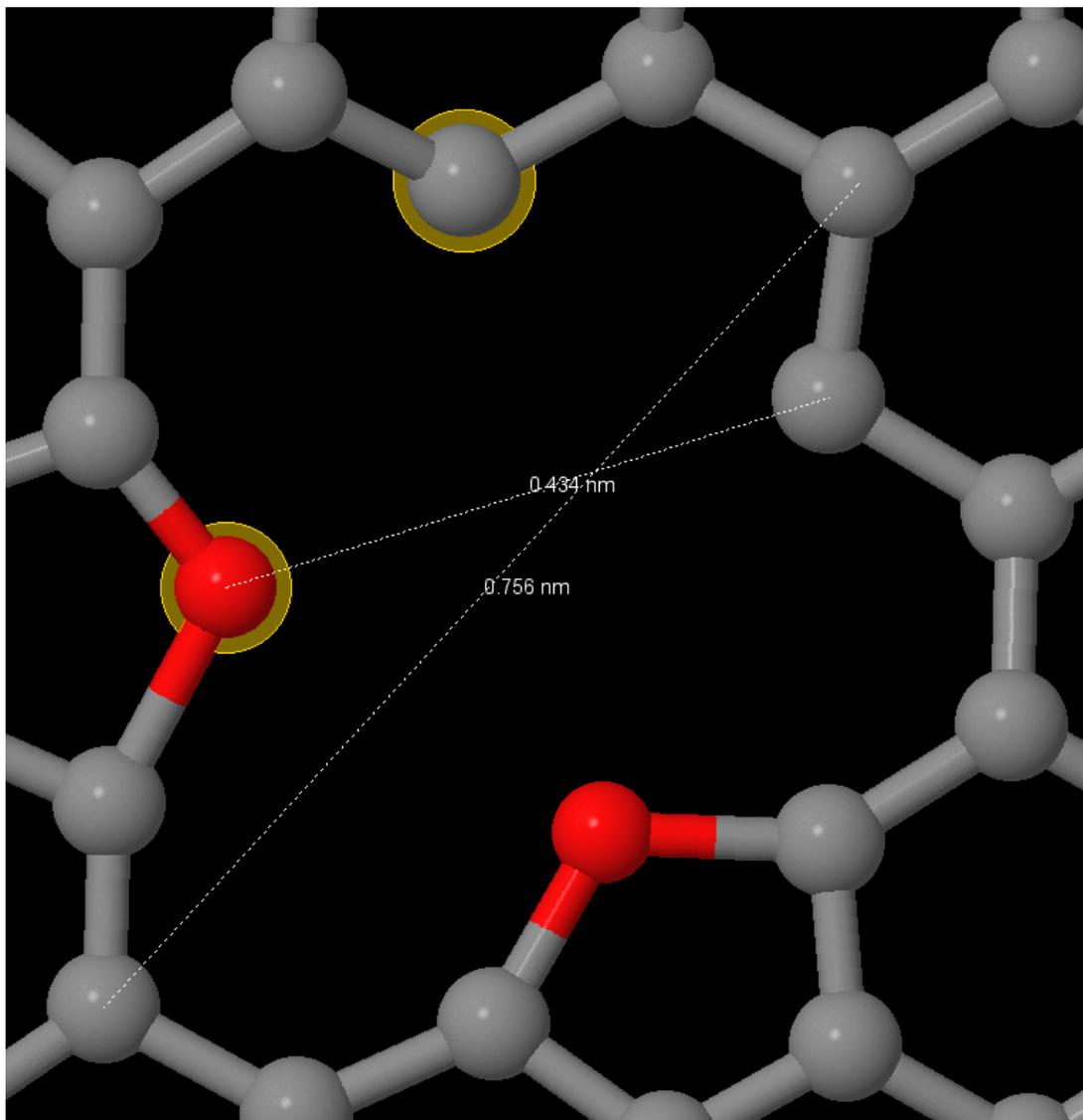


Figura 4.4: Medida para o maior diâmetro do sistema também exibido na figura 4.3.

Na terceira e ultima conformação encontrada o oxigênio circulado rompeu sua ligação com o carbono também marcado para formar uma nova ligação, como mostra a figura 4.5. O menor diâmetro encontrado foi de 0,434nm e o maior foi de 0,756 nm.



**Figura 4.5:** Terceira e ultima conformação encontrada para o sistema.

Estas estruturas se encontravam em equilíbrio dinâmico e diminuem o tamanho do poro, resultando em alterações nas propriedades do material. Uma molécula tentando passar pelos poros dessas estruturas sofreria repulsão pelos átomos de oxigênio. Desta forma, claramente há uma redução no diâmetro efetivo do poro, que define a qualidade da separação e seletividade da membrana.

## 4.2 Simulações com átomos de oxigênio dissociados

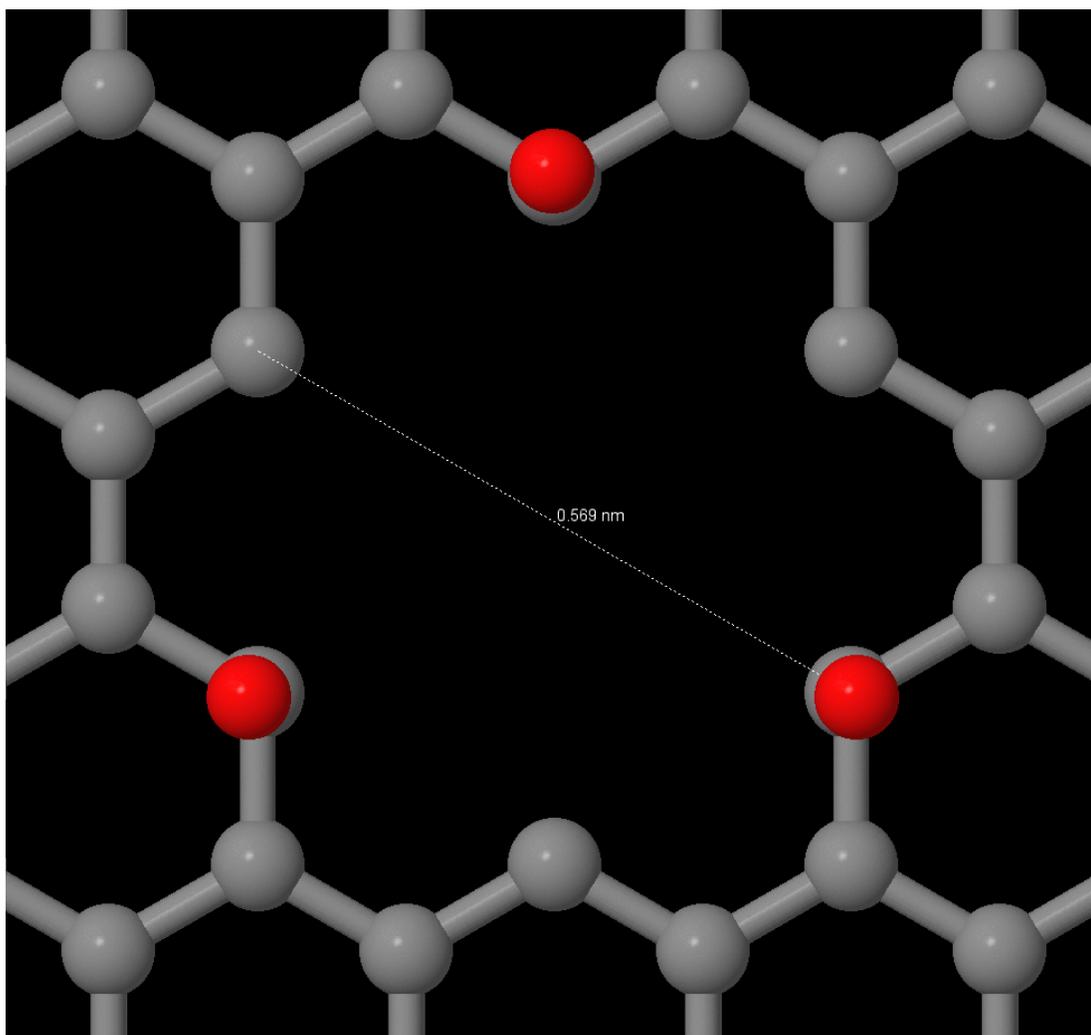
Tendo sido observada a ocorrência do fenômeno onde o oxigênio tende a se ligar aos átomos de carbono na borda do poro (os mais reativos), novas configurações iniciais foram preparadas de forma a otimizar o custo computacional das simulações. Nessas, oxigênio atômico foi disposto próximo aos sítios de provável interação. O sistema foi

mantido a uma temperatura de 300 K por 1.000 passos para garantir sua estabilidade e em seguida aquecido até 1.800 K ao longo de mais 1.000 passos de interação. As simulações então procederam nessa temperatura até o final. A quantidade de oxigênio no poro foi variada para estudar a estabilidade de diferentes cenários. Todas as simulações nesse grupo foram conduzidas dessa mesma forma.

#### 4.2.1 Simulação com poro pequeno

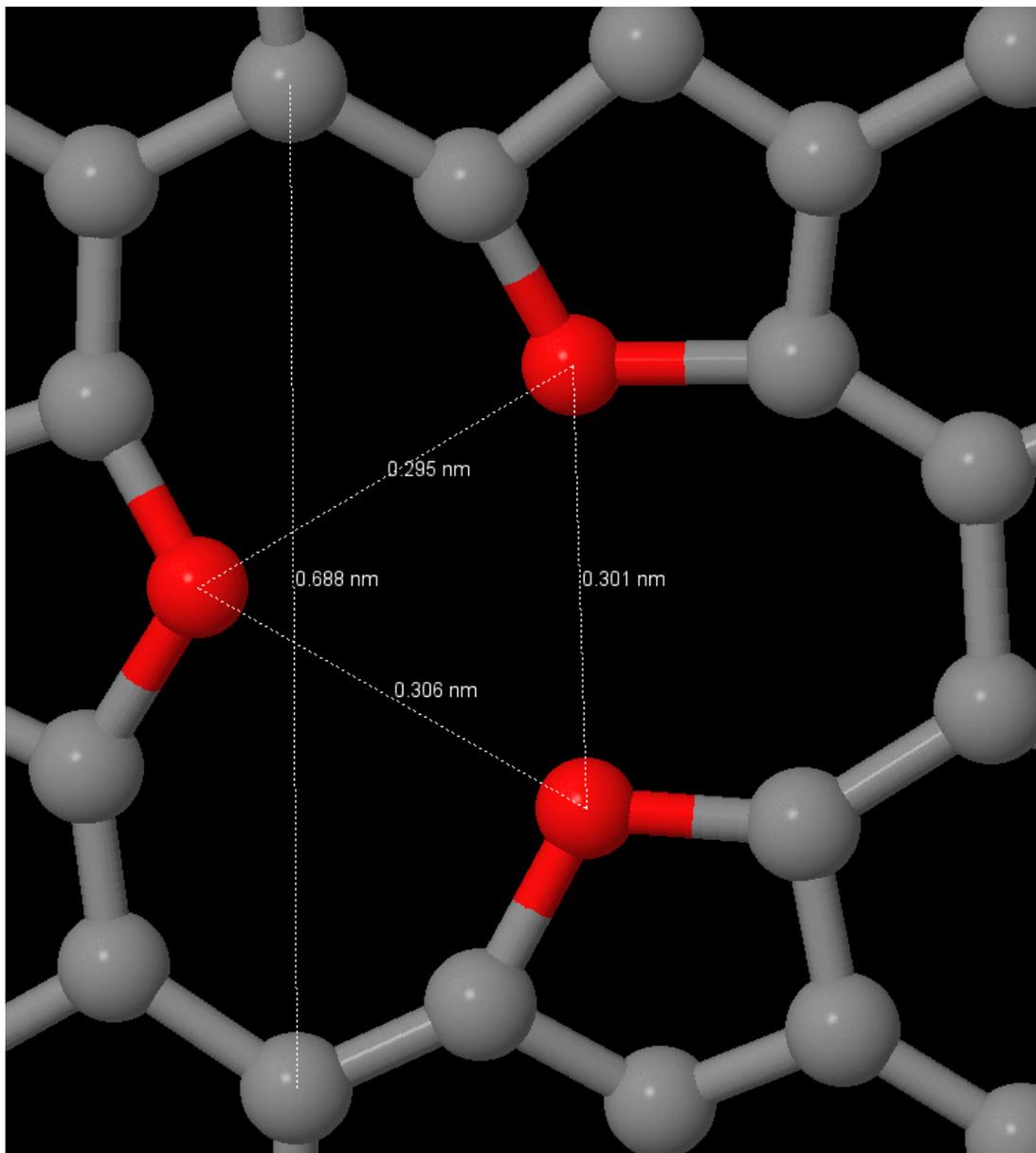
Esse sistema foi criado pela remoção de um anel do grafeno, formando um poro de 0,569nm.

Na primeira simulação foram adicionados 3 átomos de oxigênio, suficientes para formar ligações com todos os carbonos disponíveis no anel como mostra a figura 4.6.



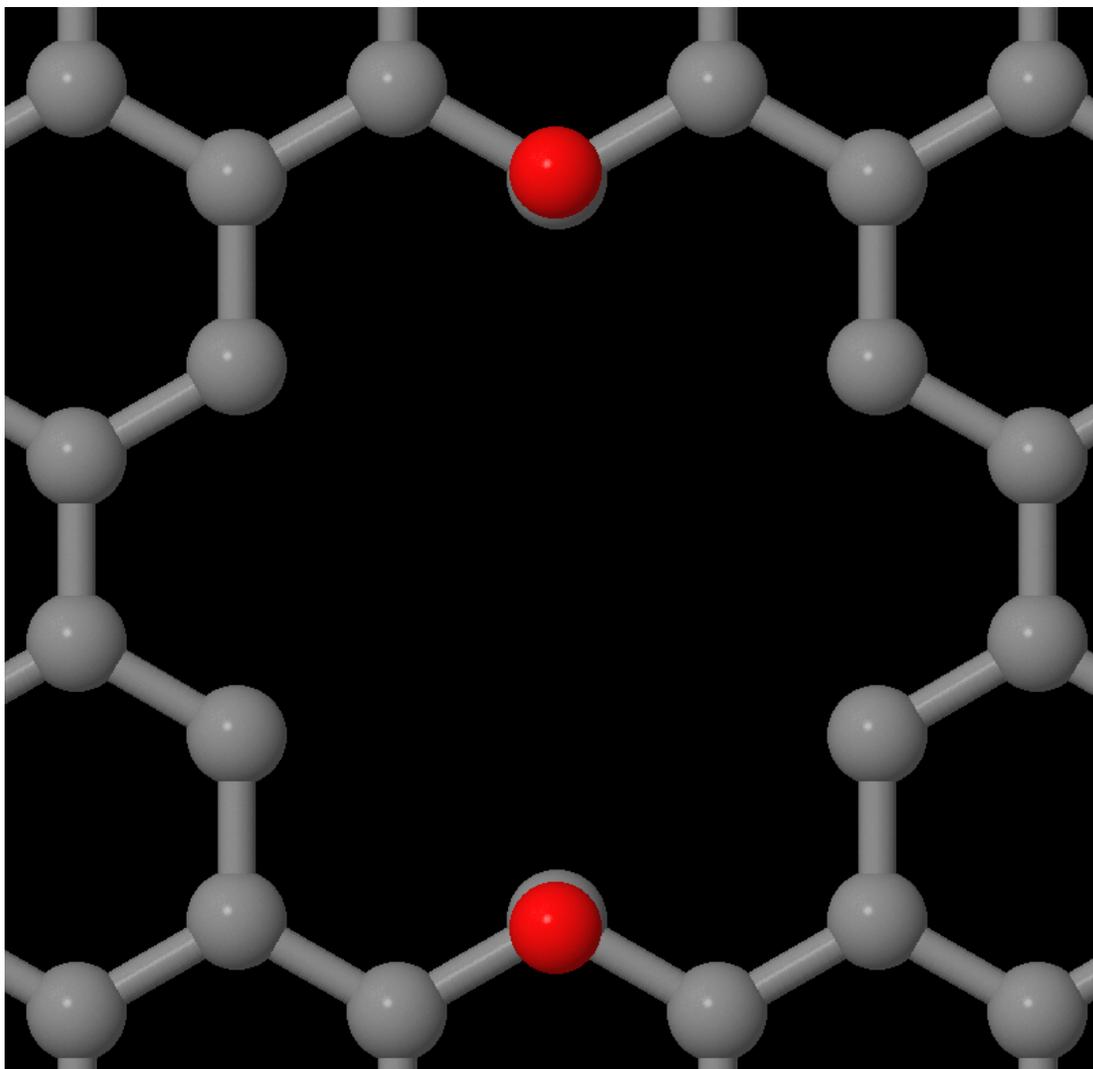
**Figura 4.6:** Estado inicial do sistema com poro pequeno e 3 átomos de oxigênio.

Aos 5 ps todos os oxigênios formaram duas ligações com carbonos próximos, e permaneceram ligados nessa mesma configuração ao longo de toda a simulação, como mostra a figura 4.7. A maior medida obtida para essa conformação foi de 0,688nm e a distância entre os átomos de oxigênio no centro da estrutura foi medida entre 0,295nm e 0,306nm.



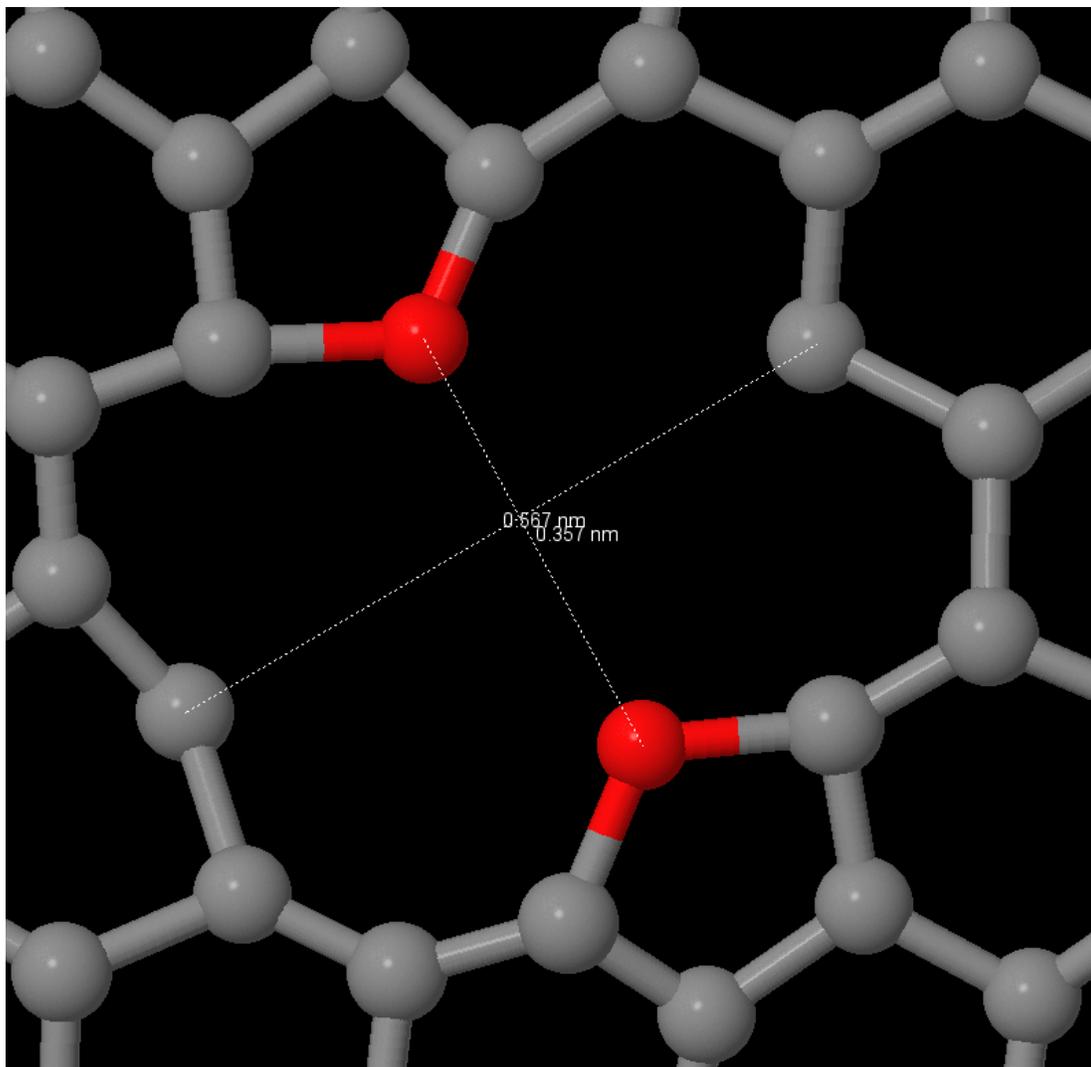
**Figura 4.7:** Conformação estável encontrada para o sistema.

O mesmo poro foi então simulado com apenas dois átomos de oxigênios, configuração exibida na figura 4.8, a fim de verificarmos a ocorrência de múltiplas conformações nessas condições, como foi observado no sistema com oxigênio molecular.



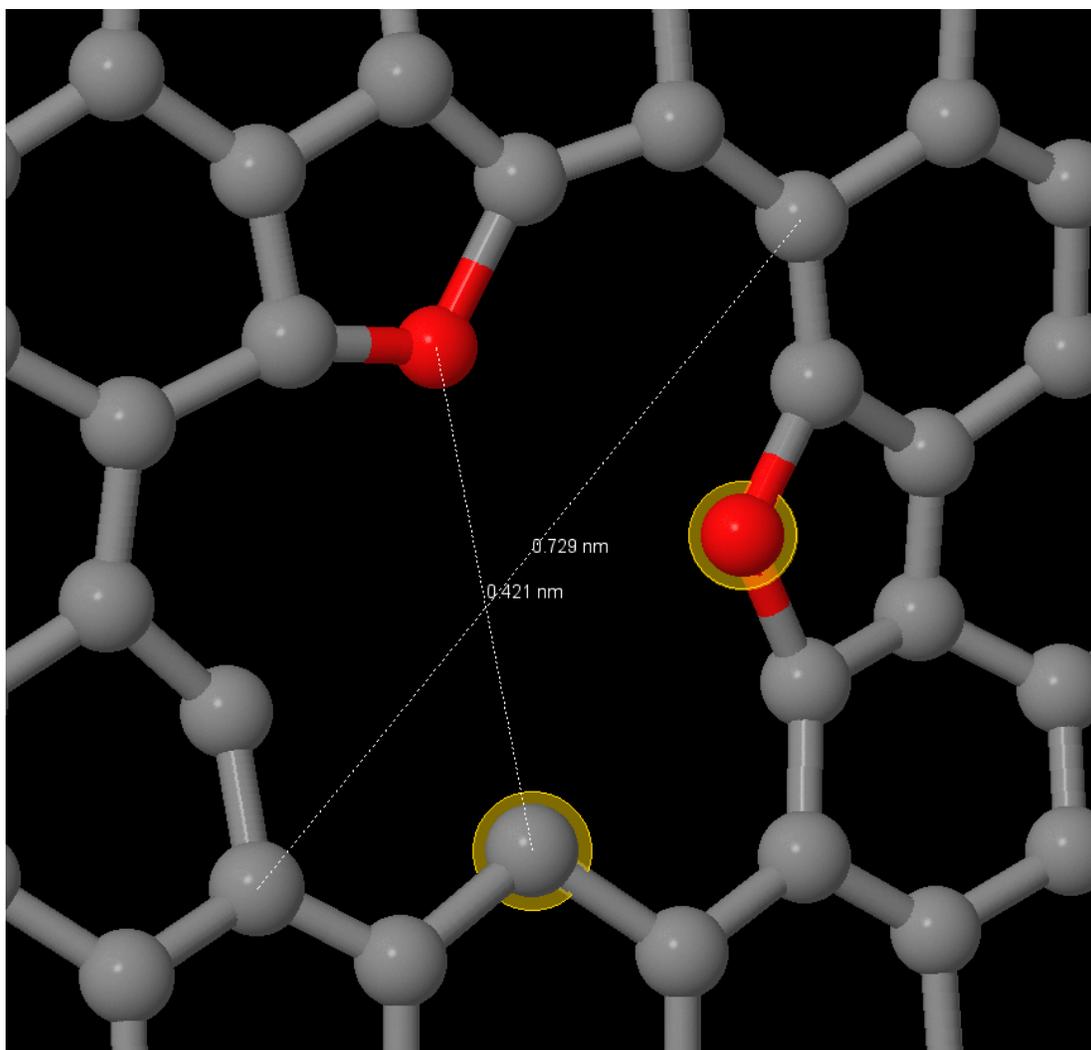
**Figura 4.8:** Configuração inicial do sistema composto pelo poro pequeno e dois átomos de oxigênio.

Esse sistema apresentou exatamente as mesmas conformações observadas no sistema similar, simulado com oxigênio molecular como mostram as figuras 4.9 e 4.10. Ambos os átomos de oxigênio formam duas ligações, uma com cada carbono próximo em 20 ps, com diâmetro entre 0.357nm e 0.567nm, essa configuração é a mostrada na figura 4.9. Essa conformação permaneceu estável por 590 ps.



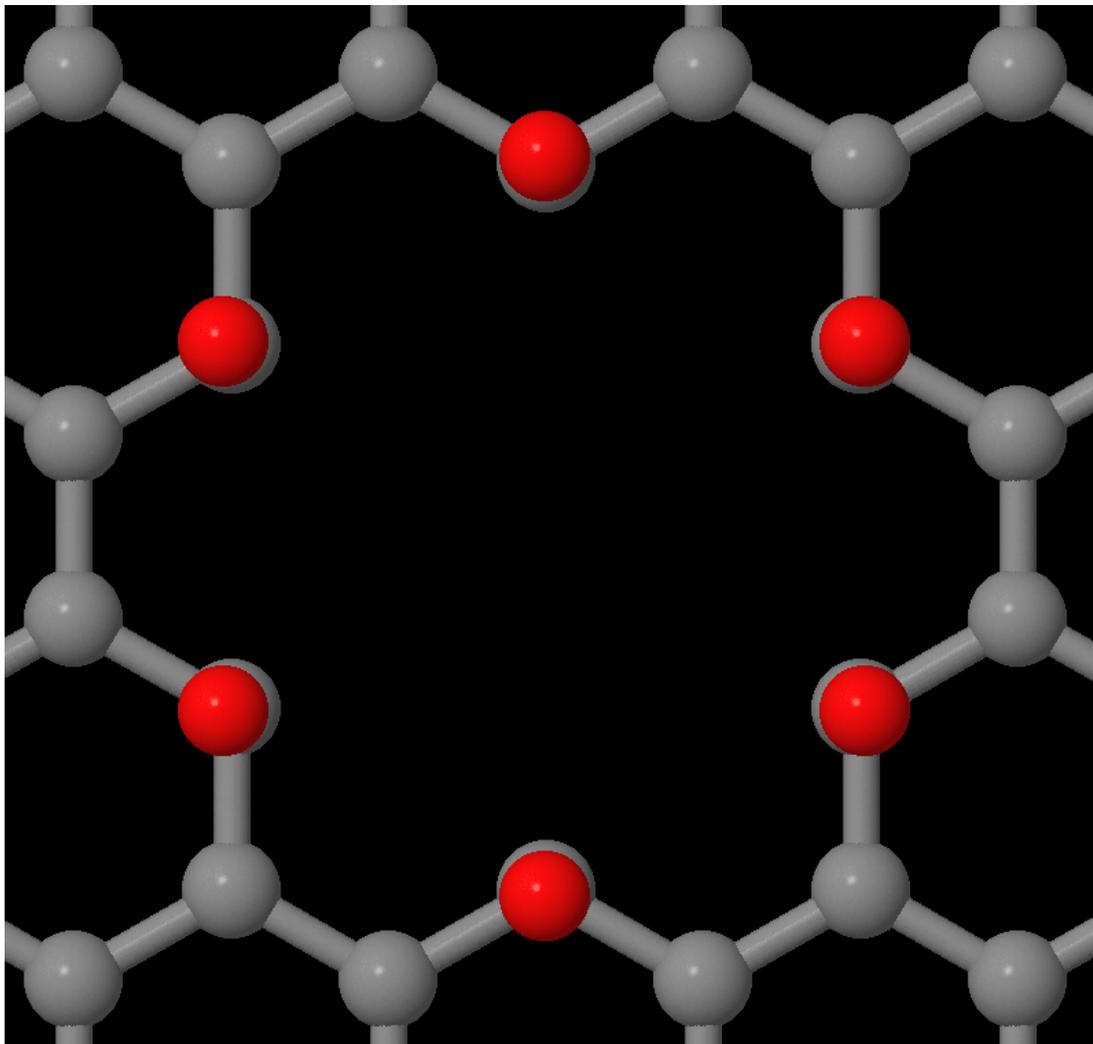
**Figura 4.9:** Primeira conformação estável encontrada para o sistema com poro pequeno e dois átomos de oxigênio.

Aos 615 ps o sistema mudou para uma segunda conformação estável, onde o oxigênio marcado quebrou sua ligação com o carbono também marcado para formar uma nova ligação. Essa conformação permaneceu estável por 560 ps e apresentou diâmetro entre 0,421 nm e 0,729 nm, como mostra a figura 4.9.



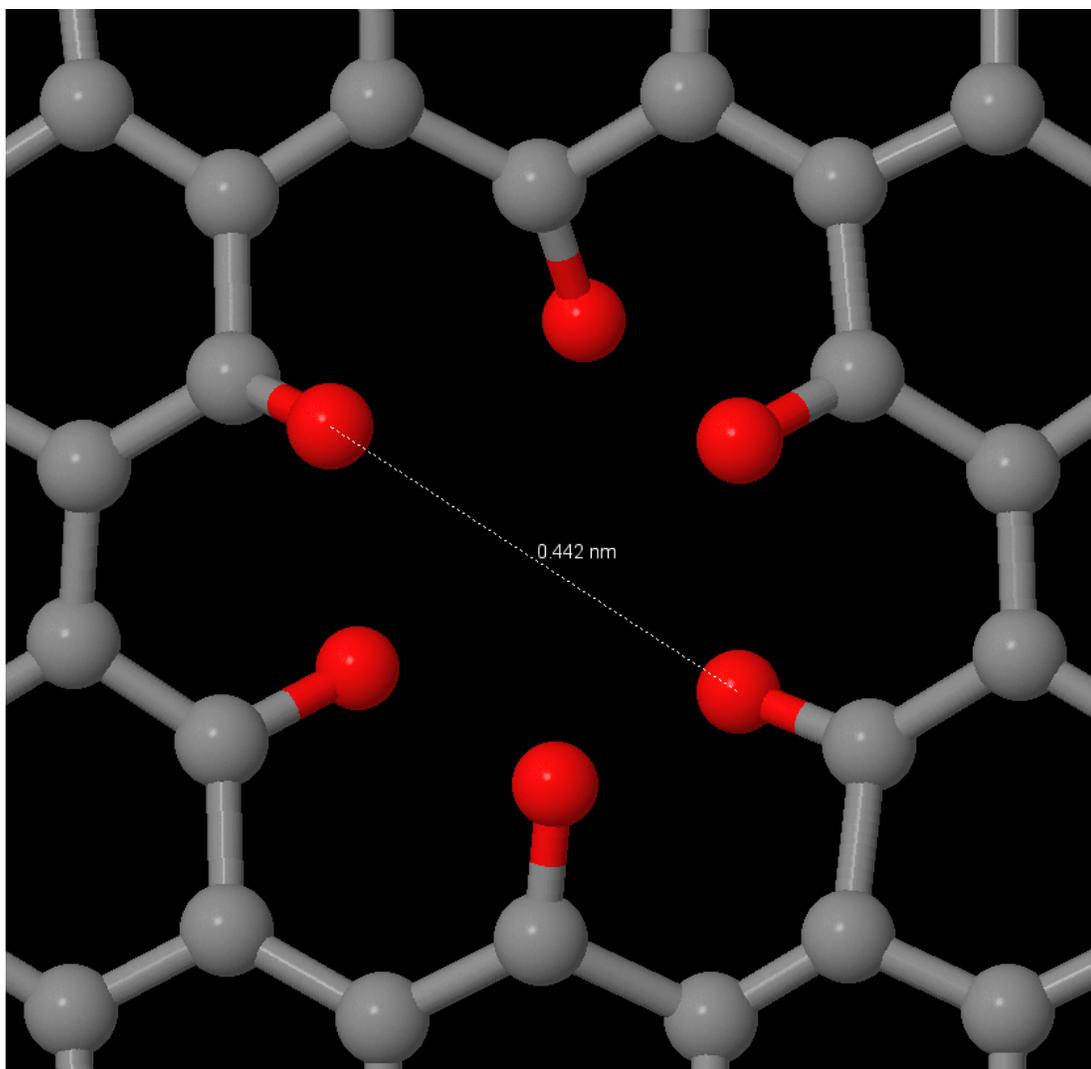
**Figura 4.10:** Segunda conformação estável encontrada para o sistema com poro pequeno e dois átomos de oxigênio.

O terceiro e último sistema simulado para o poro pequeno foi preparado com seis átomos de oxigênio, um para cada sitio ativo como mostra a figura 4.11.



**Figura 4.11:** Configuração inicial para o sistema com poro pequeno e seis átomos de oxigênio.

Esse sistema permaneceu com cada oxigênio ligado ao carbono mais próximo até o final da simulação, configuração observada na figura 4.12. O diâmetro médio do poro foi medido em 0,442nm.

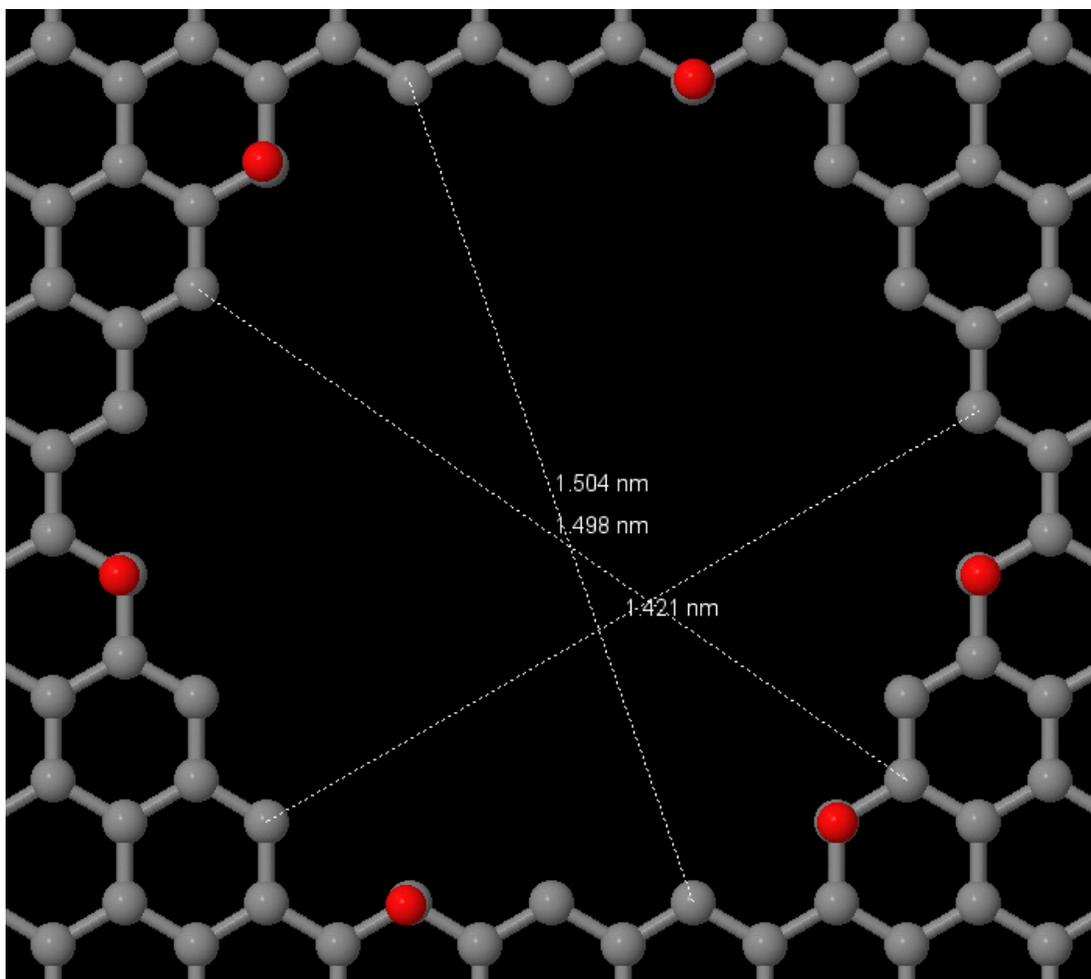


**Figura 4.12:** Conformação estável para o sistema com poro pequeno e seis átomos de oxigênio.

#### 4.2.2 Poro médio

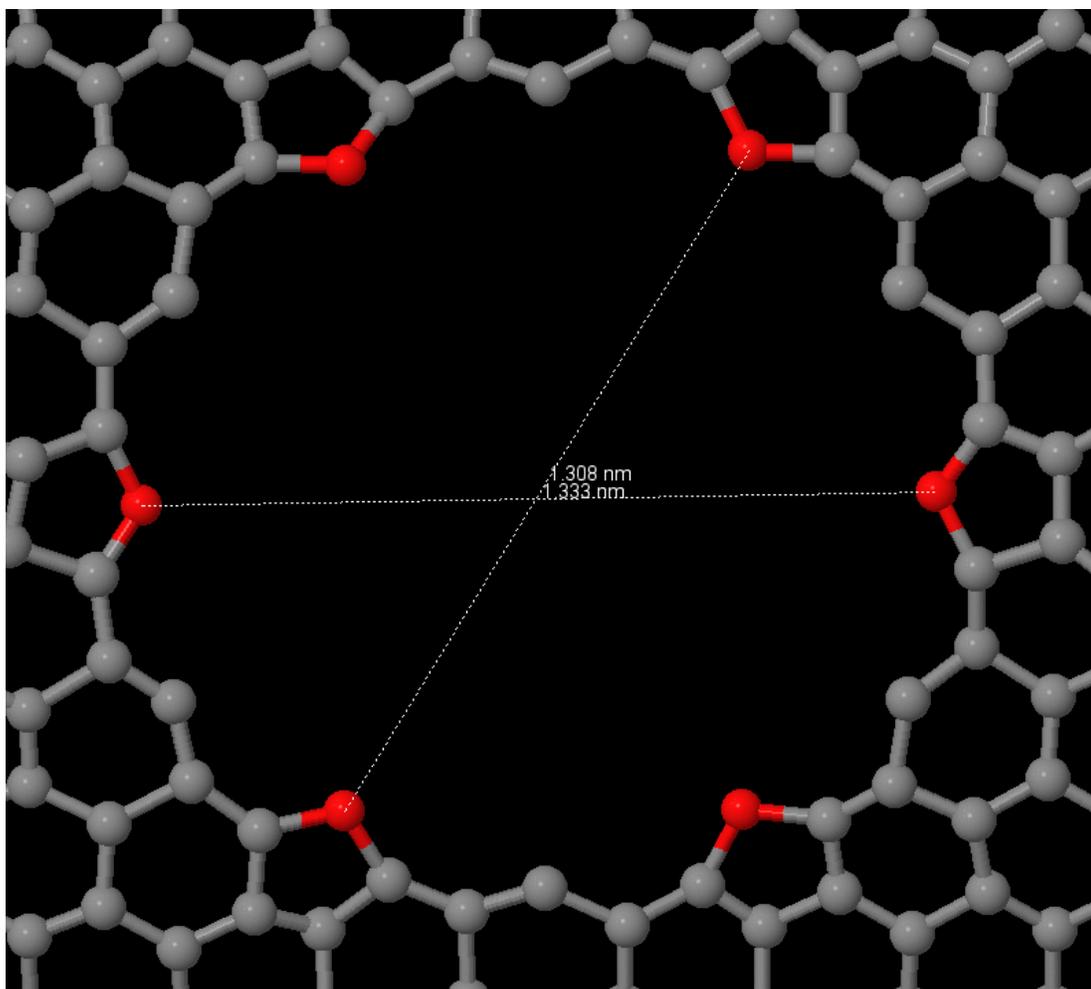
O poro chamado “médio” foi construindo removendo 19 anéis mutuamente próximos do grafeno totalizando 54 átomos de carbono removidos.

A primeira simulação foi conduzida com seis átomos de oxigênio posicionados próximos de sítios interação propícios para formar ligações similares às já observadas, onde temos dois átomos de carbono próximos disponíveis para formar uma ligação com o oxigênio como mostra a figura 4.13. O diâmetro médio desse poro foi medido em aproximadamente 1,474 nm.



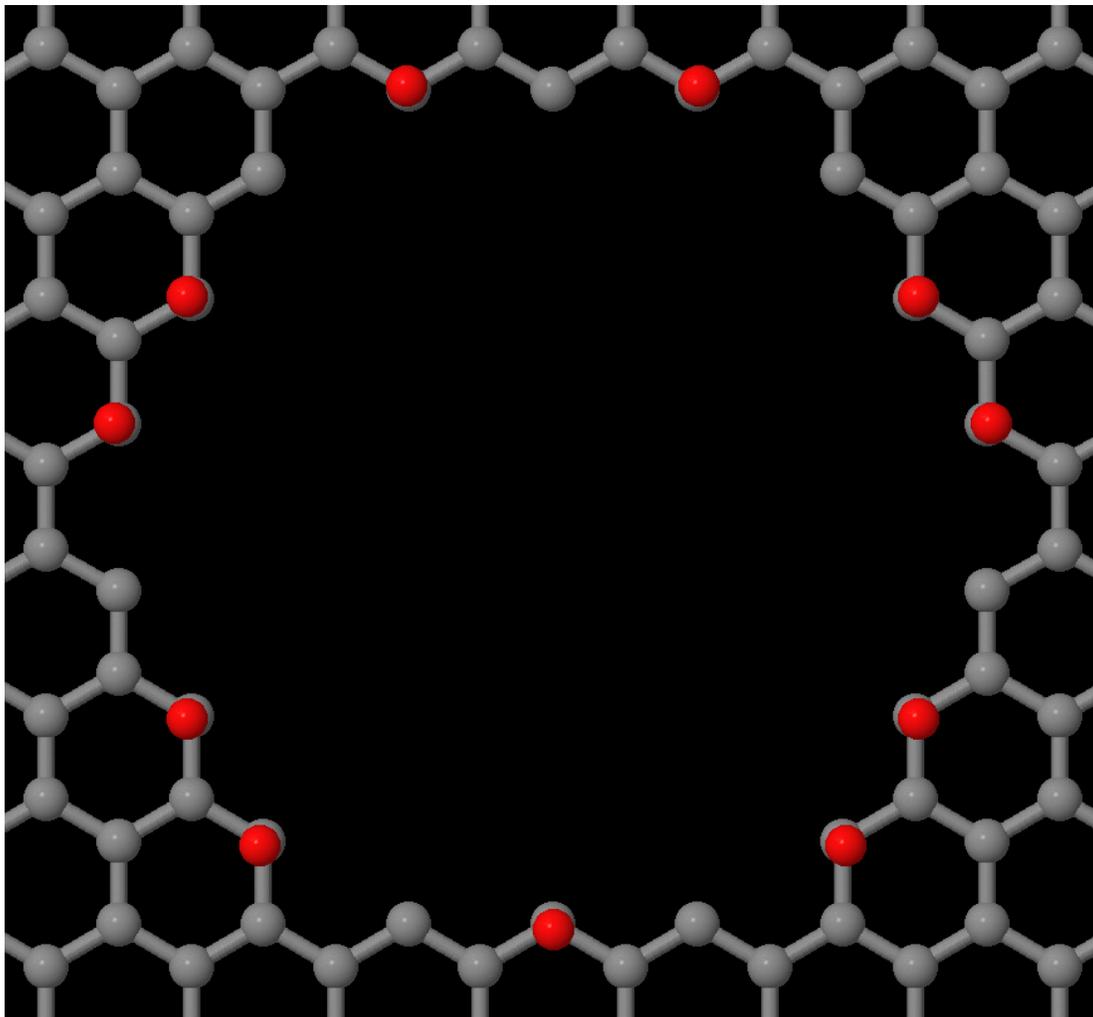
**Figura 4.13:** Configuração inicial com poro médio e seis átomos de oxigênio.

Aos 20 ps todos os oxigênios formaram duas ligações, uma com cada átomo de carbono mais próximo, como se observa na figura 4.14, e essa conformação permaneceu estável durante toda a simulação. O diâmetro médio dessa estrutura foi medido em aproximadamente 1,320 nm.



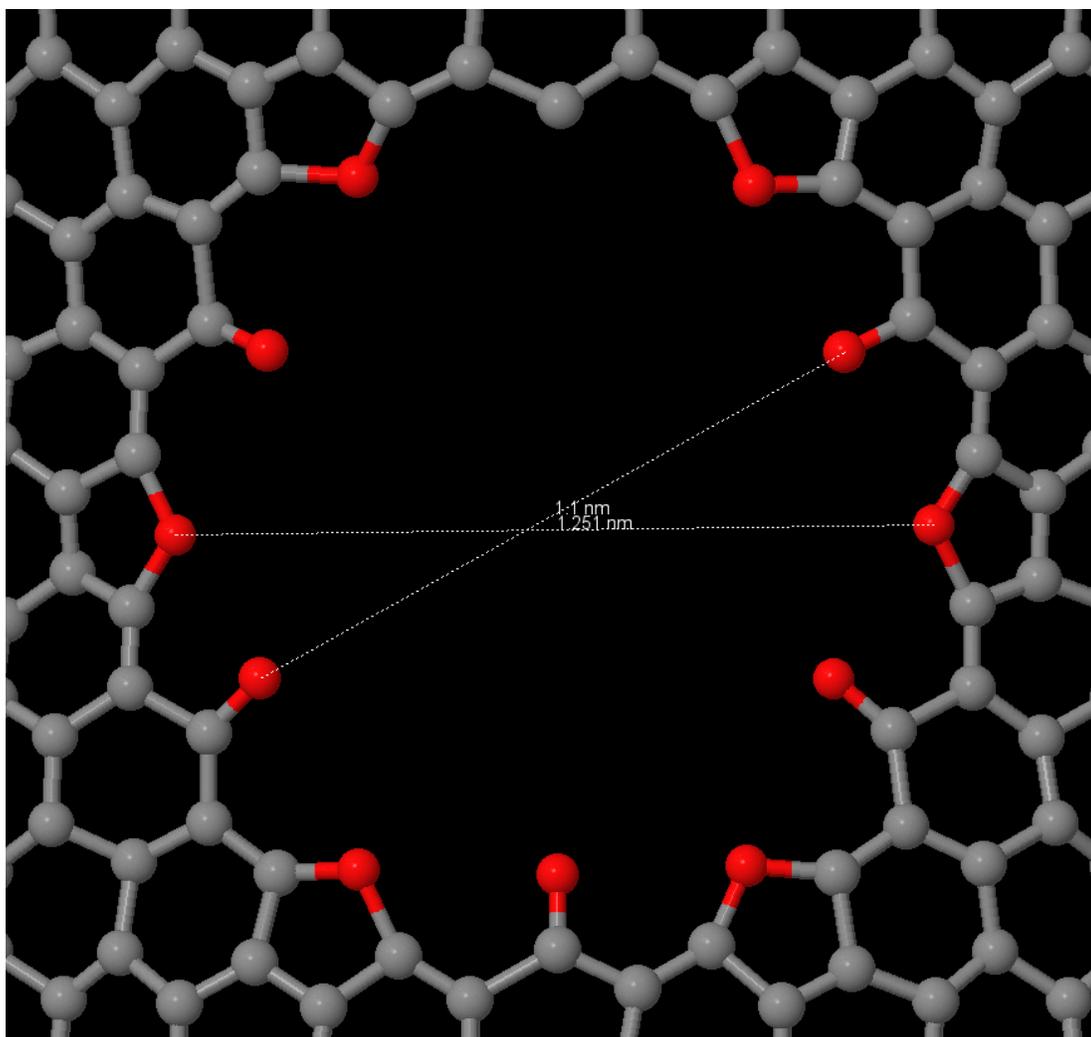
**Figura 4.14:** Conformação estável para o sistema com poro médio e seis átomos de oxigênio.

A segunda simulação foi preparada com onze átomos de oxigênio, como exibido na figura 4.15, de forma que os átomos de carbono disponíveis para ligação na simulação anterior ficassem com um oxigênio disponível para isso.



**Figura 4.15:** Configuração inicial do sistema com poro médio e onze átomos de oxigênio.

Esse sistema também atingiu uma conformação estável aos 20 ps, exibido na figura 4.16, e esta configuração permaneceu até a conclusão da simulação. O diâmetro médio foi medido em aproximadamente 1,176 nm.

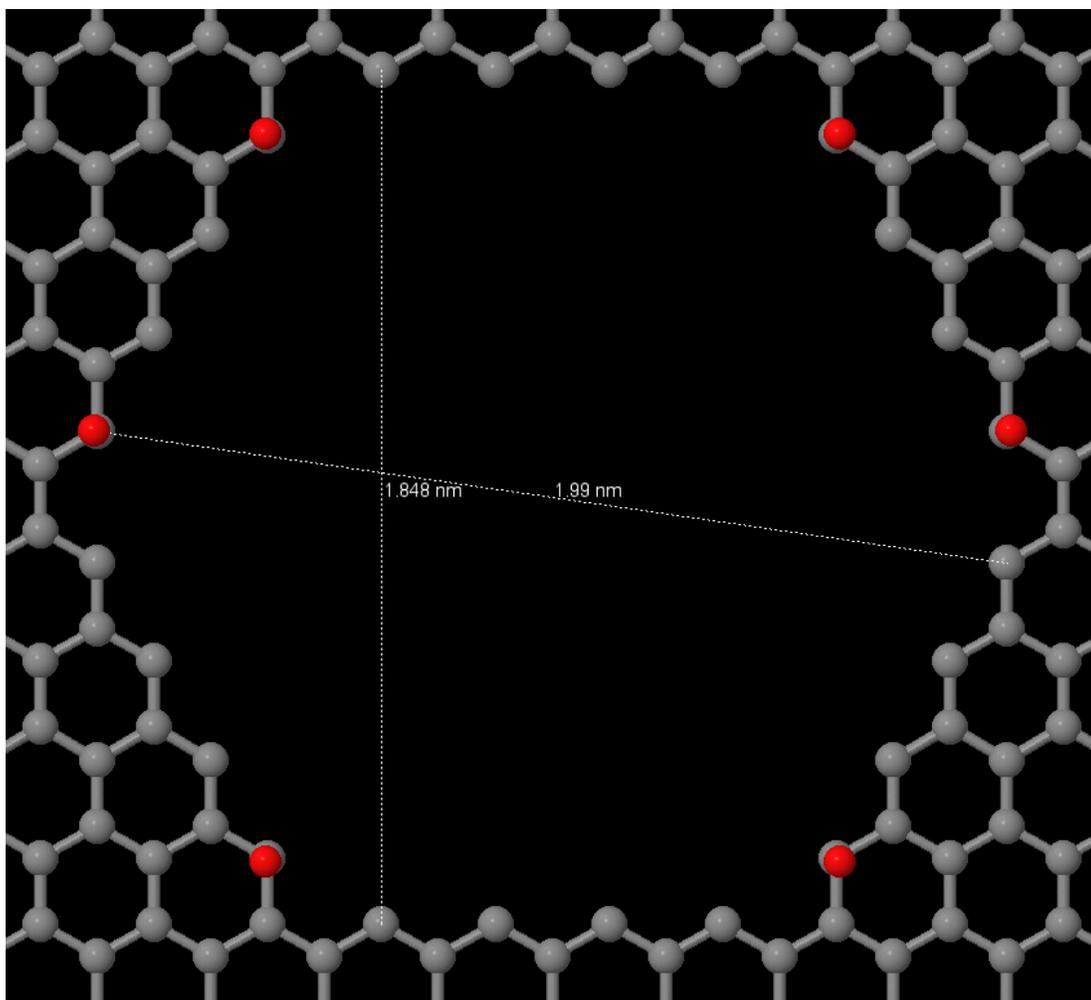


**Figura 4.16:** Conformação estável para o sistema com poro médio e onze átomos de carbono.

#### 4.2.3 Poro grande

O poro grande foi construindo removendo 33 anéis do grafeno totalizando 96 átomos de carbono removidos.

A primeira configuração inicial foi montada com seis átomos de carbono próximos dos sítios de interação de geometria mais favorável indicados pelos resultados anteriores, como mostra a figura 4.17. O diâmetro médio do poro é de 1,919 nm.



**Figura 4.17:** Configuração inicial do sistema com poro grande e seis átomos de oxigênio.

O sistema alcançou uma configuração estável ao chegar nos 10 ps de simulação, configuração exibida na figura 4.18, com diâmetro médio de 1,801 nm, permanecendo nessa configuração por 245 ps. A partir de então começa a sofrer degradação térmica devido à alta temperatura. Essa degradação começa com o rompimento das ligações entre carbonos do poro que estão fazendo apenas duas ligações como mostra a figura 4.19.

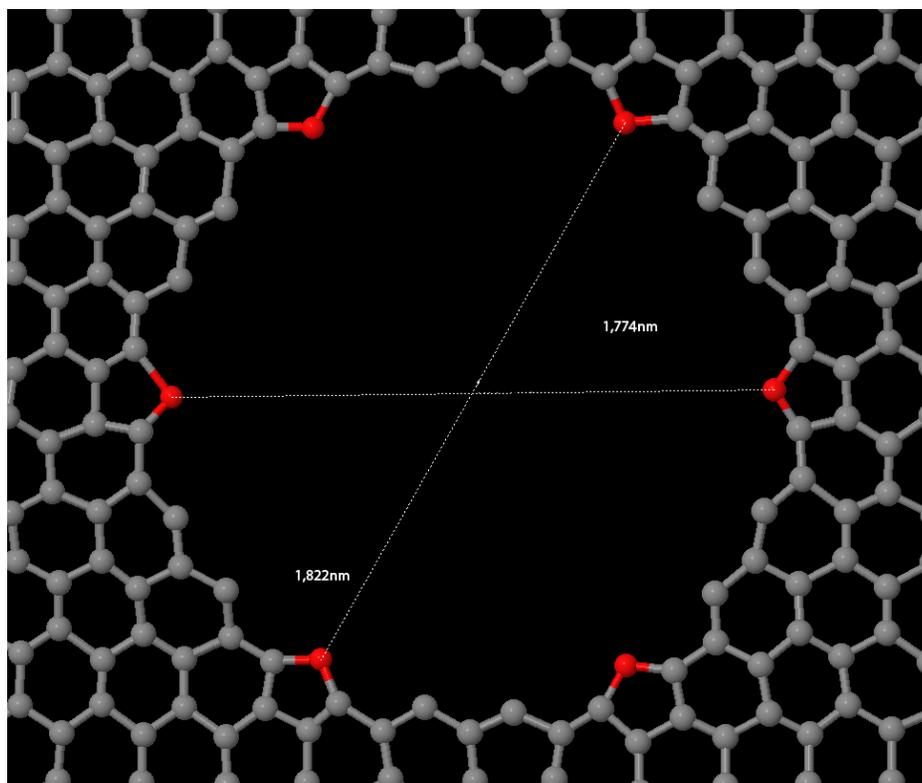


Figura 4.18: Estrutura estável para o sistema com poro grande seis átomos de carbono.

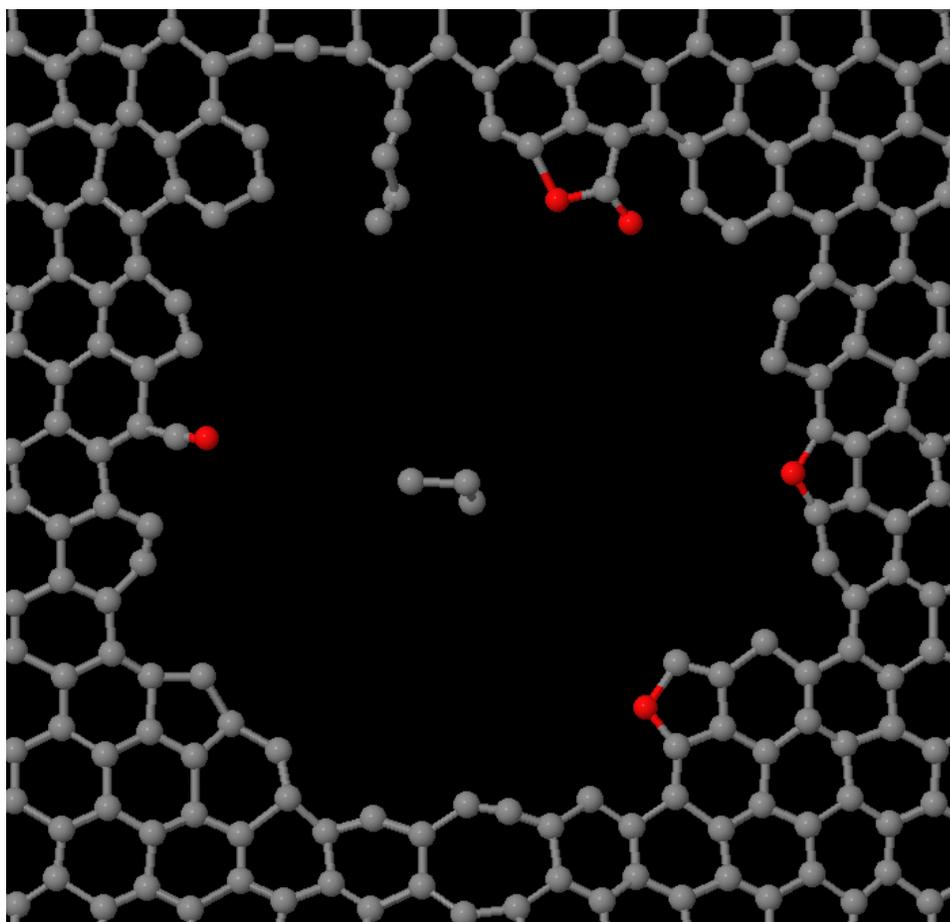
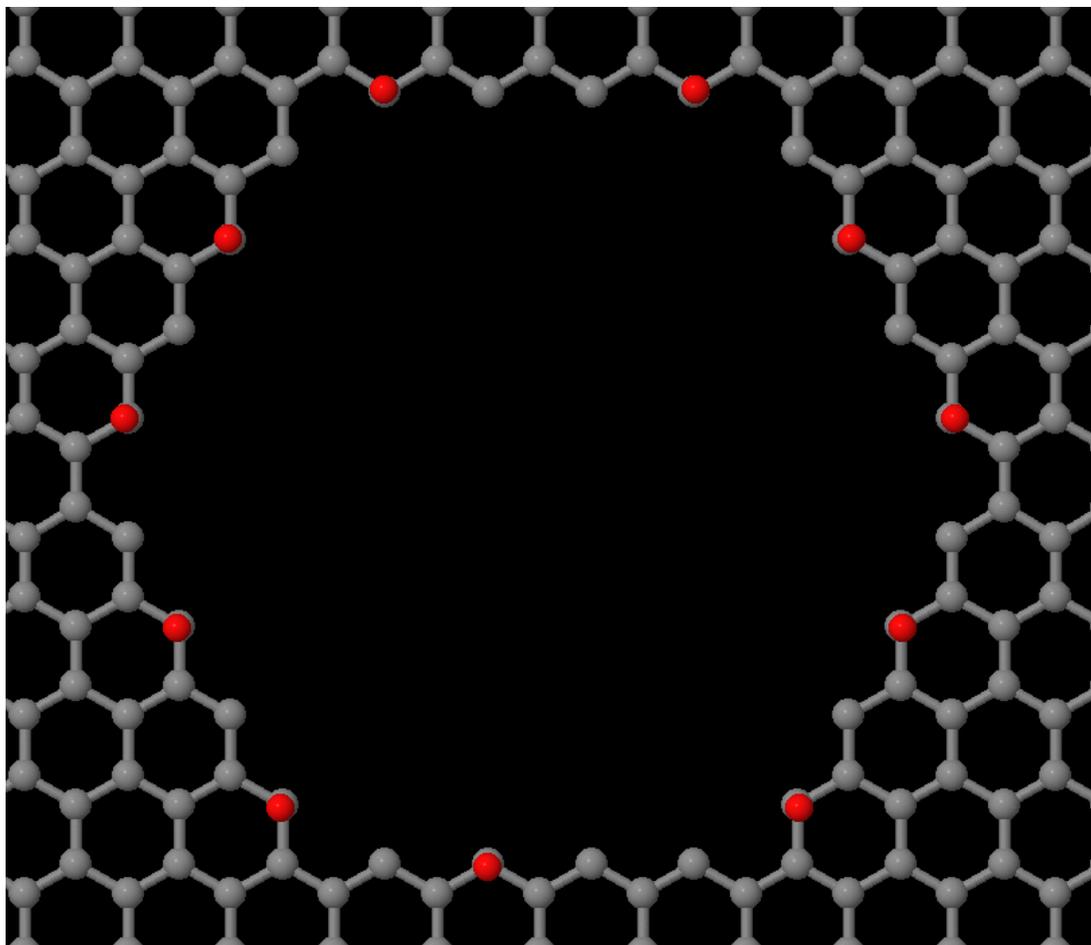


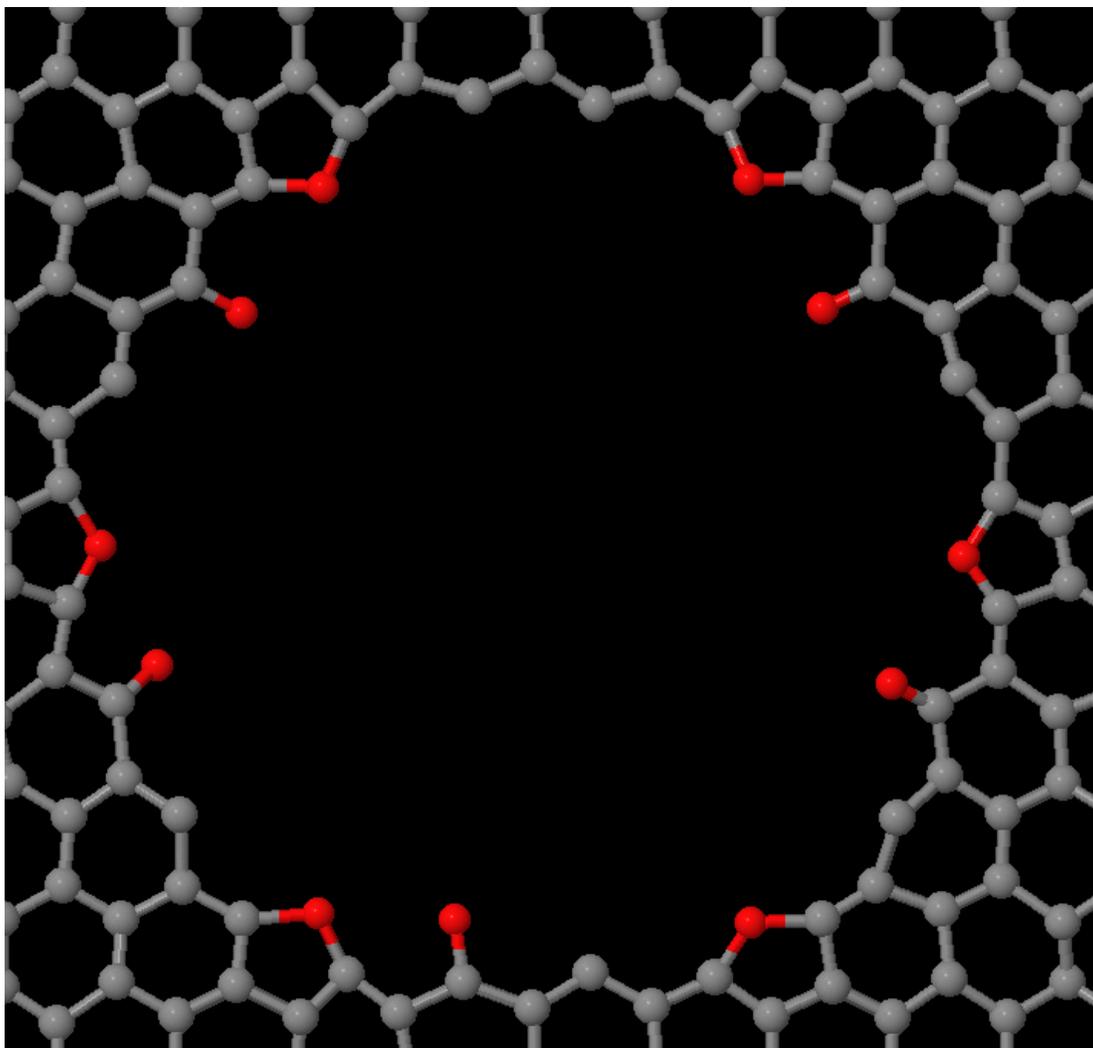
Figura 4.19: Início da degradação térmica do sistema.

O segundo sistema foi preparado com 11 átomos de carbono, seis distribuídos como no primeiro sistema e mais 5 dispostos sobre carbonos que faziam apenas duas ligações, como mostra a figura 4.20.



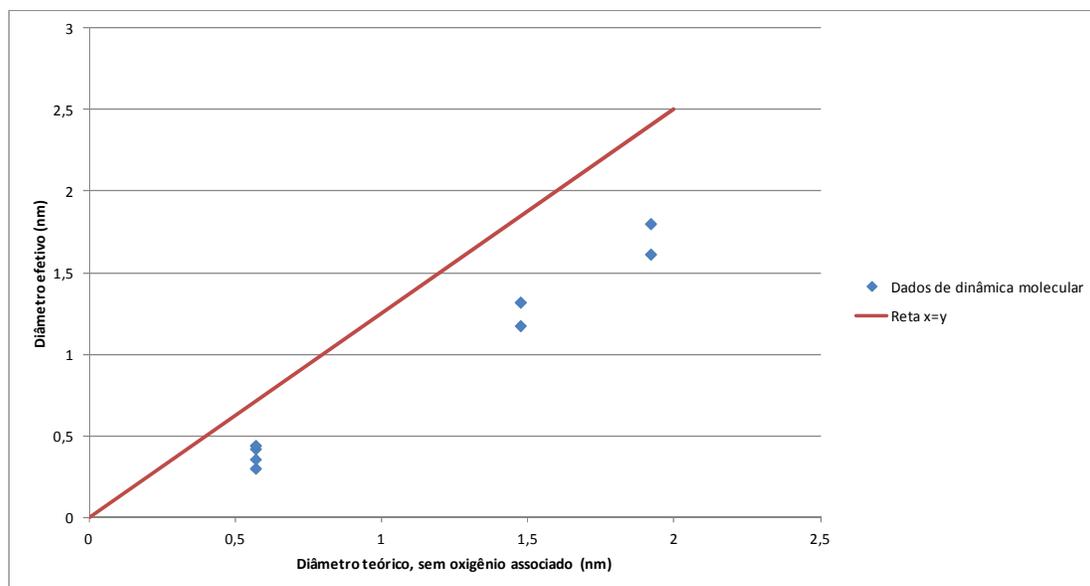
**Figura 4.20:** Configuração inicial do sistema com 11 átomos de oxigênio sobre o grafeno com poro grande.

Esse sistema alcançou uma conformação estável exibida na figura 4.21 em 7,5 ps e permaneceu estável até o final da simulação. O novo raio médio do poro é de aproximadamente 1,614 nm.



**Figura 4.21:** Conformação estabilizada para o segundo sistema

Os dados obtidos foram plotados no gráfico da figura 4.22, juntamente com uma reta  $x=y$ , onde fica claro que o diâmetro efetivo dos poros é sempre menor que o teórico, sem oxigênio associado. Deve-se levar este efeito em conta na determinação da seletividade das nanomalhas em processos de separação. Os poros devem ter dimensões controladas para impedir a passagem de certas moléculas e permitir a passagem de outras, lembrando que neste material os poros tem dimensões próximas aos tamanhos das moléculas a serem separadas. A síntese das nanomalhas é feita tipicamente em vácuo ou baixas pressões; nossos resultados mostram que a exposição das mesmas à presença de oxigênio reduzirá o tamanho médio dos poros, e este efeito deve ser levado em conta no processo de síntese, ou seja, o processo deve gerar poros com dimensões superiores às desejadas, visto que este será naturalmente reduzido pela adsorção química de espécies presentes



**Figura 4.22:** Gráfico diâmetro efetivo versus diâmetro teórico.

## 5 Conclusões

Neste trabalho foi estudada a reatividade de poros de nanomalhas de grafeno frente à presença de oxigênio, empregando simulações de dinâmica molecular reativa. A evolução do sistema contendo um poro pequeno e oxigênio molecular demonstra que o oxigênio se dissocia para ligar-se aos carbonos com duas ligações presentes na borda do poro. Uma vez ligado o oxigênio permaneceu no poro, indicando que esta interação estabiliza o mesmo.

Em todas as simulações com oxigênio atômico, observa-se a tendência do oxigênio a formar ligações com dois átomos de carbono vizinhos, dado que a disposição desses dois átomos seja tal que o ângulo entre as ligações não seja pequeno demais. Mesmo quando a formação de duas ligações para o oxigênio não é possível, conformações onde ocorre ligação simples com um carbono disponível no poro mostrou ser mais estável comparado com conformações sem essas ligações. Ainda mais, os sistemas com poro grande mostram-se mais estáveis quando há um número maior de oxigênios adsorvidos no poro.

Ao expor uma malha de grafeno ao oxigênio presente no ar, é provável que tais interações ocorram, mais lentamente, a temperatura ambiente. A consequência clara da formação dessas configurações é a redução do diâmetro médio efetivo dos poros. A constatação desse fato tem consequências importantes em todo estudo de fenômenos de transporte através de nanomalhas de grafeno. Como o diâmetro dos poros é da mesma ordem das dimensões das moléculas separadas, qualquer interação permanente (adsorção química) na borda dos poros pode afetar significativamente a seletividade da membrana.

## **6 Trabalhos Futuros**

As interações carbono-oxigênio observadas mudam a geometria dos poros de malhas de grafeno. Estudos mais longos são necessários para levantar mais dados sobre essas interações e o resultado desse trabalho pode aprimorar trabalhos teóricos envolvendo esses sistemas.

Também seria de interesse buscar um modelo matemático capaz de prever o tamanho efetivo dos poros em nanomalhas de grafeno, possivelmente dispensando a necessidade de inspeção visual dos poros para determinação da ocorrência dessas ligações.

## 7 Referências

- Bai, J., X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang and X. Duan (2010). "Graphene nanomesh." Nature Nanotechnology **5**(3): 190-194.
- Berendsen, H. J. C., J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak (1984). "Molecular dynamics with coupling to an external bath." The Journal of Chemical Physics **81**(8): 3684-3690.
- Carpenter, C., A. M. Christmann, L. Hu, I. Fampiou, A. R. Muniz, A. Ramasubramaniam and D. Maroudas (2014). "Elastic properties of graphene nanomeshes." Applied Physics Letters **104**(14).
- Chenoweth, K., A. C. T. Van Duin and W. A. Goddard Iii (2008). "ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation." Journal of Physical Chemistry A **112**(5): 1040-1053.
- Drahushuk, L. W. and M. S. Strano (2012). "Mechanisms of gas permeation through single layer graphene membranes." Langmuir **28**(48): 16671-16678.
- Du, X., I. Skachko, F. Duerr, A. Luican and E. Y. Andrei (2009). "Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene." Nature **462**(7270): 192-195.
- Jiang, L. and Z. Fan (2014). "Design of advanced porous graphene materials: From graphene nanomesh to 3D architectures." Nanoscale **6**(4): 1922-1945.
- Jungthawan, S., P. Reunchan and S. Limpijumnong (2013). "Theoretical study of strained porous graphene structures and their gas separation properties." Carbon **54**: 359-364.
- Kim, W. G. and S. Nair (2013). "Membranes from nanoporous 1D and 2D materials: A review of opportunities, developments, and challenges." Chemical Engineering Science **104**: 908-924.
- Lin, S. and M. J. Buehler (2013). "Mechanics and molecular filtration performance of graphyne nanoweb membranes for selective water purification." Nanoscale **5**(23): 11801-11807.
- Rapaport, D. C. (2004). The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge University Press.