

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO COMPUTACIONAL DAS INTERAÇÕES ENTRE  
NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO ENVOLVIDAS NO  
PROCESSO DE COALESCÊNCIA ORIENTADA”**

**Uallisson Silva Santos\***

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador(a): Prof. Dr. André Farias de Moura**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2018**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Uallisson Silva Santos, realizada em 03/04/2018:

Prof. Dr. Andre Farias de Moura  
UFSCar

Prof. Dr. Adalberto Fazzio  
USP

Prof. Dr. Edson Roberto Leite  
UFSCar

Prof. Dr. Miguel Ángel San Miguel Barrera  
UNICAMP

Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira  
EMBRAPA

A minha mãe Telma Silva Santos que sempre me apoiou incondicionalmente  
durante esse período.

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda”

“Quando a educação não é libertadora, o sonho do oprimido é ser opressor”

Paulo Freire.

“Fora, Temer!”

O autor.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. André Farias de Moura pela orientação e dedicação durante esses quatro longos anos.

A minha mãe por estar sempre presentes em todos os momentos da minha formação acadêmica.

A Felipe Mariano Colombari pelo desenvolvimento do software necessário para a obtenção de boa parte dos dados deste trabalho.

Aos meus grandes colegas e amigos pelas valiosas discussões.

Ao CNPq e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar pela concessão da bolsa.

Ao LNCC pela oportunidade de utilizar o supercomputador SDumont, indispensável para a obtenção dos resultados apresentados neste trabalho.

A todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Energias de superfície $\gamma$ calculadas com dois diferentes funcionais: PBE e LDA. Fonte: LAZZERI et al. (2001). .....	8
TABELA 3.1 – Parâmetros de interação para o $\text{TiO}_2$ .....	20
TABELA 3.2 – Medidas detalhadas dos modelos estudados. ....	23
TABELA 3.3 – Valores reescalados das cargas dos átomos de titânio para manter a neutralidade elétrica em cada modelo estudado.....	24
TABELA 4.1 – Energias de interação entre os dímeros do modelo 1 após otimização de corpo rígido (OPT-CR) e otimização total (OPT-TOT).....	51
TABELA 4.2 – Energias de interação entre os dímeros do modelo 3 após otimização de corpo rígido (OPT-CR) e otimização total (OPT-TOT).....	52
TABELA 4.3 – Energias de interação entre os dímeros do Modelo 1 após otimização de corpo rígido (OPT-CR) e otimização total (OPT-TOT). As combinações mais estáveis para cada otimização estão destacadas em negrito. ....	56
TABELA 4.4 – Energias de interação entre os dímeros do Modelo 3 após otimização de corpo rígido (OPT-CR) e otimização total (OPT-TOT). As combinações mais estáveis para cada otimização estão destacadas em negrito. ....	56
TABELA 4.5 – Comparação entre as componentes de energia para duas orientações possíveis para a agregação de duas nanopartículas idênticas na face (001) para os cinco diferentes modelos estudados. As componentes de energia foram calculadas após a otimização de corpo rígido para os modelos 1, 2, 3 e 4 e apenas após um <i>single point</i> para o modelo 5. As orientações mais estáveis para cada modelo estão destacadas em negrito. ....	57

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 – Variação da temperatura de fusão de nanopartículas de CdSe em função do tamanho de partícula. Fonte: GOLDENSTEIN et al. (1992)..... 2
- FIGURA 1.2 – Célula unitária da anatase. Apresenta estrutura tetragonal com parâmetros de rede  $a = b = 3,7842 \text{ \AA}$  e  $c = 9,5146 \text{ \AA}$ . Os octaedros que formam a estrutura apresentam-se distorcidos com um desvio significativo dos ângulos internos em relação ao valor ideal de  $90^\circ$ . O ângulo formado pelos átomos 1, 2 e 3 é de  $78,1^\circ$  enquanto que o ângulo entre os átomos 1, 2 e 4 é de  $101,9^\circ$ . O comprimento de ligação entre os átomos 1 e 2 é de  $1,93 \text{ \AA}$  ao mesmo tempo em que o comprimento de ligação entre os átomos 2 e 3 é um pouco maior:  $1,98 \text{ \AA}$ .5
- FIGURA 1.3 – Representação da estrutura de um cristal de  $\text{TiO}_2$  anatase na forma de uma pirâmide truncada a partir da construção de Wulff. B é o comprimento da base menor e A é o comprimento da base maior da bipirâmide. B/A representa o grau de truncamento da nanopartícula. .... 6
- FIGURA 1.4 – Variação da porcentagem da área da face (001) em função do grau de truncamento da partícula (B/A)..... 7
- FIGURA 1.5 – Diferença de coordenação entre átomos das faces (001) e (101). 8
- FIGURA 1.6 – Variação do grau de truncamento em função do comprimento da base maior da bipirâmide e da superfície química da nanopartícula. Fonte: BARNARD e CURTISS, 2005. .... 9
- FIGURA 1.7 – (a) e (b) mostram os átomos presentes nas faces (101) e (001), respectivamente. Em (c) e (d) são mostradas as posições onde os átomos não-metálicos foram inseridos nas faces. (e) representa a variação da energia de superfície para cada um dos átomos inseridos nas faces. (f) apresenta o grau de truncamento e a razão entre a área da face (001) em relação à área total da nanopartícula para cada um dos átomos inseridos. Fonte: YANG et al. (2008). 11
- FIGURA 1.8 – *Oriented attachment* em diferentes condições. Representação de um sistema disperso (a), de um sistema aglomerado (b) e um sistema aglomerado contendo ânions que agem com agentes estéricos (c)..... 13
- FIGURA 1.9 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para um cristal de anatase crescido por *oriented attachment* (OA) em uma solução  $0,001 \text{ mol/L}$  de HCl. Fonte: PENN e BANFIELD, 1999. .... 14
- FIGURA 1.10 – (a–c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas de anatase sintetizadas em diferentes temperaturas: (a)  $150$

°C, (b) 200 °C e (c) 300 °C. (d) Imagem de microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM) de uma das estruturas do tipo nanobastão obtida em (c). Fonte: CHEN et al. (2011). ..... 15

FIGURA 1.11 – Modelos utilizados por ALIMOHAMMADI e FICHTHORN (2009) para estudar agregação de nanopartículas de anatase no vácuo. (a) e (b) correspondem às estruturas com bipirâmides truncadas, de acordo com a projeção de Wulff. (c) é um modelo obtido a partir de uma bipirâmide truncada, mas com um grau de truncamento maior em uma direção do que na outra. (d) e (e) são estruturas que expõe também uma face (112). Setas em (c), (d) e (e) representam a magnitude relativa dos momentos de dipolos..... 16

FIGURA 1.12 – Estruturas de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase extraídas de uma simulação de dinâmica molecular clássica a 573 K para o modelo com morfologia de acordo com projeção de Wulff. Início da simulação em (a), após 100 ps em (b), após 160 ps em (c) e após 1 ns em (d). Fonte: ALIMOHAMMADI e FICHTHORN (2009). ..... 18

FIGURA 3.1 – Potencial de Buckingham para o par Ti – O em função da distância de separação. .... 21

FIGURA 3.2 – Comparação visual entre os tamanhos dos modelos de nanopartículas estudados..... 22

FIGURA 3.3 – Projeção de Wulff para nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase. Para B<sub>1</sub>=B<sub>2</sub>=B, B/A representa o grau de truncamento da partícula. H é a altura da partícula. .... 22

FIGURA 3.4 – Representação do grid translacional ao redor da nanopartícula de referência. .... 25

FIGURA 3.5 – Representação do grid de rotação do tipo I ao redor de um dos pontos do grid de translação. Átomo de referência da segunda nanopartícula a ser posicionado em cada ponto do grid de rotação está destacado em amarelo. 26

FIGURA 3.6 – Representação esquemática para o procedimento utilizado para a construção do grid translacional na distância de contato. Pontos azuis representam os átomos do grid..... 27

FIGURA 3.7 – Representação esquemática para o procedimento utilizado para a obtenção do grid para o cálculo do potencial eletrostático na distância de contato. .... 30

FIGURA 3.8 – Representação esquemática do algoritmo geral da dinâmica molecular. .... 32



- FIGURA 4.1 – Perfil de energia livre (A), energia de interação média ( $\langle E \rangle$ ) e fator entrópico para um dímero de nanopartículas do modelo 1 em função da distância de separação entre os centros de massas das partículas..... 35
- FIGURA 4.2 – Comparação entre a energia de Helmholtz do sistema carregado e do sistema neutro em função da distância dos centros de massas dos dímeros de nanopartículas do modelo 1..... 35
- FIGURA 4.3 – Variação da energia livre de Helmholtz em função da distância de separação dos centros de massas de um dímero de nanopartículas do modelo 3..... 37
- FIGURA 4.4 – Efeito da temperatura sobre as propriedades termodinâmicas para um dímero de nanopartículas do modelo 3. A variação da energia livre é mostrada em (a) e a variação do termo entrópico ( $-TS$ ) é mostrado em (b)..... 38
- FIGURA 4.5 – Identificação dos vértices V1 e V2 nas nanopartículas estudadas (a) e a interação entre dois vértices do tipo V1 observada no perfil de energia livre *versus* distância (b e c)..... 40
- FIGURA 4.6 – Identificação das diferentes combinações de elementos geométricos na curva de energia livre *versus* distância para um dímero de nanopartículas do modelo 3. I é um mínimo que representa a combinação entre dois vértices, II é a interação entre duas arestas, III representa uma combinação entre aresta e faces, IV é interação entre duas faces (001), V é a interação entre uma face (001) e uma face (101) e VI representa diversas combinações entre faces..... 41
- FIGURA 4.7 – Energia total em função do tempo para os 100 primeiros picossegundos de uma simulação de Dinâmica Molecular (300 K) de um dímero de nanopartículas de anatase, partindo-se da estrutura de menor energia em  $r = 39,8 \text{ \AA}$ , a qual representa uma interação entre dois vértices..... 42
- FIGURA 4.8 – Representação das estruturas inicial (a) e final (b) de uma Dinâmica Molecular no *ensemble* NVT (300 K) de um dímero de nanopartículas de anatase, partindo-se da estrutura de menor energia em  $r = 39,8 \text{ \AA}$ , a qual representa uma interação entre dois vértices..... 42
- FIGURA 4.9 – Identificação das arestas A1 e A2 nas nanopartículas estudadas (a) e a interação entre A1 e A2 observada no perfil de energia livre *versus* distância..... 43
- FIGURA 4.10 – Representação das estruturas inicial (a) e final (b) de uma dinâmica molecular no *ensemble* NVT na temperatura de 300 K, partindo-se da

estrutura mais estável correspondente à interação entre duas arestas (mínimo referente a uma distância de 38,1 Å entre os centros de massas das partículas).43

FIGURA 4.11 – Interação aresta – face (001) encontrada na curva de energia livre *versus* distância ( $r = 36,2 \text{ \AA}$ , mínimo IV). ..... 44

FIGURA 4.12 – Interação face (001) – face (101) relativa ao mínimo em  $r = 35,2 \text{ \AA}$  da curva de energia livre *versus* distância..... 45

FIGURA 4.13 – Estrutura que representa o mínimo global da curva de energia livre *versus* distância de separação em diferentes perspectivas para um dímero de nanopartículas do modelo 3. Resultados similares foram encontrados para um dímero de nanopartículas do modelo 1. .... 45

FIGURA 4.14 – Identificação de distintas faces (101) nas nanopartículas estudadas. Os dois tipos de faces (001) foram rotuladas como sendo (101)A e (101)B..... 46

FIGURA 4.15 – Mapa de potencial eletrostático ao redor de uma nanopartícula genérica de  $\text{TiO}_2$  anatase com faces quadradas (a) e faces retangulares (b). O conjunto de pontos utilizado para calcular o potencial foi obtido a uma distância de um plano cristalino de cada uma das faces das nanopartículas. Regiões com coloração vermelha indicam potencial eletrostático mais negativo enquanto que regiões com coloração em azul representam um potencial eletrostático mais positivo. .... 48

FIGURA 4.16 – Superfície de energia livre de Helmholtz para a interação de uma face (001) (a), face (101)A e face (101)B ao redor da nanopartícula de referência (modelo 3). As esferas coloridas representam cada um dos pontos do grid na distância de contato. Esquema de cores indica regiões onde a energia livre de Helmholtz é mais favorável em vermelho escuro (hot spots) enquanto que azul escuro indica regiões onde a energia livre é menos favorável. .... 49

FIGURA 4.17 – Superfície de energia livre obtida por meio das cascas esféricas. Esquema de cores indica regiões onde a energia livre de Helmholtz é mais favorável em vermelho enquanto que azul indica regiões onde a energia livre é menos favorável. .... 51

FIGURA 4.18 – Átomos da face (001) escolhidos para formar o vetor que foi utilizado para calcular os ângulos de orientação (a). Exemplo de orientação em  $0^\circ$  (b) e orientação em  $90^\circ$ . .... 55

FIGURA 4.19 - Átomos das faces (101) escolhidos para formar o vetor que foi utilizado para calcular os ângulos de orientação (a). Exemplo de orientação em  $0^\circ$  (b) e orientação em  $180^\circ$  (c). .... 55

FIGURA 4.20 – Diferentes configurações para as interações das faces (001)-(001) nos modelos com faces (001) quadradas. Orientação em  $0^\circ$  sob dois pontos de vistas diferentes são apresentadas em (a) e (b). Orientação em  $90^\circ$  sob dois pontos de vistas diferentes são apresentados em (c) e (d). Átomos destacados em (c) revelam a estabilização extra na orientação de  $90^\circ$  devido à interação entre dois pares de arestas. .... 60

FIGURA 4.21 – Diferentes configurações para as interações das faces (001)-(001) nos modelos com faces (001) retangulares. Orientação em  $0^\circ$  sob dois pontos de vistas diferentes são apresentadas em (a) e (b). Orientação em  $90^\circ$  sob dois pontos de vistas diferentes são apresentados em (c) e (d). Átomos destacados em (c) revelam a estabilização extra na orientação de  $90^\circ$  devido às interações entre apenas um par de arestas..... 61

FIGURA 4.22 – Energia de interação entre duas faces (001) para o dímero de nanopartículas do modelo 3 em função do ângulo de orientação. .... 62

## RESUMO

ESTUDO COMPUTACIONAL DAS INTERAÇÕES ENTRE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE COALESCÊNCIA ORIENTADA. Estudos experimentais e teóricos têm mostrado que a agregação de nanopartículas (NPs) de  $\text{TiO}_2$  anatase ocorre com orientação cristalográfica preferencial pelo mecanismo de coalescência orientada (OA). O crescimento por esse processo tem se mostrado importante no controle da forma de vários materiais nanoestruturados, de modo que se pretende compreender os fundamentos que permeiam o referido fenômeno. Assim, foi proposta a construção de modelos realistas que descrevessem a interação entre nanopartículas de dióxido de titânio na fase anatase, a partir do ponto de vista termodinâmico. Cinco modelos de nanopartículas de tamanhos variados foram estudados, todos exibindo uma morfologia de uma bipirâmide truncada com oito faces (101) e duas faces (001), de acordo com a projeção de Wulff. As interações entre as NPs estudadas foram descritas por um campo de força clássico composto pelos potenciais de Coulomb e Buckingham. Embora os tamanhos dos modelos e a eficiência numérica permitissem uma simulação direta via Dinâmica Molecular ou Monte Carlo, resultados preliminares da superfície de energia potencial revelaram múltiplos mínimos separados por altas barreiras de ativação, conduzindo a dímeros de nanopartículas presos em mínimos locais com uma restrita amostragem do espaço de fase. Assim, uma abordagem alternativa foi empregada a fim de estudar uma detalhada e uniforme amostragem do espaço de fase disponível, correspondendo ao cálculo da função de partição do sistema. Esse procedimento permitiu investigar os perfis de energia livre envolvidos no processo de coalescência entre as NPs e localizar as combinações mais e menos favoráveis entre seus diferentes elementos geométricos (faces, arestas e vértices). Os resultados obtidos revelam que a combinação de duas faces (101) representa a interação mais favorável para um dímero de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$

anatase. Uma vez que experimentalmente o processo de *oriented attachment* ocorre com maior frequência na face (001) para nanopartículas com morfologia de uma bipirâmide truncada, esses resultados sugerem que as nanopartículas estão cineticamente presas em mínimos locais separados por altas barreiras de ativação, já que o sistema tem uma tendência termodinâmica de agregar entre duas faces (101). Foi também observado que os efeitos de bordas devido aos vértices e arestas são importantes no processo de agregação das nanopartículas, influenciando na estabilidade relativa das conformações possíveis para a agregação. Além disso, o processo é inteiramente dominado pela energia de interação, já que a entropia não tem um papel importante na coalescência das partículas estudadas.

## ABSTRACT

COMPUTATIONAL STUDY OF THE INTERACTIONS BETWEEN TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES INVOLVED IN THE ORIENTED ATTACHMENT PROCESS. Experimental and theoretical studies have shown that the aggregation of  $\text{TiO}_2$  anatase nanoparticles (NPs) occurs with preferential crystallographic orientation by the so-called oriented attachment mechanism (OA). The growth by this process has shown to be important to control the shape of several nanostructured materials, so that one intends to understand the fundamentals of that phenomenon. This way, it has been proposed the construction of realistic models describing the interaction between anatase NPs from a thermodynamic point of view. Five models have been studied, all of them exhibiting a bipyramid truncated morphology with eight (101) facets and two (001) facets, according to Wulff projection. The interactions between the NPs studied have been described by a classical force field comprising Coulomb and Buckingham potentials. Although the size of the models and the numerical efficiency allowed a direct simulation with either Molecular Dynamics or Monte Carlo, preliminary investigations of the potential energy surface revealed multiple minima separated by high barriers of energy, leading to trapped NPs in local minima with a restricted sampling of the available phase space. Thus, an alternative approach has been employed in order to study a thorough and uniform sampling of the space phase, which amounts to the calculation of the partition function of the system. With this procedure it was possible to investigate the profile of energy involved in the process of oriented attachment between the NPs and localize the most and least favorable combinations among their different geometric elements (facets, edges and corners). The obtained results reveal that the combination of two (101) facets represents the most favorable interaction for a dimer of  $\text{TiO}_2$  anatase NPs. Since experimentally the oriented attachment occurs more commonly on (001) facets than on (101) facets for Wulff-shaped anatase NPs, these results suggest that the NPs are kinetically

trapped on local minima separated by high activation energy, since there is a thermodynamic tendency to achieve the global minimum, which corresponds to an interaction between two (101) facets. It has been also observed that border effects due to edges and corners are important for the process of aggregation of nanoparticles, influencing the relative stability of the possible configurations for the system. Furthermore, the process is dominated by interaction energy, since the entropy does not play an important role in the process of coalescence of the studied particles.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	xii
ABSTRACT .....	xiv
1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.1 – Dióxido de titânio.....	4
1.2 – Coalescência orientada ( <i>oriented attachment</i> ).....	12
2 – OBJETIVOS.....	19
2.1 – Objetivo geral.....	19
2.2 – Objetivos específicos .....	19
3 – METODOLOGIA .....	20
3.1 – Descrição do potencial de interação.....	20
3.2 – Descrição dos modelos estudados .....	21
3.3 – Cálculo das propriedades termodinâmicas.....	24
3.4 – Otimização de geometria.....	28
3.5 – Potencial eletrostático .....	29
3.6 – Dinâmica molecular .....	30
3.6.1 – Algoritmo Leap-Frog .....	31
3.6.2 – Temperatura e energia cinética .....	32
3.6.3 – Simulações .....	33
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 – Propriedades termodinâmicas e estruturais.....	34
4.1.1 – Perfis de energia livre.....	34
4.1.2 – Combinações entre os diferentes elementos geométricos.....	39
4.2 – Diferenças energéticas e estruturais.....	46
4.2.1 – Identificação de dois tipos de face (101) .....	46
4.2.2 – Diferenças de energia livre.....	48
4.3 – Orientação relativa .....	54
4.4 – Energia de interação em função do ângulo de orientação.....	61
5 – CONCLUSÕES.....	64



REFERÊNCIAS ..... 66

## 1 – INTRODUÇÃO

A investigação das propriedades de nanomateriais tem sido alvo de intensas pesquisas nas últimas décadas. A vasta gama de aplicações desses materiais em dimensões tão reduzidas tem atraído a atenção de químicos, físicos, engenheiros e outros pesquisadores para a investigação de como a forma, tamanho e composição alteram as propriedades de acordo com a aplicação desejada. Partículas em escala nanométrica se diferem de cristais macroscópicos por possuírem elevada área superficial quando comparadas ao seu volume, apresentando, portanto, uma grande quantidade de átomos que apresentam baixa coordenação, o que implica alta energia superficial.

Alterações nas propriedades de materiais em função do tamanho das partículas têm sido observadas há muito tempo. Em 1857, Faraday já havia observado que alterando o tamanho de partículas de ouro coloidal a cor também afetada (FARADAY, 1857). O ponto de fusão é outra propriedade bastante afetada pela redução do tamanho das partículas. GOLDENSTEIN et al. (1992) observaram uma queda bastante acentuada na temperatura de fusão de nanopartículas de seleneto de cádmio (CdSe) quando o tamanho de nanopartículas era reduzido. As menores NPs fundiam a cerca de 600 K enquanto que a temperatura de fusão de partículas macroscópicas é aproximadamente 1678 K, como pode ser visto na FIGURA 1.1. Resultados semelhantes já haviam sido observados para nanopartículas de ouro, chumbo e índio (BUFFAT e BOREL, 1976; COOMBES, 1972). Essa tendência pode ser explicada observando que líquidos apresentam uma energia de superfície menor que a sólidos, devido à maior mobilidade das partículas que constituem o sistema. Dessa forma, o ponto de fusão tende a ser menor para partículas menores numa tentativa de se reduzir a energia superficial. Estudos têm mostrado também que a diminuição do tamanho de nanopartículas de materiais tais como Pt, Rh e Pd afeta a atividade catalítica. ISAIKAN et al. (2013) mostraram que nanopartículas de platina suportadas por carbono apresentavam

alta atividade catalítica em relação à oxidação de etileno e que a reação era fortemente dependente do tamanho. As menores NPs mostraram maiores atividades catalíticas mesmo a baixas temperaturas enquanto que para as NPs maiores, altas temperaturas eram requeridas para iniciar o processo de oxidação do etileno.

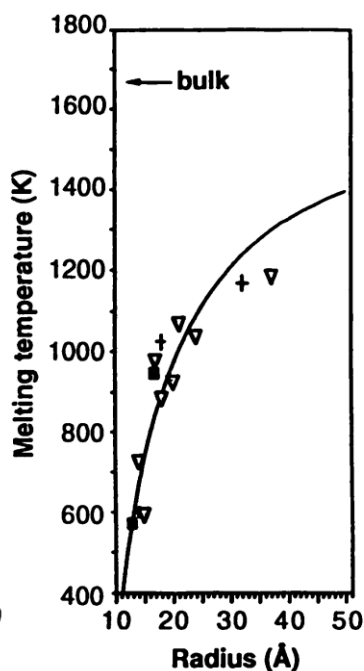


FIGURA 1.1 – Variação da temperatura de fusão de nanopartículas de CdSe em função do tamanho de partícula. Fonte: GOLDENSTEIN et al. (1992).

Além do tamanho, as diferentes morfologias possíveis para uma dada nanopartícula também afetam suas propriedades. NARAYANAN e EL-SAYED (2004) estudaram o processo de transferência de elétrons entre íons hexacianoferrato (III) e tiosulfato catalisada por nanopartículas de platina e analisaram a influência da forma na energia de ativação do processo. As menores energias de ativação foram observadas para as nanopartículas tetraédricas (14,0 kJ/mol) em comparação às nanopartículas esféricas (22,6 kJ/mol) e cúbicas (26,4 kJ/mol). As diferenças existentes entre as formas estudadas podem ser relacionadas às faces cristalográficas expostas em cada caso, já que a composição química diferente pode favorecer mais ou menos as

reações químicas envolvidas. Além disso, a presença de arestas e vértices nas nanopartículas tetraédricas dá uma maior reatividade à estrutura devido aos átomos de baixa coordenação nesses elementos geométricos. Embora a presença desses elementos geométricos nas nanopartículas cúbicas pudesse levar a uma menor energia de ativação comparativamente às NPs esféricas, o oposto foi verificado. Nesse caso, a inversão do comportamento pode ser justificada levando-se em consideração que o efeito de tamanho foi decisivo: o tamanho médio das NPs esféricas foi de 4,9 nm contra 7,1 nm das cúbicas. Contudo, a comparação com as partículas tetraédricas, cujo tamanho médio foi de 4,8 nm, revela que a atividade catalítica é fortemente dependente da morfologia.

Simulações computacionais de nanopartículas têm sido reportadas na literatura. Campos de força clássicos não reativos são frequentemente utilizados quando efeitos de solvatação explícita são requeridos (FICHTHORN e QIN, 2003; FICHTHORN e QIN, 2006; FICHTHORN e QIN, 2008). SOBRINHO (2012) realizou um estudo teórico sobre a interação de nanopartículas de  $ZrO_2$  utilizando um modelo *coarse grained* (simulação por dinâmica molecular), onde o potencial de interação tanto das nanopartículas quanto do solvente foram variados. Foi então observado que a formação de *nanorods* era favorecida para nanopartículas atrativas enquanto que a diminuição do potencial de interação não levou à formação de agregados com essa forma. FICHTHORN e QIN (2006) efetuaram simulações por dinâmica molecular clássica para a interação entre nanopartículas imersas em um líquido de esferas de Lennard-Jones e observam que as forças de solvatação eram fortemente dependentes do tamanho e da forma das partículas. KOPARDE e CUMMINGS (2005) estudaram a sinterização de nanopartículas de dióxido de titânio utilizando simulações de dinâmica molecular. Simulações em várias temperaturas iniciais e orientações indicaram que o processo de sinterização é fortemente afetado pela temperatura e pela orientação inicial das nanopartículas.

## 1.1 – Dióxido de titânio

Entre as estruturas estáveis e metaestáveis do dióxido de titânio, são reportadas na literatura onze diferentes fases, sendo a bruquita, anatase e rutilo as mais abundantes encontradas na natureza (SWAMY et al., 2001); esta última, apresentando-se como a mais estável em escala macroscópica (LAZZERI et al., 2001; VITTADINI et al., 2007). Entretanto, ZHANG e BANFIELD (1998) analisaram dados experimentais e termodinâmicos e observaram que quando o tamanho das nanopartículas é reduzido a alguns nanômetros, a estabilidade da anatase é maior que a do rutilo, indicando que efeitos de superfície são muito importantes em escala nanométrica. Tal resultado explica o fato de que a síntese de nanopartículas de dióxido de titânio a baixas temperaturas tem preferência pela fase anatase. ZHOU e FICHTHORN (2012) utilizaram de simulação por dinâmica molecular para investigar a transformação de anatase em rutilo em nanocristais de  $\text{TiO}_2$  com o uso do campo de força de Matsui–Akaogi (MATSUI e AKAOGI, 1991). A análise termodinâmica indicou que os átomos das bordas e dos vértices influenciam significativamente o tamanho crítico em que nanocristais rutilo tornam-se energeticamente mais estáveis em relação aos cristais de anatase.

A fase anatase tem uma particular importância devido às suas propriedades catalíticas e fotocatalíticas, além de ser bastante utilizada em sensores de gás e em células solares, o que justifica as intensas pesquisas sobre esse material (HADJIIVANOV e KLISSURSKI, 1996; LINSEBIGLER et al., 1995; VITTADINI et al., 2007). A célula unitária da anatase é tetragonal com parâmetros de rede  $a = b = 3,7842 \text{ \AA}$  e  $c = 9,5146 \text{ \AA}$  e grupo espacial  $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$  (DIEBOLD, 2003). A estrutura apresenta octaedros distorcidos com ângulos internos bem diferentes dos valores ideais, como pode ser visto na figura 1.2.

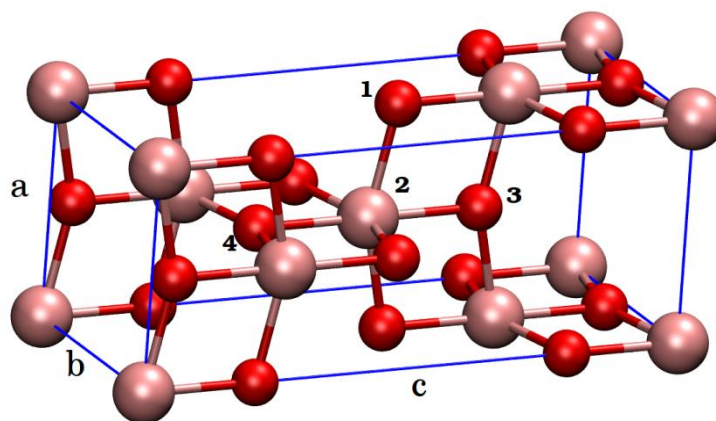


FIGURA 1.2 – Célula unitária da anatase. Apresenta estrutura tetragonal com parâmetros de rede  $a = b = 3,7842 \text{ \AA}$  e  $c = 9,5146 \text{ \AA}$ . Os octaedros que formam a estrutura apresentam-se distorcidos com um desvio significativo dos ângulos internos em relação ao valor ideal de  $90^\circ$ . O ângulo formado pelos átomos 1, 2 e 3 é de  $78,1^\circ$  enquanto que o ângulo entre os átomos 1, 2 e 4 é de  $101,9^\circ$ . O comprimento de ligação entre os átomos 1 e 2 é de  $1,93 \text{ \AA}$  ao mesmo tempo em que o comprimento de ligação entre os átomos 2 e 3 é um pouco maior:  $1,98 \text{ \AA}$ .

Em condições de equilíbrio, a forma assumida por um cristal é aquela que minimiza a energia livre de superfície para um determinado volume fixo (BARMPARIS et al., 2015). Estudos mostram que o  $\text{TiO}_2$  (anatase) nucleia como cristais bipiramidais truncados com oito faces (101) e duas faces (001), de acordo com a construção de Wulff, representado na figura 1.3 (VITTADINI et al., 2007). No modelo de Wulff, a razão entre a energia de superfície de uma determinada face e a distância dessa face ao centro do cristal é igual a uma constante, de acordo com a equação 1.1.

$$\frac{\gamma_{hkl}}{d_{hkl}} = c, \forall h, k, l \quad \text{Eq. 1.1}$$

onde  $\gamma_{hkl}$  é o valor da energia de superfície,  $c$  é uma constante,  $d_{hkl}$  é a distância entre a origem do cristal e a face correspondente aos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ .

A energia de superfície ( $\gamma$ ) pode ser calculada pela equação 1.2 (YING et al. 2013):

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left( E^{\text{slab}} - \frac{N_{\text{slab}}}{N_{\text{bulk}}} E^{\text{bulk}} \right) \quad \text{Eq. 1.2}$$

onde  $E^{\text{bulk}}$  é a energia do bulk,  $E^{\text{slab}}$  é a energia total do slab,  $A$  é a área do slab,  $N_{\text{slab}}$  é o número de unidades de  $\text{TiO}_2$  no slab e  $N_{\text{bulk}}$  é o número de unidades de  $\text{TiO}_2$  no bulk.

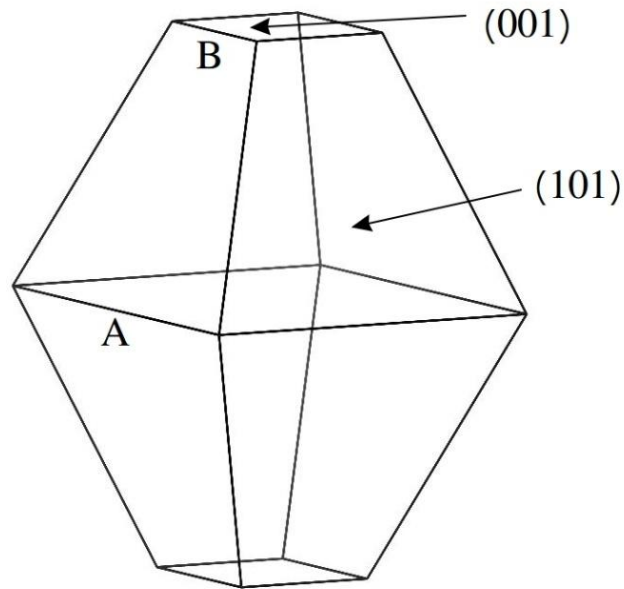


FIGURA 1.3 – Representação da estrutura de um cristal de  $\text{TiO}_2$  anatase na forma de uma pirâmide truncada a partir da construção de Wulff. B é o comprimento da base menor e A é o comprimento da base maior da bipirâmide. B/A representa o grau de truncamento da nanopartícula.

A partir das relações geométricas existentes no cristal, pode-se estabelecer uma relação entre o grau de truncamento da nanopartícula, definido com sendo a razão entre o lado da base menor (B) e o lado da base maior da bipirâmide (A), e a porcentagem da superfície exposta pelos dois tipos de faces. Considerando o sólido ideal que representa a bipirâmide truncada, a área de cada uma das faces (001) é dada por  $B^2$  enquanto que a área de cada face (101) é  $\frac{(A+B)}{2 \cos(\varphi)} * \frac{(A-B)}{2}$ , onde  $\varphi$  é o ângulo entre os planos (001) e (101), que corresponde a aproximadamente  $68,3^\circ$ . Assim, a fração percentual da área da face (001) no cristal em relação à área total da nanopartícula pode ser encontrada pelas equações 1.3 – 1.5.

$$\%A_{(001)} = 100 * \frac{A_{(001)}}{A_{(001)}+A_{(101)}} \quad \text{Eq. 1.3}$$

$$\%A_{(001)} = 100 * \frac{2B^2}{2B^2 + 8 * \frac{(A+B)}{2 \cos(\varphi)} * \frac{(A-B)}{2}} = 100 * \frac{\cos(\varphi)}{\cos(\varphi) + (\frac{A}{B})^2 - 1} \quad \text{Eq. 1.4}$$

$$\%A_{(001)} = 100 * \frac{\cos(\varphi)}{\cos(\varphi) + (\frac{1}{G_{tr}})^2 - 1} \quad \text{Eq. 1.5}$$

onde  $A_{(001)}$  é a área das faces (001),  $A_{(101)}$  corresponde as áreas das faces (101) e  $G_{tr}$  representa  $B/A$ , o grau de truncamento da partícula. O gráfico da figura 1.4 mostra a variação da fração percentual da área da face (001) em função do grau de truncamento. Valores típicos de graus de truncamentos de 0,2 – 0,4 equivalem a uma exposição de apenas 1,5 % - 6,5 % de face (001).

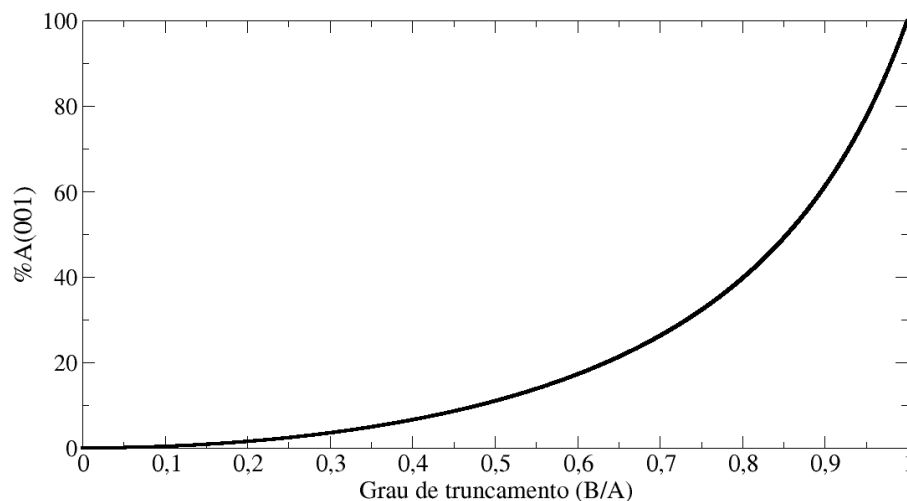


FIGURA 1.4 – Variação da porcentagem da área da face (001) em função do grau de truncamento da partícula (B/A).

Essa exposição minoritária da face (001) frente à face (101) pode ser justificada analisando-se os respectivos valores de energia de superfície. Utilizando cálculos DFT, LAZZERI et al. (2001) encontraram uma maior energia superficial para a face (001) em relação à face (101), o que justifica uma presença minoritária de (001) nos cristais de anatase, como pode ser visto na tabela 1.1. Isso se deve ao fato de que em ambas as superfícies, átomos de titânio estão pentacoordenados e átomos de oxigênio bicoordenados enquanto que apenas na face (101) existem átomos de titânio com a coordenação completa (VITTADINI et al., 2007). Uma representação esquemática contendo os átomos



de oxigênio e titânio de diversas coordenações pode ser encontrada na figura 1.5.

TABELA 1.1 – Energias de superfície  $\gamma$  calculadas com dois diferentes funcionais: PBE e LDA. Fonte: LAZZERI et al. (2001).

Face	$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> ) – PBE	$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> ) – LDA
(101)	0,49	0,84
(001)	0,98	1,38

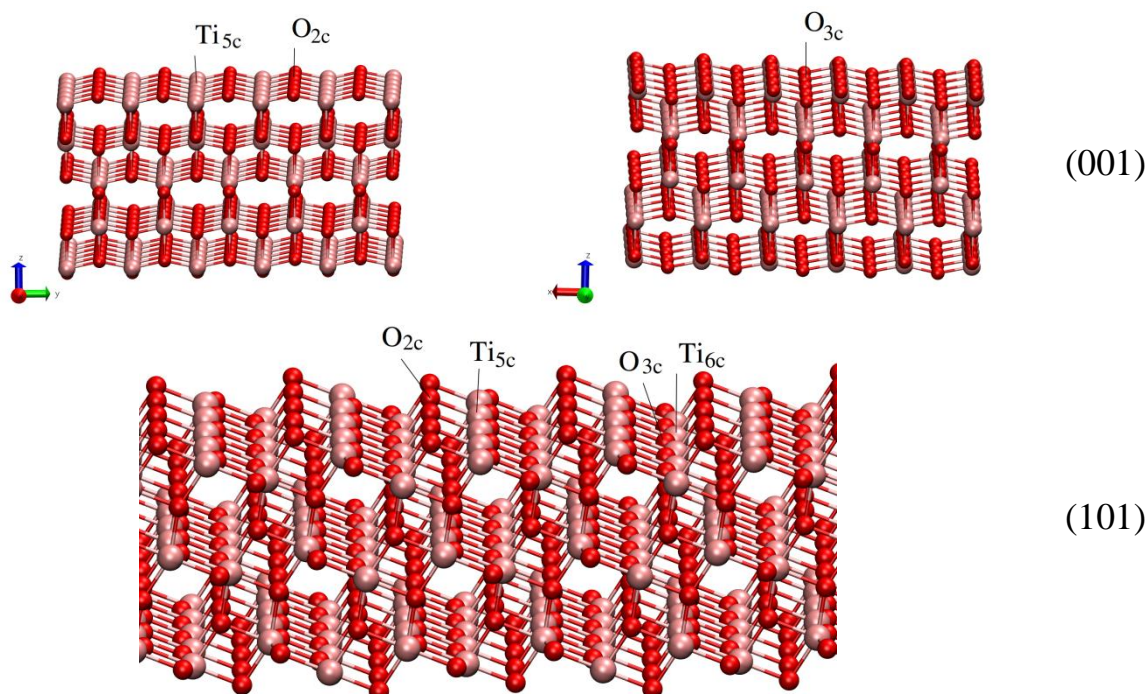


FIGURA 1.5 – Diferença de coordenação entre átomos das faces (001) e (101).

Tem sido demonstrado que o tamanho de partícula, fase e morfologia são inteiramente influenciados pelo ambiente químico durante o processo de síntese de nanomateriais (BARNARD e CURTISS, 2005). As diferenças entre as nanopartículas de anatase com superfícies oxigenadas ou hidrogenadas conduzem a diferenças significativas de graus de truncamento (figura 1.6), especialmente para as nanopartículas menores por causa do elevado número relativo de átomos de baixa coordenação na superfície. Embora em

superfícies limpas e hidrogenadas as faces (101) sejam as mais estáveis da anatase, em superfícies oxigenadas as faces (100) apresentam-se mais estáveis para nanopartículas de anatase.

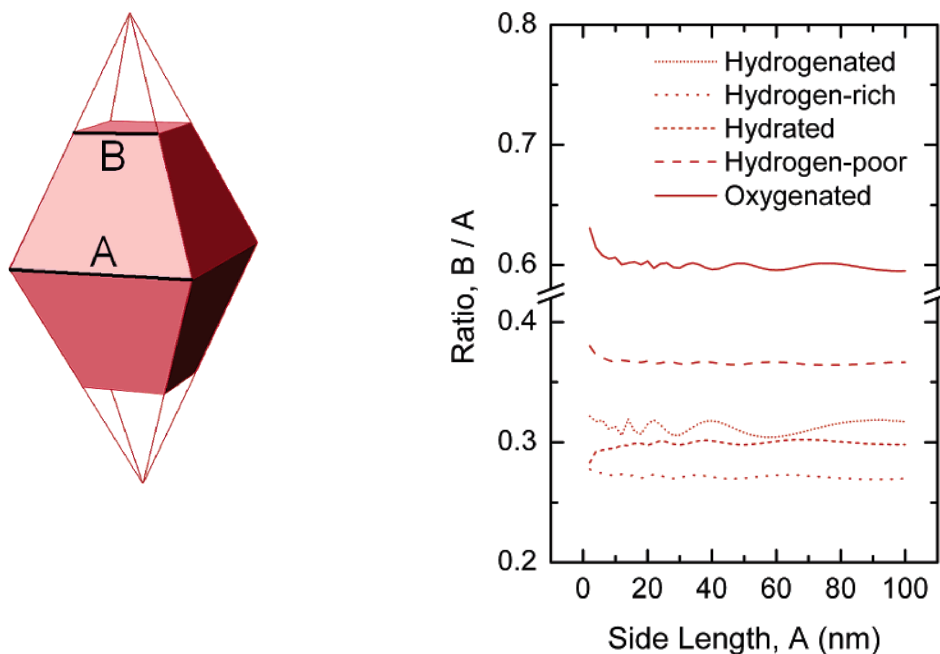


FIGURA 1.6 – Variação do grau de truncamento em função do comprimento da base maior da bipirâmide e da superfície química da nanopartícula. Fonte: BARNARD e CURTISS (2005).

Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  anatase com alta exposição da face (001) também têm sido reportadas na literatura. YANG et al. (2008) sintetizaram nanopartículas em soluções aquosas contendo íons fluoreto e obtiveram um grau de truncamento de até 0,84, indicando que a face (001) representa cerca de 47 % da área da superfície da nanopartícula. Para efeitos de comparação, a maior parte dos cristais de anatase é dominada pela face (101), correspondendo a mais de 94% da área total, implicando que as faces (001) correspondem a menos de 6%, de acordo com a projeção de Wulff para NPs com superfícies limpas. A síntese das NPs com alta exposição de faces (001) pode ser explicada pela estabilidade da face pela presença de íons fluoreto. As energias de ligação  $\text{Ti} - \text{F}$  são, aproximadamente, 569 kJ/mol, o que resulta em alta estabilização da face (001), a qual possui maior número de átomos de titânio com coordenação incompleta,

comparativamente à face (101). YANG et al. (2008) também investigaram a influência da adsorção de átomos não-metálicos nas faces (001) e (101) da anatase sob o grau de truncamento da nanopartícula através de cálculos quânticos. A figura 1.7 ilustra as posições dos átomos adsorvidos nas faces estudadas e a variação da energia de superfície, grau de truncamento da nanopartícula e razão entre área da face (001) e a área total da bipirâmide em função dos átomos adsorvidos (H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br e I). Resultados da figura 1.7 (f) indicam que as faces terminadas em F apresentam o maior valor para o grau de truncamento da bipirâmide e, conseqüentemente, a maior relação entre as áreas das faces (001) e a área total da NP. Assim, uma NP de anatase com alta grau de truncamento é possível estabilizando-se os átomos de Ti de baixa coordenação com F, mais presentes nas faces (001) do que nas faces (101).

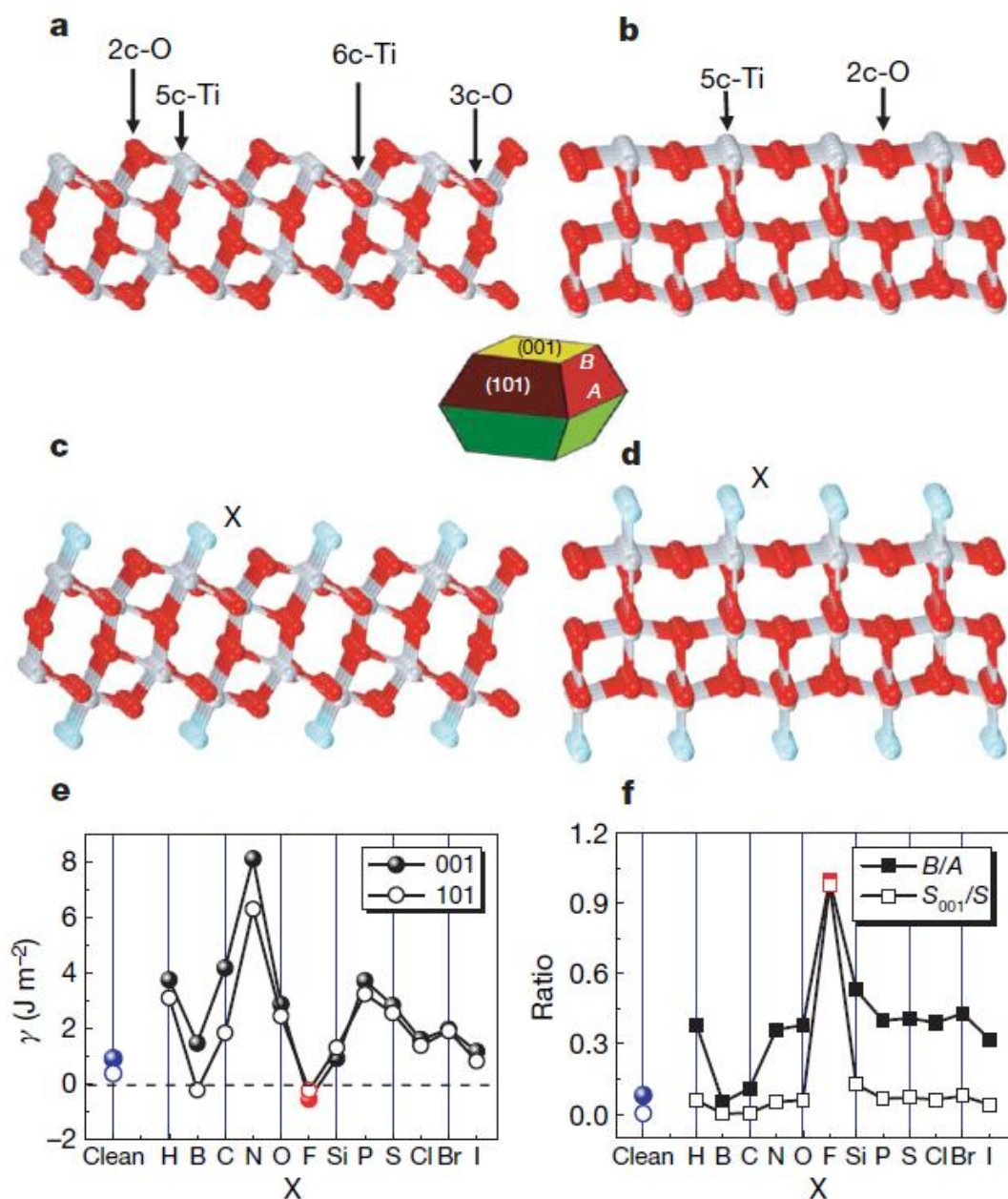


FIGURA 1.7 – (a) e (b) mostram os átomos presentes nas faces (101) e (001), respectivamente. Em (c) e (d) são mostradas as posições onde os átomos não-metálicos foram inseridos nas faces. (e) representa a variação da energia de superfície para cada um dos átomos inseridos nas faces. (f) apresenta o grau de truncamento e a razão entre a área da face (001) em relação à área total da nanopartícula para cada um dos átomos inseridos. Fonte: YANG et al. (2008).

## 1.2 – Coalescência orientada (*oriented attachment*)

A agregação de nanopartículas pode ocorrer aleatoriamente, produzindo estruturas irregulares ou tipo fractal ou através do mecanismo de coalescência orientada (*oriented attachment* – OA), caracterizado pelo alinhamento cristalográfico e coalescência das partículas vizinhas, sendo influenciada pelo ambiente químico de síntese e das características da superfície do material (ALIMOHAMMADI e FICHTORN, 2009; DALMASCHIO, 2012). Extensivas pesquisas têm sido feitas com o objetivo de desvendar o mecanismo por trás desse fenômeno (LV et al., 2014; YANG et al., 2011; DINH et al., 2009; PENN e BANFIELD, 1998; PENN e BANFIELD, 1999). LV et al. (2014) reportam diversos trabalhos publicados entre os anos de 2010 e 2013 acerca de nanoestruturas formadas a partir do mecanismo de coalescência orientada. Além de apresentar diversas morfologias e diversos tamanhos, tais nanocristais são de diversos tipos: nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, sulfetos, etc. De acordo com LV et al. (2014) o mecanismo de coalescência orientada pode ser explicado por interações não-covalentes como interações de van der Waals e interações coulômbicas (incluindo interações dipolares). ZHANG e BANFIELD (2014) estudaram as componentes de energia envolvidas no processo de coalescência orientada para a formação de cristais de SiO<sub>2</sub>, ZnS e ZnO e observaram que no vácuo ou numa solução concentrada de nanopartículas, as forças eletrostáticas são intensas e conduzem o processo.

De acordo com LEE et al. (2005) o processo de *oriented attachment* entre nanopartículas em um sistema disperso ocorre se as colisões entre elas forem efetivas. Assim, a direção de crescimento é determinada estatisticamente. Por outro lado, em um sistema aglomerado, onde a concentração de partículas é alta, o crescimento por *oriented attachment* ocorre pela rotação das partículas próximas devido a um torque resultante do desalinhamento dos planos cristalográficos. Além disso, o processo também pode acontecer de modo seletivo, pela presença de íons no ambiente reacional. As diferentes condições

que levam ao *oriented attachment* estão esquematizadas na figura 1.8. Além de controlar a morfologia das partículas, a presença de ligantes no meio também pode ser um fator importante na seletividade de uma determinada face para o processo de *oriented attachment* devido ao impedimento estérico. Desta maneira, a inclusão de substâncias que se ligam preferencialmente em uma determinada face, estabilizando-a, é uma eficiente maneira de se obter de estruturas anisotrópicas (LEE et al., 2005). Por exemplo, estudando o crescimento por *oriented attachment* em nanopartículas de seleneto de chumbo (PbSe), CHO et al. (2005) observaram que dependendo das moléculas de surfactantes presentes no ambiente de síntese, a coalescência poderia ocorrer nas faces (100), (110) ou (111).

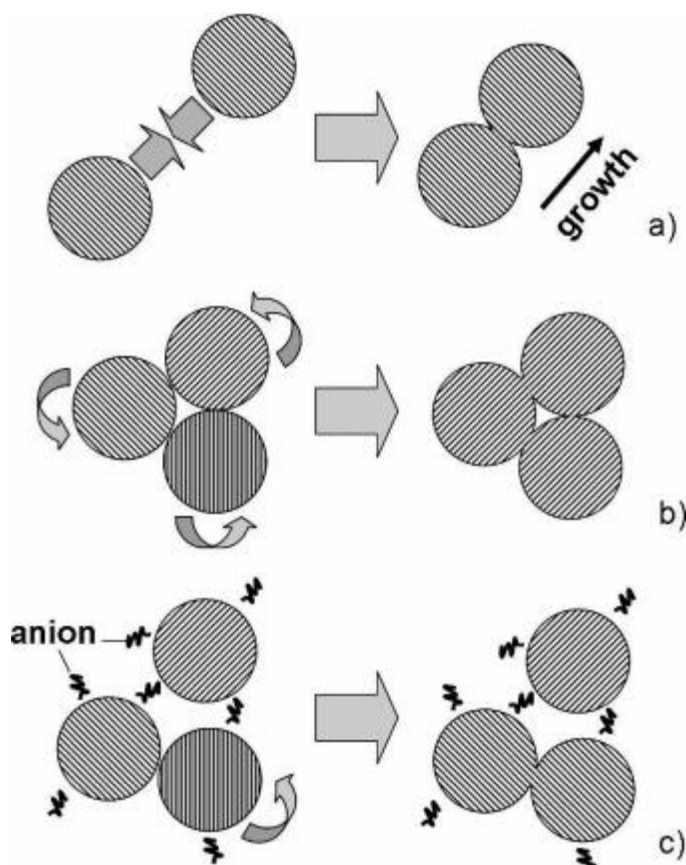


FIGURA 1.8 – *Oriented attachment* em diferentes condições. Representação de um sistema disperso (a), de um sistema aglomerado (b) e um sistema aglomerado contendo ânions que agem com agentes estéricos (c). Fonte: LEE et al. (2005).

Em condições hidrotérmicas (100 – 250 °C, 14 – 40 bar), PENN e BANFIELD (1999) observaram o crescimento de estruturas por *oriented attachment* ao estudar o crescimento de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase, como pode ser visto na figura 1.9. Foi verificado que nas nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase o processo de *oriented attachment* ocorre comumente na face (112), ocasionalmente na face (001) e raramente na face (101).

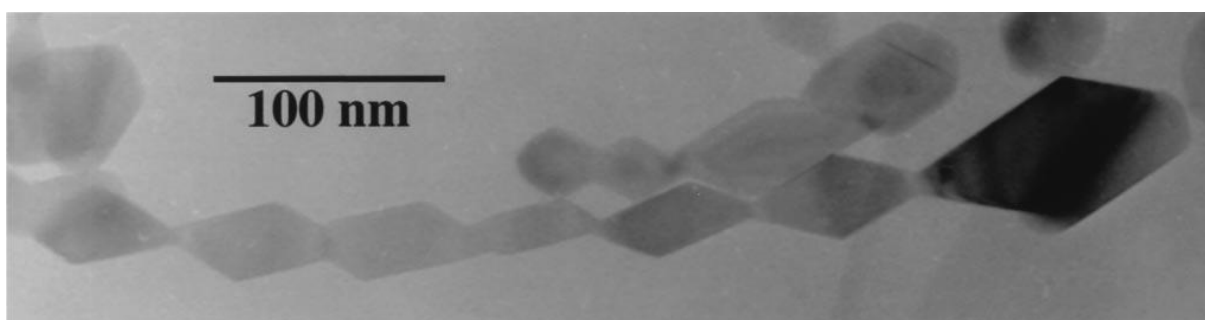


FIGURA 1.9 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para um cristal de anatase crescido por *oriented attachment* (OA) em uma solução 0,001 mol/L de HCl. Fonte: PENN e BANFIELD (1999).

CHEN et al. (2011) estudaram a síntese e o crescimento de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em três temperaturas diferentes. Em 150 °C as partículas obtidas possuíam uma morfologia de quase bipirâmides truncadas com um tamanho médio de 10 nm. Em 200 °C o produto obtido consistia em nanopartículas não muito uniformes com tamanho médio de 18 nm. Já em 300 °C observou-se a formação de algumas estruturas tipo bastão pelo processo de *oriented attachment* para nanopartículas com morfologia de uma bipirâmide truncada, como pode ser observado na figura 1.10. As imagens de microscopia de transmissão de alta resolução mostram que as partículas primárias fundiram-se através das faces (001).

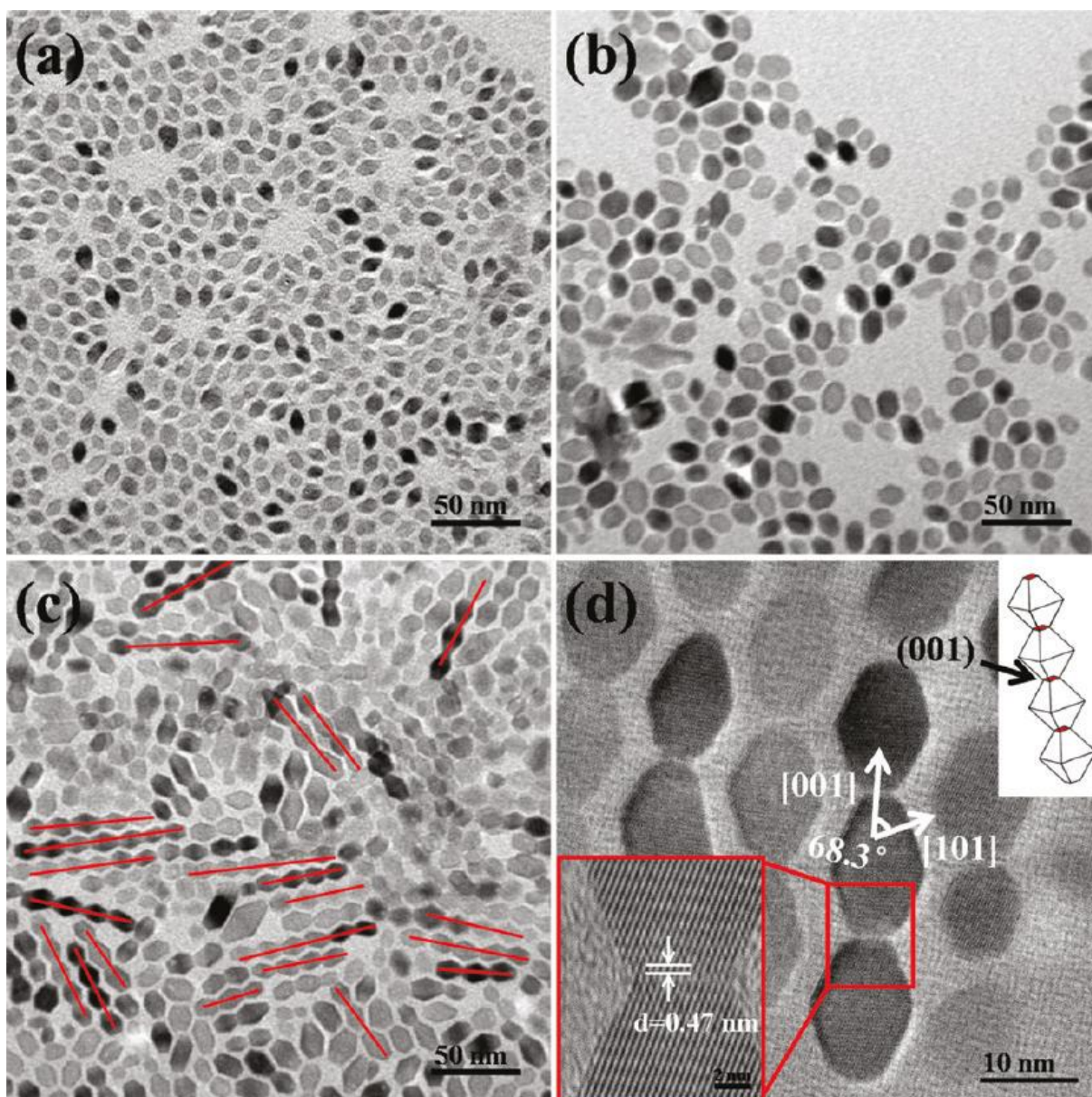


FIGURA 1.10 – (a–c) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das nanopartículas de anatase sintetizadas em diferentes temperaturas: (a) 150 °C, (b) 200 °C e (c) 300 °C. (d) Imagem de microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM) de uma das estruturas do tipo nanobastão obtida em (c). Fonte: CHEN et al. (2011).

ALIMOHAMMADI e FICHTHORN (2009) estudaram a agregação de nanocristais de dióxido de titânio (fase anatase) no vácuo por simulação de Dinâmica Molecular e observaram que a agregação também ocorre com orientação preferencial nos casos estudados. Nanocristais de carga total nula com variações da estrutura bipirâmide truncada foram estudadas, sendo duas no formato obtido pela construção de Wulff (simétricos), os quais apresentam



momento de dipolo resultante igual a zero e três assimétricos, apresentando momento de dipolo diferente de zero (35 D, 75 D e 250 D), totalizando cinco nanopartículas diferentes (figura 1.11).

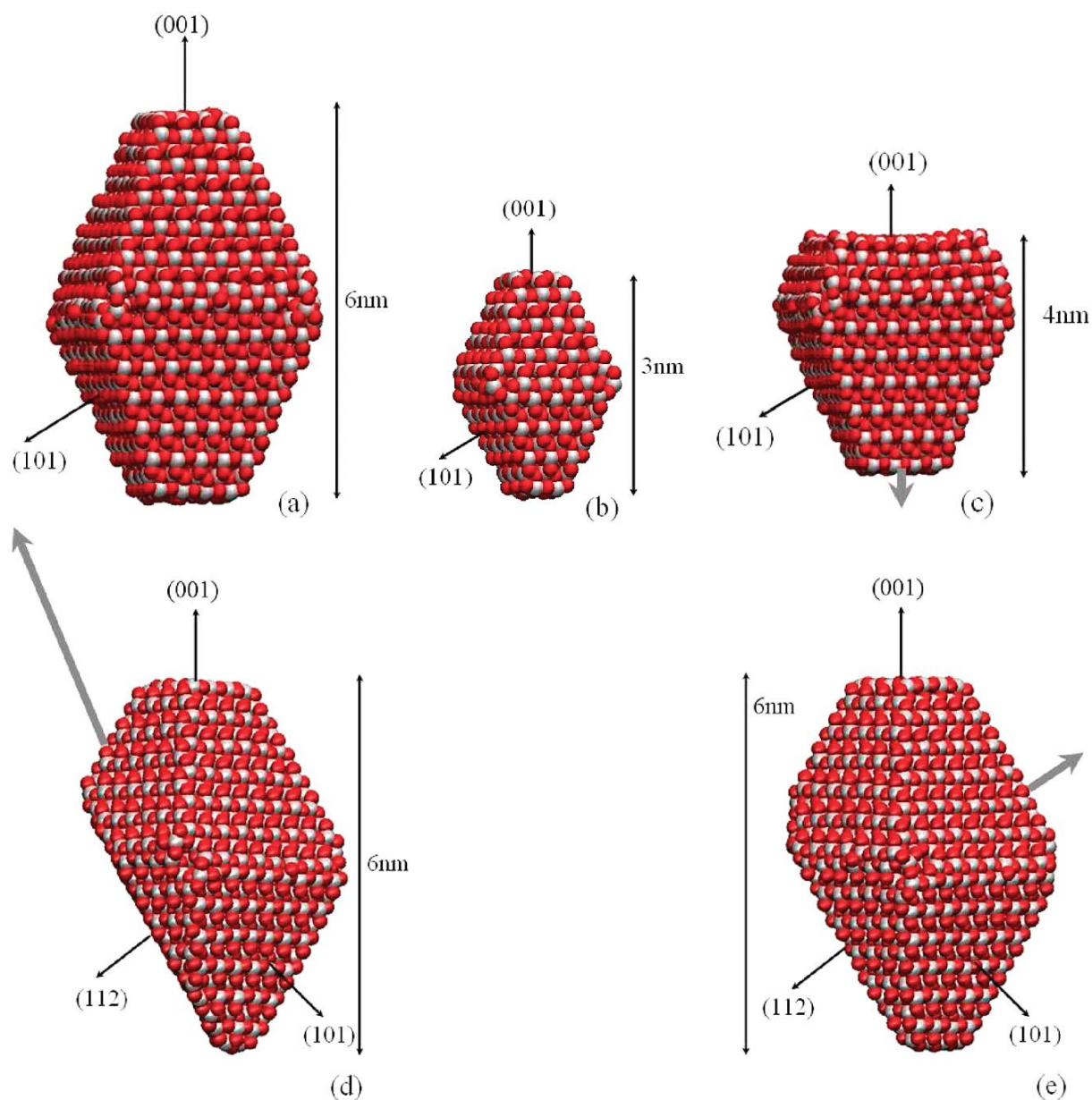


FIGURA 1.11 – Modelos utilizados por ALIMOHAMMADI e FICHTHORN (2009) para estudar agregação de nanopartículas de anatase no vácuo. (a) e (b) correspondem às estruturas com bipirâmides truncadas, de acordo com a projeção de Wulff. (c) é um modelo obtido a partir de uma bipirâmide truncada, mas com um grau de truncamento maior em uma direção do que na outra. (d) e (e) são estruturas que expõe também uma face (112). Setas em (c), (d) e (e) representam a magnitude relativa dos momentos de dipolos.

A interação entre os átomos foi descrita através da lei de Coulomb para as cargas e pelo potencial de Buckingham para as interações de dispersão

com o campo de força de Matsui-Akaogi (MATSUI e AKAOGI, 1991). Os resultados mostraram que embora alguns dos cristais estudados apresentassem momento de dipolo considerável, as interações dipolo-dipolo não direcionavam a agregação das partículas, implicando que momentos de multipolos de mais alta ordem é que direcionam o alinhamento preferencial dos cristais, o qual deve ser a força-motriz no processo de coalescência orientada durante o processo de cristalização das nanopartículas. As simulações indicaram que as forças eletrostáticas entre os átomos de baixa coordenação (átomos das bordas) têm papel fundamental no processo de OA, já que as forças de dispersão são negligenciáveis quando comparadas às eletrostáticas, o que está de acordo com o trabalho de ZHANG e BANFIELD (2012) que observaram que as interações coulômbicas são mais importantes que as interações de van der Waals para o controle do processo de coalescência orientada de cristais iônicos. As análises das trajetórias de simulação mostraram que para quase todas as simulações o processo de agregação começa quando uma face (001) de uma partícula entra em contato com a aresta compartilhada por duas faces (101), resultando em uma interação entre as faces (001) e (101), como mostra a figura 1.12.

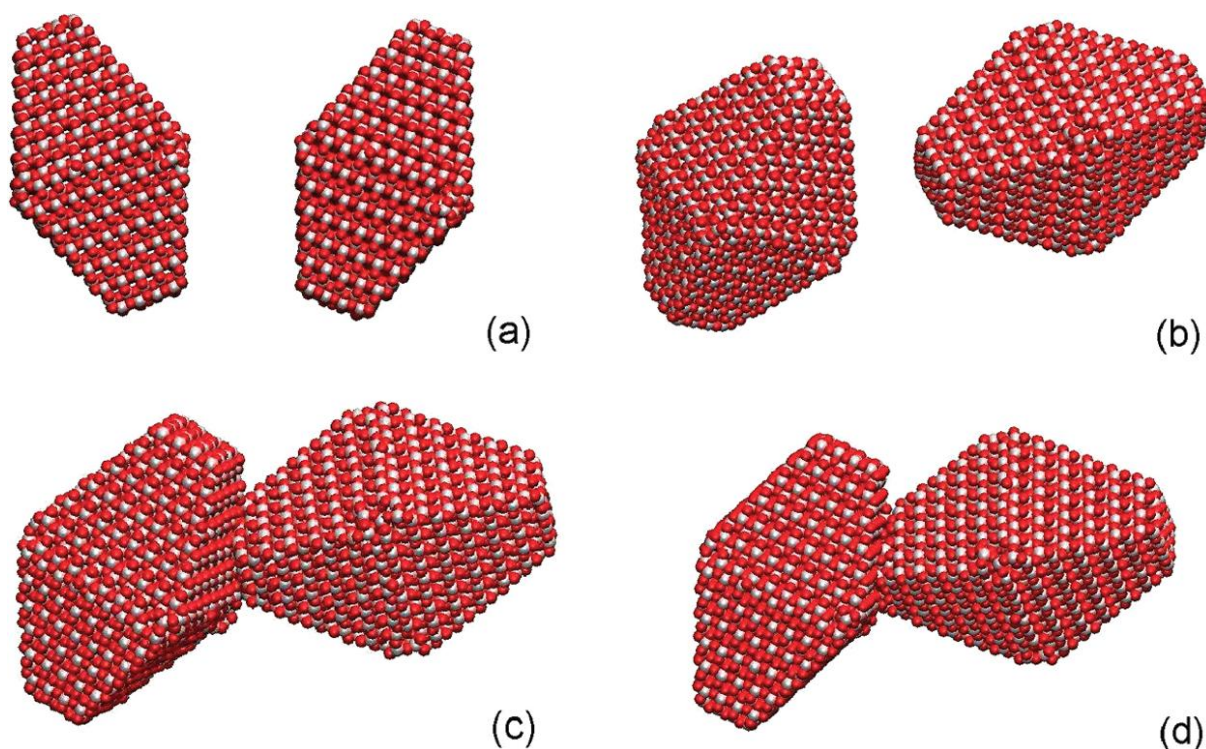


FIGURA 1.12 – Estruturas de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase extraídas de uma simulação de dinâmica molecular clássica a 573 K para o modelo com morfologia de acordo com projeção de Wulff. Início da simulação em (a), após 100 ps em (b), após 160 ps em (c) e após 1 ns em (d). Fonte: ALIMOHAMMADI e FICHTHORN (2009).

RAJU et al. (2014) realizaram simulações de dinâmica molecular utilizando um campo de força reativo desenvolvido para estudar a agregação de nanocristais de dióxido de titânio (anatase) no vácuo e na presença de água. Foi observado que no vácuo, os nanocristais alinham-se ao longo da direção de aproximação, resultando em um material policristalino. Já na presença de água, os nanocristais reorientaram-se através do mecanismo de coalescência orientada para formar um único cristal ou *twins*.

## 2 – OBJETIVOS

### 2.1 – Objetivo geral

Neste trabalho, em vez de utilizarmos simulações fenomenológicas, em que as nanopartículas chegariam ao estado de equilíbrio através das forças intrínsecas do sistema a partir dos gradientes de potencial, estudamos o processo por meio de cálculos de termodinâmica estatística, como o sistema se comporta através de coordenadas de reação, a fim de obtermos dados sobre o mecanismo do processo de coalescência orientada. Assim, o entendimento termodinâmico possibilitará compreender os fatores envolvidos no processo, tais como as barreiras de ativação e as diferenças de energia livre para a coalescência das nanopartículas. Desta forma, propusemos a construção de modelos que descrevessem a interação e coalescência entre nanopartículas de dióxido de titânio na fase anatase através de diferentes faces cristalográficas, a partir do ponto de vista termodinâmico, uma vez que os modelos encontrados na literatura são essencialmente cinéticos.

### 2.2 – Objetivos específicos

- i. Avaliar os perfis energéticos do processo de coalescência orientada a partir das curvas de energia *versus* coordenada de reação;
- ii. Analisar a influência dos diferentes elementos geométricos na coordenada de reação;
- iii. Estudar os efeitos das componentes entrópica e energética para o processo de agregação das nanopartículas.

### 3 – METODOLOGIA

#### 3.1 – Descrição do potencial de interação

As interações entre as nanopartículas de anatase foram descritas por um campo de força clássico que combina os potenciais de interação de Coulomb ( $V_C$ ) e de Buckingham ( $V_B$ ), de acordo com as equações 3.1 e 3.2, respectivamente:

$$V_C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$V_B(r_{ij}) = f(B_i + B_j) e^{\left[ \frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j} \right]} - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde  $r_{ij}$  é a distância de separação entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $q_i$  e  $q_j$  são as magnitudes das cargas dos átomos,  $f$  é uma constante cujo valor é  $4,184 \text{ kJ } \text{Å}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $A_j$ ,  $B_j$  e  $C_j$  são constantes ajustadas para reproduzir os parâmetros das células unitárias do rutilo, da anatase e da bruquita, assim como as constantes elásticas do rutilo (MATSUI e AKAOGI, 1991). Os parâmetros originais de interação otimizados para o  $\text{TiO}_2$  estão listados na tabela 3.1:

TABELA 3.1 – Parâmetros de interação para o  $\text{TiO}_2$ .

Átomo	$q$ (e)	$A$ (Å)	$B$ (Å)	$C$ (Å <sup>3</sup> kJ <sup>1/2</sup> mol <sup>1/2</sup> )
<b>Ti</b>	2,196	1,1823	0,077	22,5
<b>O</b>	-1,098	1,6339	0,117	54,0

Uma vez que o termo exponencial tende a um valor constante quando a distância de separação entre dois átomos tende a zero e o termo de dispersão vai a  $-\infty$ , o potencial de Buckingham diverge para  $-\infty$ , resultando em uma interação artificialmente atrativa quando deveria ser altamente repulsiva. O

problema é conhecido como catástrofe de Buckingham (CHEN e LEE, 2011). A figura 3.1 ilustra esse comportamento para a interação entre um átomo de oxigênio e um átomo de titânio. Para evitar esse problema, um valor de  $+10^{10}$  kJ/mol foi atribuído para a energia de interação entre duas nanopartículas se ao menos um par de átomos estivesse em uma distância menor do que  $0,7 \text{ \AA}$ . Esse valor é bastante adequado para o caso da anatase, já que as ligações químicas têm um comprimento típico de  $\sim 2 \text{ \AA}$  e valores muito menores que esse representam uma região fortemente desfavorável.

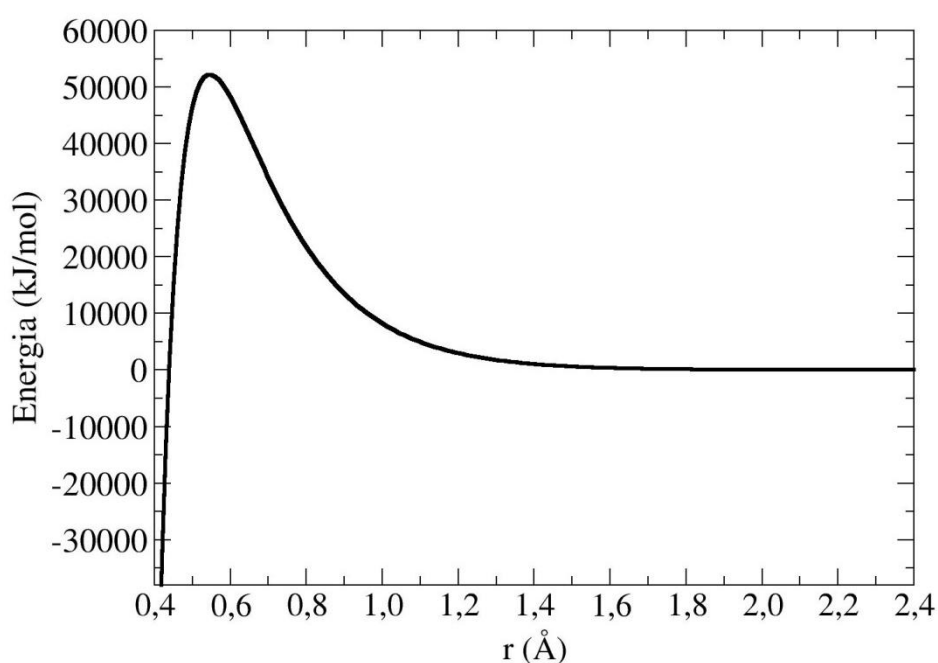


FIGURA 3.1 – Potencial de Buckingham para o par Ti – O em função da distância de separação.

### 3.2 – Descrição dos modelos estudados

Para o estudo da interação entre dímeros de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  anatase, 5 diferentes modelos foram utilizados. Os cinco modelos apresentam a mesma morfologia obtida a partir da projeção de Wulff: bipirâmide truncada, expondo oito faces (101) e duas faces (001). A figura 3.2 apresenta uma comparação visual entre os tamanhos dos modelos utilizados enquanto que a tabela 3.2 detalha as medidas de cada um deles, de acordo com a figura 3.3.

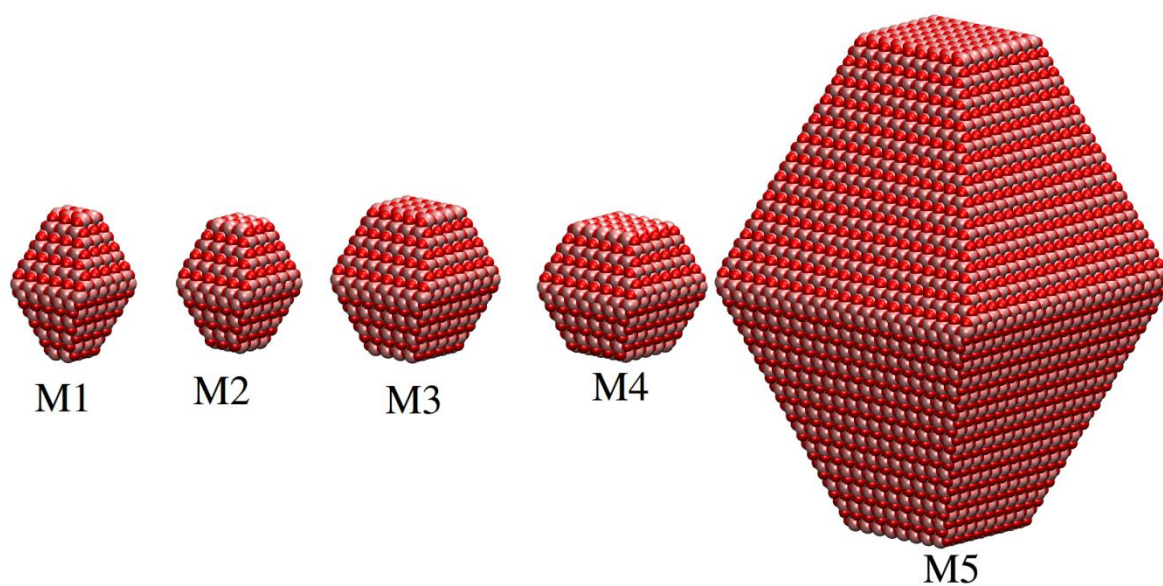


FIGURA 3.2 – Comparação visual entre os tamanhos dos modelos de nanopartículas estudados.

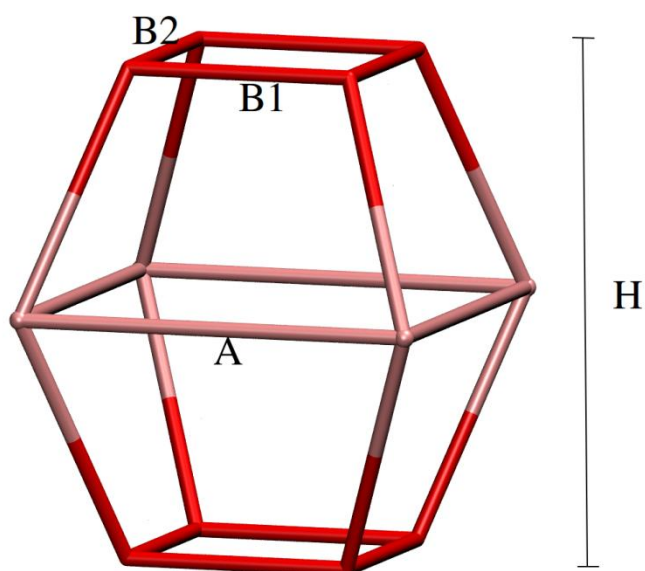


FIGURA 3.3 – Projeção de Wulff para nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase. Para  $B_1=B_2=B$ ,  $B/A$  representa o grau de truncamento da partícula.  $H$  é a altura da partícula.

TABELA 3.2 – Medidas detalhadas dos modelos estudados.

	<b>Modelo 1</b>	<b>Modelo 2</b>	<b>Modelo 3</b>	<b>Modelo 4</b>	<b>Modelo 5</b>
<b>Fórmula</b>	Ti <sub>272</sub> O <sub>540</sub>	Ti <sub>260</sub> O <sub>514</sub>	Ti <sub>580</sub> O <sub>1152</sub>	Ti <sub>540</sub> O <sub>1070</sub>	Ti <sub>11597</sub> O <sub>23178</sub>
<b>H</b>	33,30 Å	28,54 Å	33,30 Å	28,54 Å	118,93 Å
<b>B1</b>	7,57 Å	11,35 Å	15,14 Å	18,92 Å	30,27 Å
<b>B2</b>	7,57 Å	7,57 Å	15,14 Å	15,14 Å	30,27 Å
<b>A</b>	18,92 Å	18,92 Å	26,49 Å	26,49 Å	75,68 Å

- Modelo 1 – M1: nanopartícula pequena, apresentando grau de truncamento igual a  $B/A = 2/5 = 0,4$ . Esse modelo foi escolhido para o cálculo de energia livre de duas nanopartículas em função da distância de separação devido ao pequeno número de átomos, permitindo uma eficiente varredura do espaço de fase (procedimento descrito na próxima seção).

- Modelo 2 – M2: foi obtido a partir do modelo 1, eliminando-se a última camada de átomos nas direções  $[001]$  e  $[00\bar{1}]$ . As faces (001) resultantes são retangulares em vez de quadradas como no caso do modelo 1. A escolha desse modelo foi feita para se avaliar o efeito das faces (001) retangulares na agregação de um dímero de nanopartículas.

- Modelo 3 – M3: foi construído com uma altura igual ao modelo 1, porém com um grau de truncamento maior:  $B/A = 4/7 \approx 0,57$ . Por apresentar uma maior exposição das faces (001) em comparação ao modelo 1, esse modelo foi escolhido para comparar o efeito do aumento de área da face (001) comparativamente à área da face (101) no cálculo de energia livre de duas nanopartículas em função da distância de separação.

- Modelo 4 – M4: foi obtido a partir do modelo 3, eliminando-se a última camada de átomos nas direções  $[001]$  e  $[00\bar{1}]$ . As faces (001) resultantes são retangulares, como no caso do modelo 2. O procedimento foi igual ao utilizado para criar o modelo 2 a partir do modelo 1. Esse modelo foi escolhido para se avaliar o efeito das faces (001) retangulares na agregação de



um dímero de nanopartículas ao mesmo tempo em que a área dessas faces é aumentada em relação ao modelo 2.

- **Modelo 5 – M5:** foi construído com o mesmo grau de truncamento do modelo 1, mas com um tamanho muito maior para se verificar a estabilidade relativa das diferentes orientações possíveis para a agregação entre duas faces (001) em um sistema muito grande.

Uma vez que todos os sistemas estudados não apresentam uma estequiometria 2:1 em termos de átomos de oxigênio para átomos de titânio, as nanopartículas apresentam-se carregadas eletricamente. Desta maneira, um reescalamiento das cargas dos átomos de titânio foi feito para deixar os sistemas eletricamente neutros. Os valores reescalados das cargas dos átomos de titânio em cada modelo são mostrados na tabela 3.3.

TABELA 3.3 – Valores reescalados das cargas dos átomos de titânio para manter a neutralidade elétrica em cada modelo estudado.

<b>Modelo</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Carga do Ti (e)</b>
<b>Modelo 1</b>	$\text{Ti}_{272}\text{O}_{540}$	$1,098 * \frac{540}{272} \approx 2,17985294118$
<b>Modelo 2</b>	$\text{Ti}_{260}\text{O}_{514}$	$1,098 * \frac{514}{260} \approx 2,17066153846$
<b>Modelo 3</b>	$\text{Ti}_{580}\text{O}_{1152}$	$1,098 * \frac{1152}{580} \approx 2,18085517241$
<b>Modelo 4</b>	$\text{Ti}_{540}\text{O}_{1070}$	$1,098 * \frac{1070}{540} \approx 2,17566666667$
<b>Modelo 5</b>	$\text{Ti}_{11597}\text{O}_{23178}$	$1,098 * \frac{23178}{11597} \approx 2,19448512546$

### 3.3 – Cálculo das propriedades termodinâmicas

A metodologia empregada na obtenção dos microestados do sistema bem como o cálculo da função de partição e as propriedades termodinâmicas foram aplicadas usando o método desenvolvido em nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Química Teórica – UFSCar). Nessa metodologia, os

microestados do sistema são gerados a partir de movimentos de translação e rotação, onde ambas as nanopartículas são tratadas como corpos rígidos. No estudo das propriedades termodinâmicas de um dímero de nanopartículas como função da distância de separação entre seus centros de massas, os movimentos de translação foram obtidos a partir do posicionamento do centro de massa de uma nanopartícula em cada um dos pontos de um grid esférico de raio  $R$  construído ao redor do centro de massas da nanopartícula de referência que permanece fixa na origem do sistema. Uma representação esquemática é mostrada na figura 3.4:

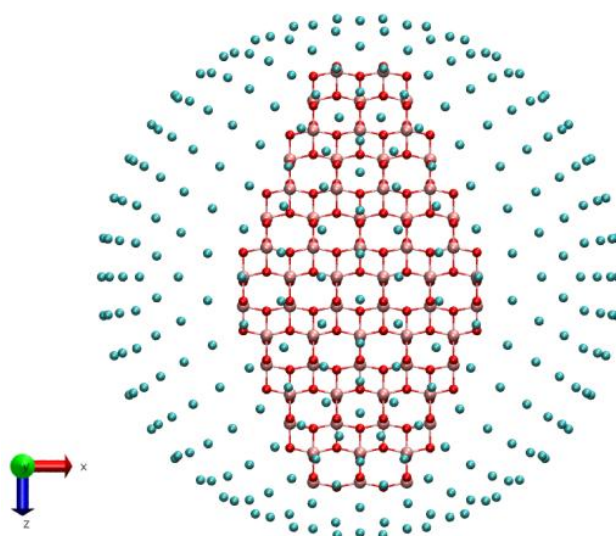


FIGURA 3.4 – Representação do grid translacional ao redor da nanopartícula de referência.

Os movimentos de rotação são divididos em dois grupos: tipo I e tipo II. Os movimentos de rotação tipo I são obtidos através do posicionamento de um átomo de referência da segunda nanopartícula ( $a_2$ ) em cada um dos pontos de um novo grid esférico, construído ao redor de cada um dos pontos do grid de translação (figura 3.5). Por outro lado, as rotações do tipo II são definidas como rotações uniformes em torno do vetor formado pelo centro de

massa da segunda nanopartícula e o átomo a2. Assim, para cada um dos NT movimentos de translação são feitos NR1 movimentos de rotação do tipo I e para cada um destes últimos movimentos são feitos NR2 rotações do tipo II. Para os sistemas estudados foram utilizados  $NT = 492$ ,  $NR1 = 492$  e  $NR = 72$ , totalizando 17.428.608 microestados para cada distância R calculada. Nessa abordagem foram comparados os modelos 1 e 3, por possuírem diferentes graus de truncamento (0,4 e  $\sim 0,71$ , respectivamente).

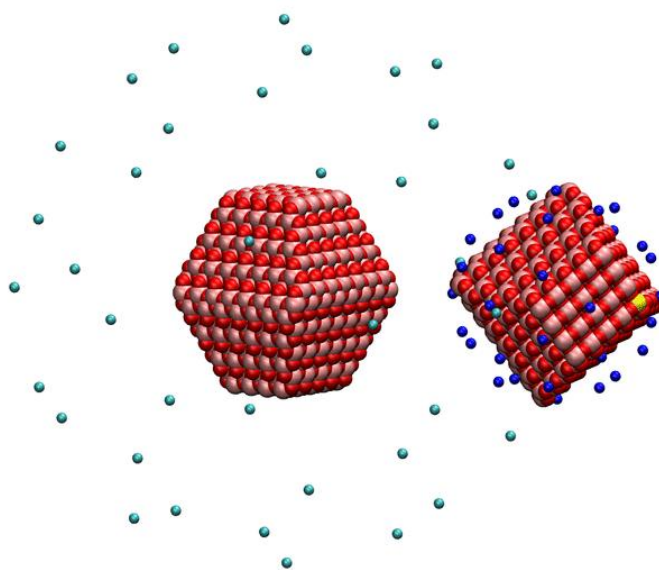


FIGURA 3.5 – Representação do grid de rotação do tipo I ao redor de um dos pontos do grid de translação. Átomo de referência da segunda nanopartícula a ser posicionado em cada ponto do grid de rotação está destacado em amarelo.

Especificamente para a distância de contato, um grid não esférico foi utilizado para os movimentos de translação. Uma vez que o sistema é cristalino, possuindo faces bem definidas, é útil utilizar um átomo de uma determinada face como centro de referência para as translações em vez de utilizar o centro de massas da nanopartícula. O resultado pode ser interpretado como sendo a interação daquela face específica da segunda nanopartícula com a nanopartícula de referência.

Para a obtenção desse grid, uma nanopartícula foi construída a partir da nanopartícula de referência, acrescentando-se um plano cristalino extra para todas as faces. Os átomos de titânio desses planos extras foram então

utilizados para a construção do grid de translação. A figura 3.6 mostra um esquema ilustrativo para a geração desse grid. Uma vez que as nanopartículas possuem um alto grau de simetria ( $d_{2d}$ ), o grid apresenta muitos pontos equivalentes. Desta maneira, para o modelo 3 usado nessa análise, o número de pontos é reduzido significativamente de cerca de 500 para 71 e as propriedades termodinâmicas nos outros pontos podem ser obtidas novamente por operações de simetria.

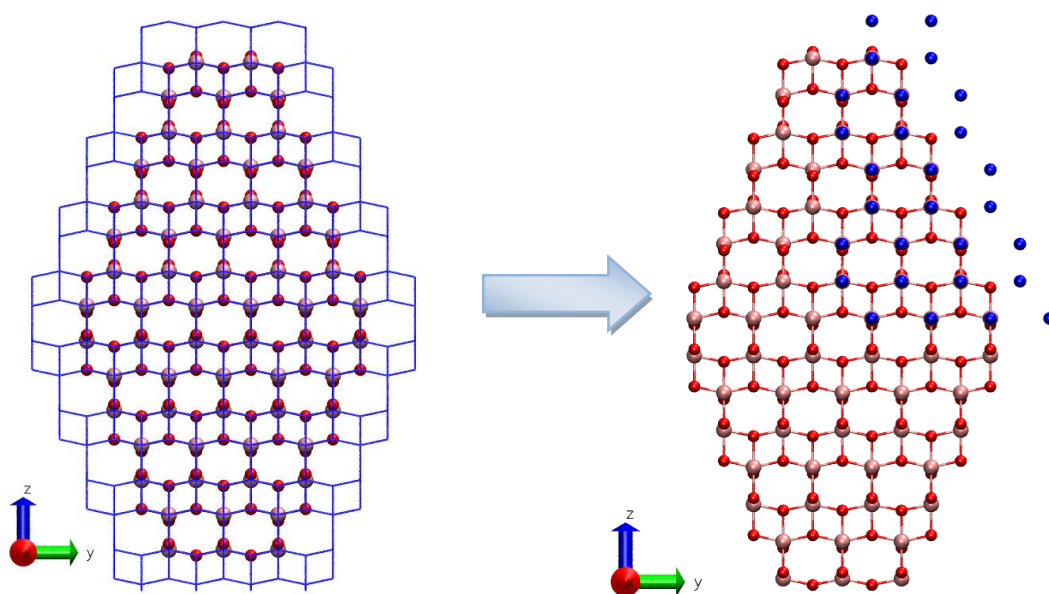


FIGURA 3.6 – Representação esquemática para o procedimento utilizado para a construção do grid translacional na distância de contato. Pontos azuis representam os átomos do grid.

Conhecendo-se as energias associadas a cada microestado no *ensemble* canônico (NVT), pode-se calcular a função de partição configuracional do sistema ( $Z$ ) por meio da equação 3.3 (MCQUARRIE e SIMON, 1999):

$$Z(N, V, T) = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde  $E_i$  é a energia do microestado  $i$ ,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura do sistema. A partir do conhecimento da função de partição canônica, pode-se atribuir uma probabilidade ( $p_i$ ) a cada um dos microestados e

calcular a energia livre de Helmholtz ( $A$ ) do sistema de acordo com as equações 3.4 e 3.5, respectivamente:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z(N, V, T)} \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$A = -kT \ln Z(N, V, T) \quad \text{Eq. 3.5}$$

Conhecendo-se as probabilidades de cada um dos microestados pode-se calcular a energia média ( $\langle E \rangle$ ) e a entropia do sistema ( $S$ ):

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i \quad \text{Eq. 3.6}$$

$$S = -k \sum_i p_i \ln(p_i) \quad \text{Eq. 3.7}$$

### 3.4 – Otimização de geometria

O algoritmo utilizado para a otimização da geometria do sistema foi o método *steepest descent* com passo adaptativo. Nesse método, a direção do mínimo é a direção oposta do gradiente da energia. As novas coordenadas do sistema ( $\mathbf{r}_{n+1}$ ) podem ser calculadas a partir das coordenadas atuais ( $\mathbf{r}_n$ ) através da equação 3.8:

$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n - \lambda_n \nabla E(\mathbf{r}_n) \quad \text{Eq. 3.8}$$

onde  $\nabla E(\mathbf{r}_n)$  é o gradiente da energia do sistema e  $\lambda_n$  é um passo adaptativo que garante que a energia do sistema sempre decresça a cada iteração. Assim, se  $E_{n+1} < E_n$  as novas posições são aceitas e o passo é aumentado:  $\lambda_{n+1} = 1,2\lambda_n$ . Entretanto, se  $E_{n+1} \geq E_n$  as novas posições são rejeitadas e o passo é diminuído:  $\lambda_n = 0,2\lambda_n$ .

Para os sistemas estudados, dois tipos de otimização foram empregados: A otimização de geometria de corpo rígido (OPT-CR): sem relaxação das estruturas internas das nanopartículas. Apenas a orientação

relativas entre elas foi otimizada. Nesse processo, uma das nanopartículas foi mantida fixa enquanto à outra foi permitido transladar nas direções dos três eixos coordenados bem como rotacionar ao redor deles. E a otimização de geometria total (OPT-TOT): aos átomos do sistema foi permitido transladar nas três direções do espaço.

### 3.5 – Potencial eletrostático

O potencial eletrostático  $\Phi(\vec{R})$  em um ponto  $\vec{R}$  do espaço produzido por um conjunto de  $n$  cargas  $q_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) nas posições  $\vec{r}_i$  é dado pela equação 3.9 (JACKSON, 1998):

$$\Phi(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} \quad \text{Eq. 3.9}$$

onde  $\epsilon_0$  é o valor da permissividade do vácuo.

O conjunto de pontos utilizado para o cálculo do potencial eletrostático foi obtido de maneira semelhante ao grid usado para o cálculo da função de partição na distância de contato (seção 3.3). Para a obtenção desse grid, uma nanopartícula foi construída a partir da nanopartícula de referência, acrescentando-se um plano cristalino extra para todas as faces (figura 3.7). O potencial eletrostático foi calculado em cada um dos átomos desses planos extras.

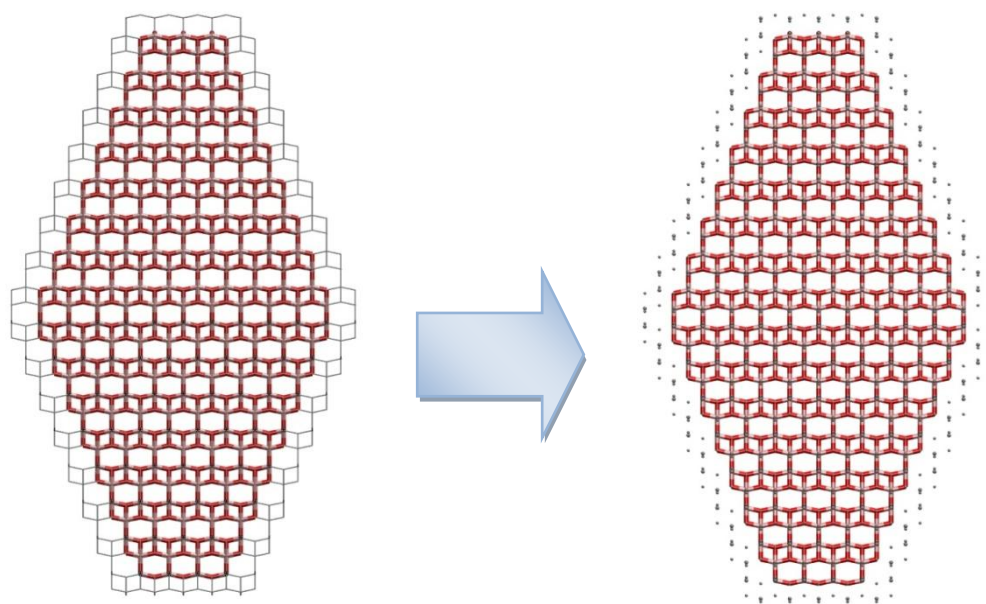


FIGURA 3.7 – Representação esquemática para o procedimento utilizado para a obtenção do grid para o cálculo do potencial eletrostático na distância de contato.

### 3.6 – Dinâmica molecular

Na Dinâmica Molecular clássica (MD) as equações de movimento de Newton são resolvidas para um sistema molecular, resultando em uma trajetória para todas as partículas que constituem o sistema. Nesse método, as posições e velocidades dos átomos em função do tempo podem ser calculadas através do conhecimento do potencial de interação entre eles e as equações que regem seus movimentos. Por ser uma técnica computacionalmente barata quando comparada aos métodos quânticos, a dinâmica molecular clássica é vastamente empregada no estudo de vários sistemas químicos, físicos e biológicos, tais como gases, líquidos, sólidos cristalinos, sólidos amorfos, interfaces, sistemas multicomponentes e moléculas de interesse biológico (VAN GUNSTEREN e BERENDSEN, 1990)

O algoritmo geral da Dinâmica Molecular está ilustrado no esquema da figura 3.8. Conhecendo-se os potenciais de interação e as posições e velocidades iniciais, podem-se calcular as forças os átomos e as novas posições e velocidades. As propriedades são calculadas e escritas no arquivo de saída. O

processo é repetido até que o número de passo requerido seja atingido (RAPAPORT, 2005; ALLEN e TILDESLEY, 1987).

### 3.6.1 – Algoritmo Leap-Frog

Uma vez que não existe solução analítica para um problema de 3 corpos ou mais, as equações de movimento precisam ser resolvidas numericamente para se obter as posições e velocidades das partículas do sistema em função do tempo. Através do método das diferenças finitas, podemos expandir as posições  $\vec{r}$  e velocidades  $\vec{v}$  em série de Taylor em torno de  $t = t + \delta t/2$  e  $t = t - \delta t/2$  para obter as equações do algoritmo *leap-frog* (VAN GUNSTEREN e BERENDSEN, 1998):

$$\vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \vec{v}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \vec{a}(t)\delta t + O[(\delta t)^3] \quad \text{Eq. 3.10}$$

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\delta t + O[(\delta t)^3] \quad \text{Eq. 3.11}$$

onde  $a$  é a aceleração da partícula,  $t$  é tempo e  $\delta t$  é o passo de integração.



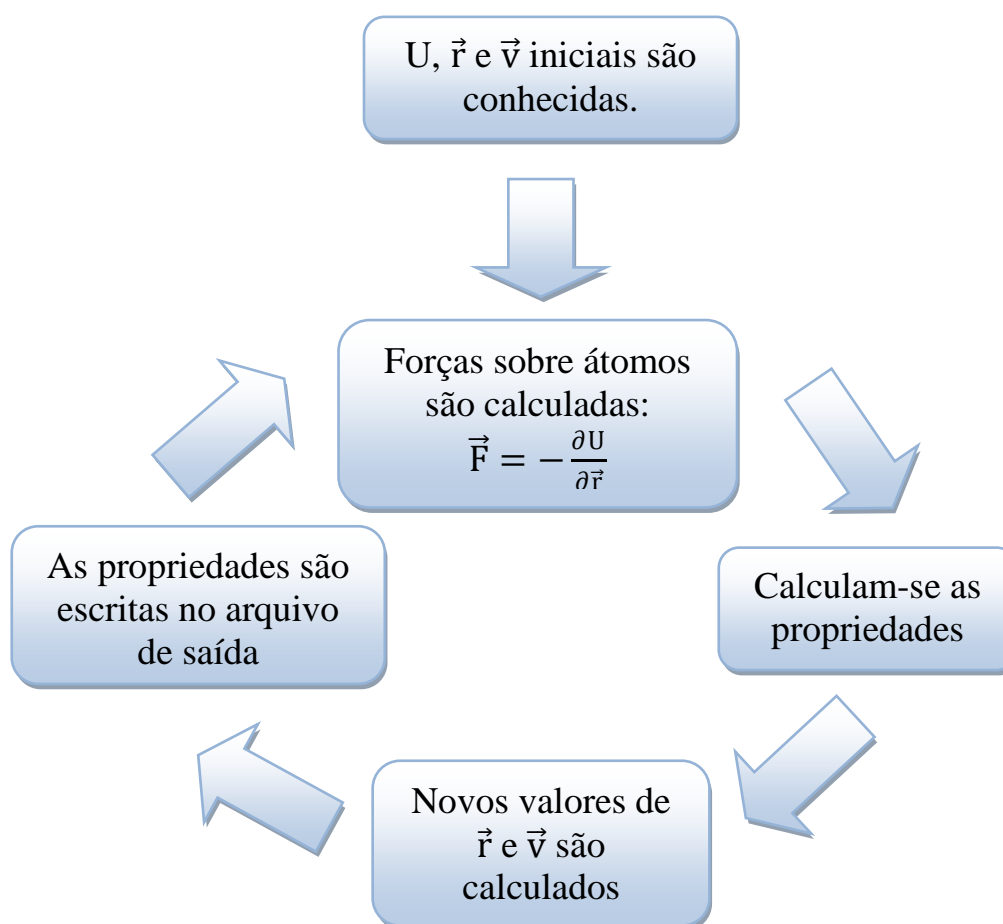


FIGURA 3.8 – Representação esquemática do algoritmo geral da dinâmica molecular.

### 3.6.2 – Temperatura e energia cinética

Como citado anteriormente, o método da Dinâmica Molecular necessita das posições e velocidades iniciais do sistema para que as equações de movimento possam ser resolvidas. Pode-se deixar que as velocidades iniciais das partículas sejam todas nulas ou pode-se gerar um conjunto de velocidades baseado na distribuição de Maxwell-Boltzmann com base na temperatura desejada (MARTÍNEZ et al., 2007).

A temperatura  $T$  do sistema pode ser calculada conhecendo-se as velocidades das partículas ( $v_i$ ) em cada instante de tempo, de acordo com as equações 3.12, 3.13 e 3.14:

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad \text{Eq. 3.12}$$

$$E_c = \frac{1}{2} N_{df} kT \Rightarrow T = \frac{2E_c}{N_{df} k} \quad \text{Eq. 3.13}$$

$$N_{df} = 3N - N_c - N_{cm} \quad \text{Eq. 3.14}$$

onde  $E_c$  é a energia cinética do sistema,  $m_i$  é a massa do átomo  $i$ ,  $N$  é o número total de átomos,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $N_{df}$  é o número total de graus de liberdade,  $N_c$  é o número de restrições impostas ao sistema e  $N_{cm}$  é o número de graus de liberdade do centro de massa que deve ser removido durante a simulação. Como as simulações foram efetuadas no vácuo, utilizou-se  $N_{cm}$  igual a 6, relativo à remoção das translações e rotações do centro de massa do sistema.

Como consequência dos erros de truncamento nos cálculos das posições e velocidades (equações 3.10 e 3.11) a temperatura do sistema tende a se modificar com o passar do tempo. Assim, um controle de temperatura deve ser feito, através do reescalamto das velocidades, a fim de atingir o valor desejado (BERENDSEN et al., 1984).

### 3.6.3 – Simulações

A fim de verificar a estabilidade de alguns mínimos na curva de energia livre *versus* distância entre os centros de massa, simulações de dinâmica molecular de 40 ns foram realizadas no *ensemble* NVT com o auxílio do pacote computacional GROMACS 5.1.2 (ABRAHAM et al., 2015). A temperatura do sistema foi mantida em 300 K com o termostato *v-rescale* (BUSSI et al., 2007). O algoritmo Leap-frog foi escolhido para a integração das equações de movimento, com um passo de 4 fs.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Propriedades termodinâmicas e estruturais

Nesta seção, analisam-se as curvas de energia de livre, termo entrópico e energia de interação para dímeros de nanopartículas dos modelos 1 e 3 em função da distância de separação. Avalia-se também o efeito da carga elétrica sobre a curva de energia livre e a importância dos diferentes elementos geométricos (faces, arestas e vértices) no processo de agregação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase.

#### 4.1.1 – Perfis de energia livre

Os perfis de energia livre de Helmholtz, energia de interação e o termo entrópico em função da distância entre duas nanopartículas neutras do modelo 1 estão representados na figura 4.1. Valor zero foi atribuído para a energia livre de Helmholtz e para termo entrópico para uma distância infinita de separação entre os dímeros estudados. A curva de energia livre representa uma média termodinâmica sobre todas as estruturas acessíveis para cada distância calculada.

A figura 4.2 compara a diferença entre um sistema carregado onde as cargas originais do campo de força foram utilizadas e o sistema neutro, onde as cargas dos átomos de titânio foram reescaladas para que as nanopartículas ficassem com carga zero. Pode-se observar na figura 4.2 que os perfis de energia livre para os dois sistemas são bem similares, exceto pela presença da barreira em 39,2 Å no perfil de energia livre do sistema carregado, mas que não está presente no sistema eletricamente neutro. Essa barreira aparece na curva de energia livre devido à competição de duas interações: carga – carga e multipolos – multipolos. Em distâncias de separação muito grandes a repulsão carga – carga é dominante, já que as nanopartículas interagem como se fossem partículas pontuais. Contudo, em curtas distâncias, especialmente na distância de contato, a componente atrativa devido às interações entre os multipolos das

nanopartículas passa a ser dominante. Assim, uma barreira de energia surge no perfil de energia livre, como resultado desse balanço de forças.

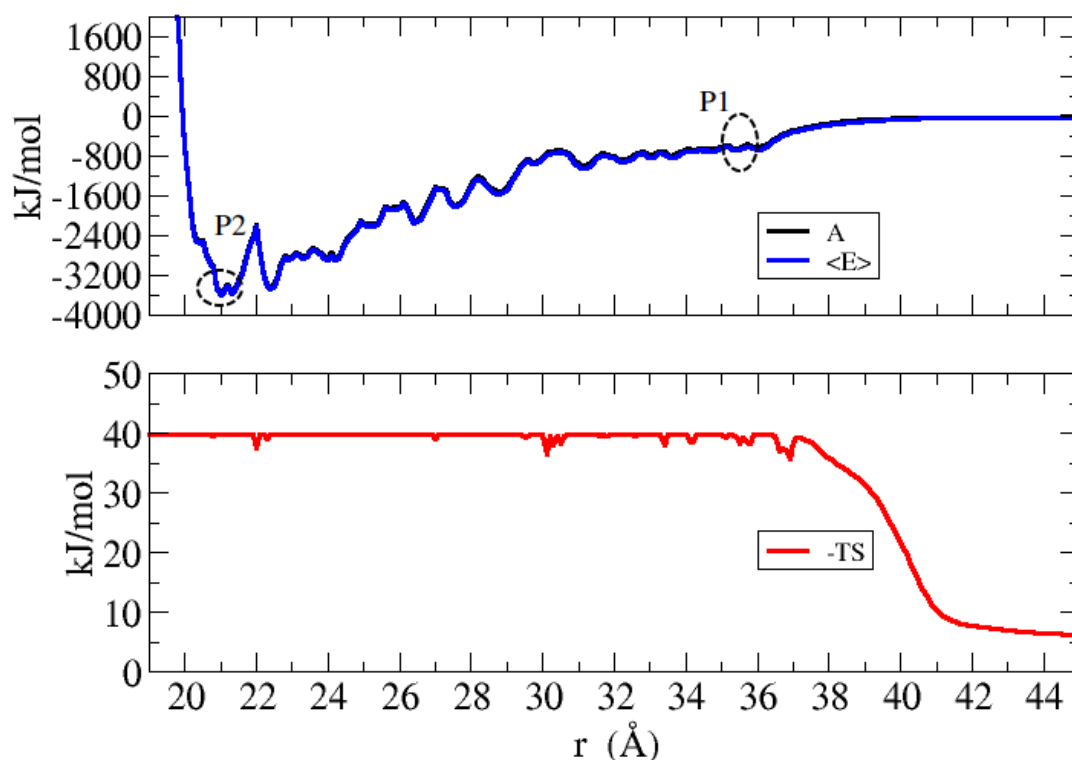


FIGURA 4.1 – Perfil de energia livre (A), energia de interação média ( $\langle E \rangle$ ) e fator entrópico para um dímero de nanopartículas do modelo 1 em função da distância de separação entre os centros de massas das partículas.

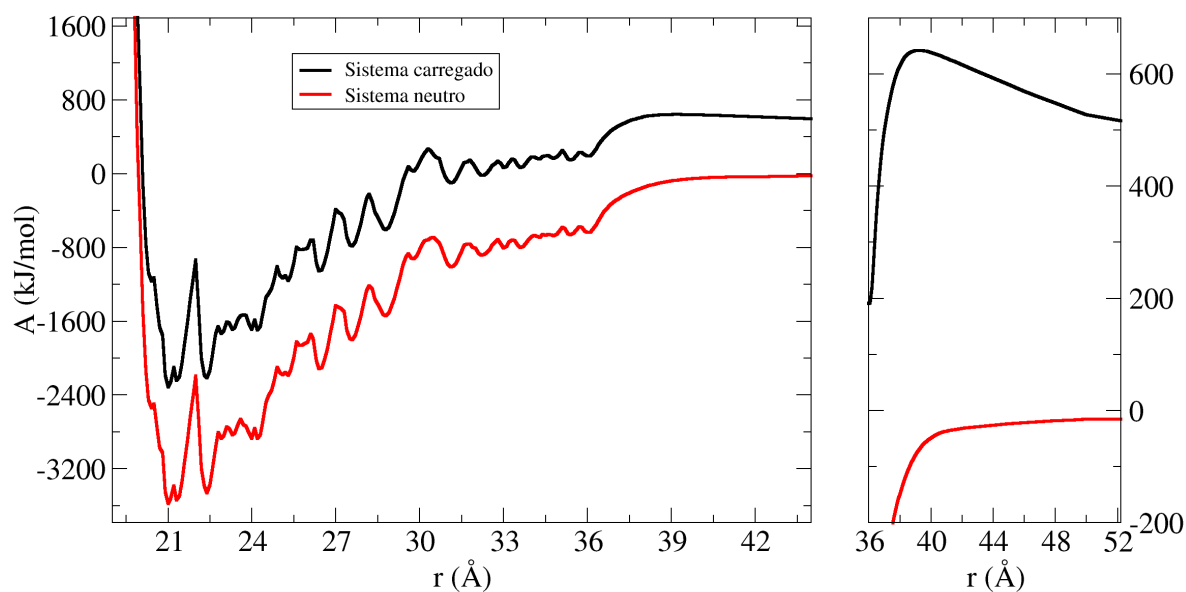


FIGURA 4.2 – Comparação entre a energia de Helmholtz do sistema carregado e do sistema neutro em função da distância dos centros de massas dos dímeros de nanopartículas do modelo 1.

A análise das estruturas mais representativas de cada distância (estruturas de menor energia) mostra que o mínimo local em 35,4 Å corresponde a uma combinação de duas faces (001) e o mínimo global em 21,0 Å equivale a uma combinação de duas faces (101), sendo identificados na curva da figura 4.1 como P1 e P2, respectivamente. Devido à pequena área da face (001) no modelo 1, a barreira de energia livre entre o mínimo que representa a interação entre duas faces (001) e o próximo mínimo da curva corresponde a apenas ~100 kJ/mol. Uma vez que as nanopartículas do sistema são tratadas como corpos rígidos na metodologia empregada, essa barreira certamente é menor para uma partícula real e para um modelo não rígido, cuja estrutura interna também pode relaxar. Assim, o sistema pode ser capaz de superar essa barreira por efeito de temperatura e ir para outra configuração mais estável. Esses resultados indicam que para esse modelo, a agregação entre essas duas nanopartículas na face (001) não representa um mínimo muito estável devido à pequena área superficial, de modo que outras nanopartículas com maiores áreas nessas faces são requeridas para garantir a estabilidade desse mínimo local. Desta maneira, o estudo da interação de um dímero de nanopartículas neutras do modelo 3 foi feito para comparar com aqueles resultados obtidos para o modelo 1. A curva de energia livre de Helmholtz para o modelo 3 em função da distância é mostrado na figura 4.3.

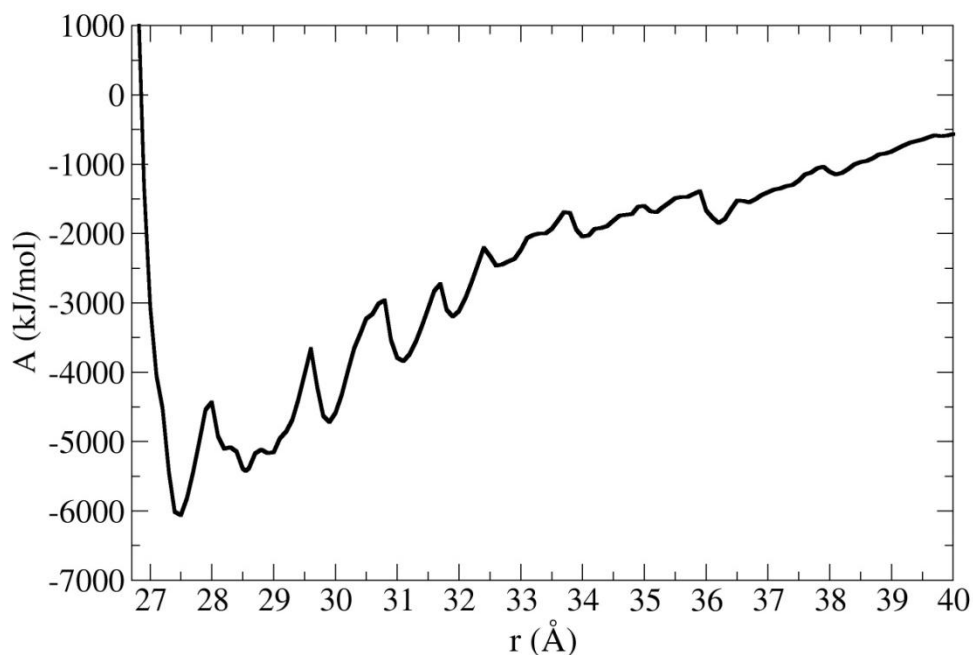


FIGURA 4.3 – Variação da energia livre de Helmholtz em função da distância de separação dos centros de massas de um dímero de nanopartículas do modelo 3.

Diferentemente do modelo 1, a análise da curva de energia livre do modelo 3 mostra que o mínimo que representa a interação entre duas faces (001) é agora bastante estável, apresentando um mínimo de  $-1846$  kJ/mol em  $r = 36,2$  Å e uma barreira de  $456$  kJ/mol a ser vencida para alcançar o próximo mínimo, valor bem maior que a energia térmica. Uma vez que a área de cada uma das faces (001) do modelo 3 é igual a 4 vezes a área de cada uma das faces do modelo 1, naturalmente, espera-se que a barreira necessária para sair desse mínimo seja muito maior, uma vez que mais ligações químicas precisam ser rompidas. Assim, embora a relaxação estrutural possa reduzir as barreiras devido ao aumento dos graus de liberdade do sistema, esse valor é bem maior no o modelo 3 quando comparado ao modelo 1.

Outro aspecto importante a ser analisado é a influência do termo entrópico na agregação de um dímero de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Como pode ser notado na figura 4.1, as curvas de energia de interação e da energia livre para duas partículas do modelo 1 estão praticamente sobrepostas. Enquanto o termo entrópico corresponde a aproximadamente  $-40$  kJ/mol para duas partículas agregadas, a energia livre chega a um valor de  $-3600$  kJ/mol no mínimo global.

Isso mostra que a influência da entropia é pequena no processo de agregação das partículas mesmo em altas temperaturas, como pode ser verificado na figura 4.4.

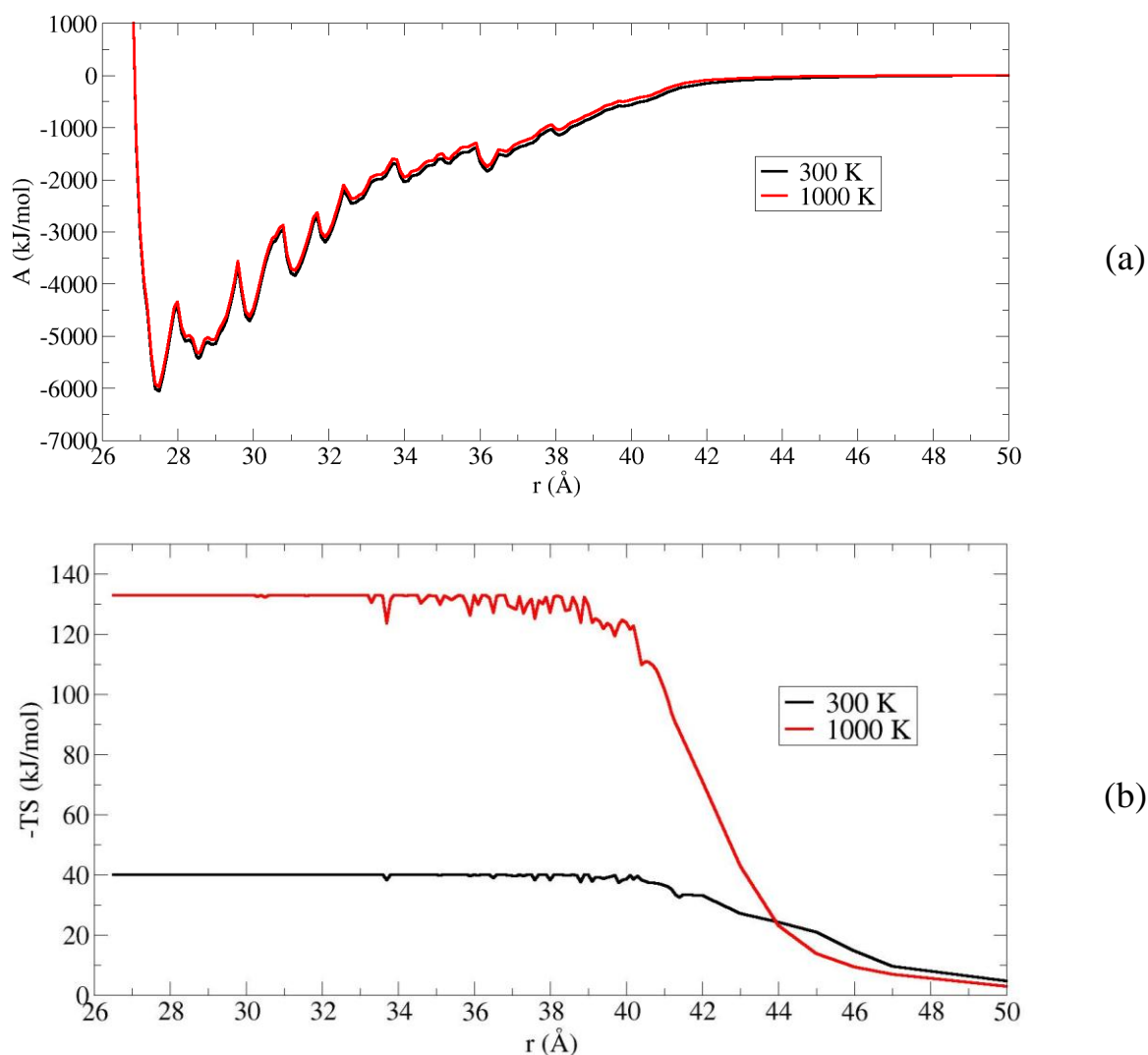


FIGURA 4.4 – Efeito da temperatura sobre as propriedades termodinâmicas para um dímero de nanopartículas do modelo 3. A variação da energia livre é mostrada em (a) e a variação do termo entrópico ( $-TS$ ) é mostrado em (b).

Uma vez que o processo de *oriented attachment* corresponde a um arranjo muito específico das partículas do sistema, o resultado encontrado é bastante razoável: a entropia não desempenha um papel importante no processo de agregação de um dímero de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Mesmo se levarmos em consideração que no mundo real as partículas de anatase apresentam mais entropia do que nesses modelos rígidos devido à relaxação da estrutura interna, não se espera que a entropia passe a ter um papel decisivo na descrição do

processo de agregação, já que as estruturas apresentam uma orientação muito específica dos planos cristalinos e pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio implicam um aumento grande da energia de interação devido ao desalinhamento das partículas.

#### 4.1.2 – Combinações entre os diferentes elementos geométricos

Em todos os modelos de nanopartículas estudados podem ser identificados dois tipos de vértices: V1 e V2. Os vértices V1 correspondem a átomos de oxigênios que são intersecções entre duas faces (101) e uma face (001), como mostra a figura 4.5. Vértices V2 correspondem a átomos de titânio que são intersecções entre quatro faces (101), formando a base da bipirâmide.

Embora as interações entre dois vértices diferentes (V1 e V2) envolvam a formação de ligação química entre um átomo de oxigênio e um átomo de titânio, as interações vértice-vértice observadas nas curvas de energia livre não ocorrem apenas entre dois átomos. Tais interações envolvem vários átomos próximos dos vértices, formando pares Ti-O, como pode ser notado na figura 4.5 (b). As maiores distâncias de contato entre duas nanopartículas correspondem justamente à interação entre dois vértices V1. Assim, ao aproximarmos duas nanopartículas a partir de uma grande distância de separação, o primeiro mínimo corresponde à interação entre esses elementos geométricos.



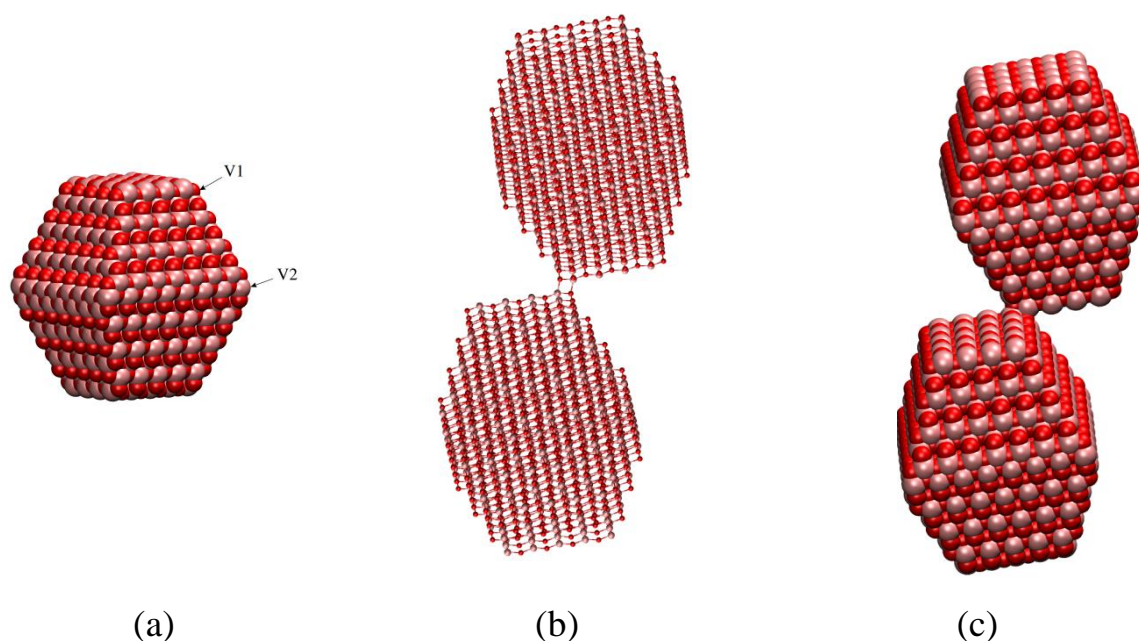


FIGURA 4.5 – Identificação dos vértices V1 e V2 nas nanopartículas estudadas (a) e a interação entre dois vértices do tipo V1 observada no perfil de energia livre *versus* distância (b e c).

Embora a interação vértice-vértice (V1-V1) tenha aparecido na curva de energia livre do modelo 3 como um mínimo em  $r = 39,8 \text{ \AA}$  (pico I na figura 4.6), essa interação não representou quaisquer dos mínimos da curva de energia livre do modelo 1, devido à proximidade entre as distâncias vértice-vértice e outras combinações mais estáveis de elementos geométricos como aresta-face(001) e face(001)-face(001), presentes na curva. Pela mesma razão, apesar de as outras interações entre vértices (V1-V2 e V2-V2) serem interações possíveis, elas não representam as interações mais estáveis nas suas respectivas distâncias, já que outras combinações são mais favoráveis.

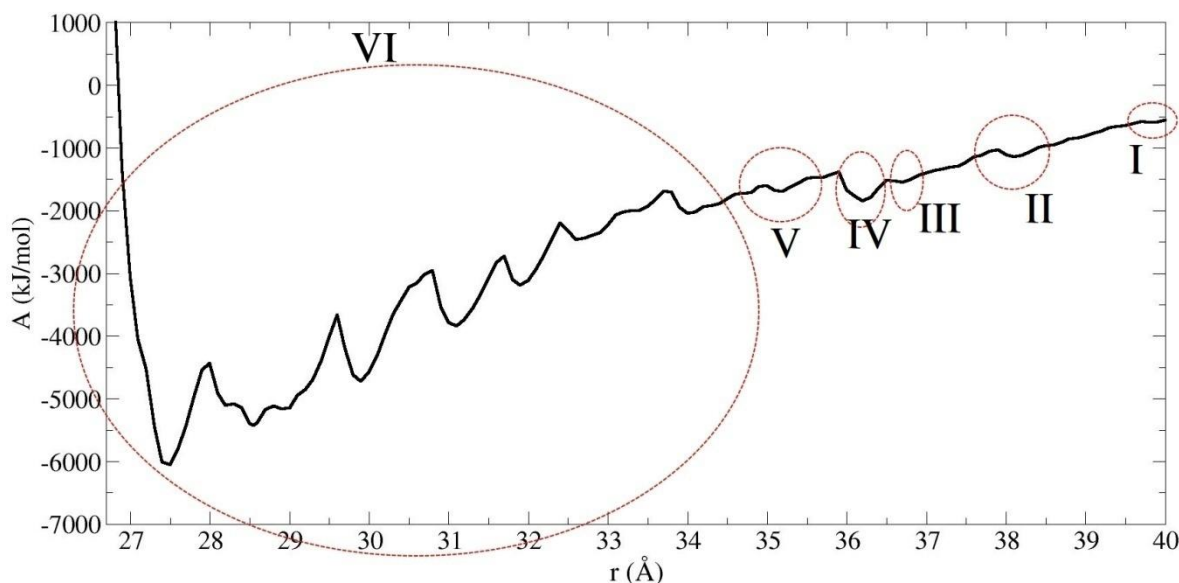


FIGURA 4.6 – Identificação das diferentes combinações de elementos geométricos na curva de energia livre *versus* distância para um dímero de nanopartículas do modelo 3. I é um mínimo que representa a combinação entre dois vértices, II é a interação entre duas arestas, III representa uma combinação entre aresta e faces, IV é interação entre duas faces (001), V é a interação entre uma face (001) e uma face (101) e VI representa diversas combinações entre faces.

Para verificar se o sistema era estável nessa configuração, uma dinâmica molecular a 300 K foi efetuada no *ensemble* NVT, partindo-se da estrutura de menor energia obtida em  $r = 39,8 \text{ \AA}$ . Cerca de apenas 10 ps foram suficientes para a estrutura relaxar para uma combinação entre duas faces (001). A figura 4.7 mostra a flutuação da energia total do sistema nos primeiros 100 ps de simulação. Durante os 40 ns da simulação a estrutura manteve-se estável, indicando que a barreira que sustenta a interação face(001)-face(001) em um mínimo é realmente muito alta, mesmo permitindo-se relaxar a estrutura interna das nanopartículas. As estruturas no início e no final da simulação estão representadas na figura 4.8. Esses resultados sugerem que essas interações vértice – vértice tem um papel extremamente importante no processo de agregação de duas partículas de anatase  $\text{TiO}_2$ . Uma vez que essas distâncias representam o primeiro mínimo na curva de energia livre ao aproximarmos duas

partículas a partir de uma grande distância de separação, essa interação deve auxiliar o *oriented attachment* das partículas de anatase na face (001).

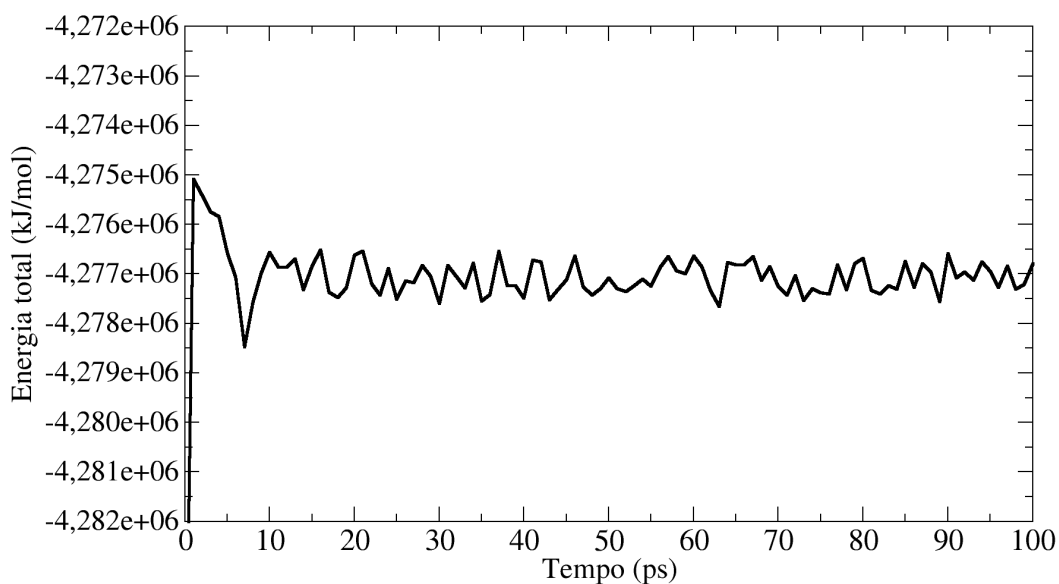


FIGURA 4.7 – Energia total em função do tempo para os 100 primeiros picossegundos de uma simulação de Dinâmica Molecular (300 K) de um dímero de nanopartículas de anatase, partindo-se da estrutura de menor energia em  $r = 39,8 \text{ \AA}$ , a qual representa uma interação entre dois vértices.



FIGURA 4.8 – Representação das estruturas inicial (a) e final (b) de uma Dinâmica Molecular no *ensemble* NVT (300 K) de um dímero de nanopartículas de anatase, partindo-se da estrutura de menor energia em  $r = 39,8 \text{ \AA}$ , a qual representa uma interação entre dois vértices.

O segundo mínimo (II) encontrado na curva de energia livre entre duas partículas do modelo 3 corresponde à interação entre duas arestas em  $r$  igual a  $38,1 \text{ \AA}$ . Como pode ser notado na figura 4.9, dois tipos de arestas envolvendo a face (001) podem identificadas: A1 e A2. A aresta A1 apresenta

átomos de oxigênio e átomos de titânio intercalados enquanto que a aresta A2 apresenta apenas de oxigênio. Dessa maneira, apenas as interações envolvendo A1-A1 e A1-A2 são fisicamente prováveis, uma vez que A2-A2 envolveria interações eletrostáticas repulsivas entre os átomos de oxigênios.

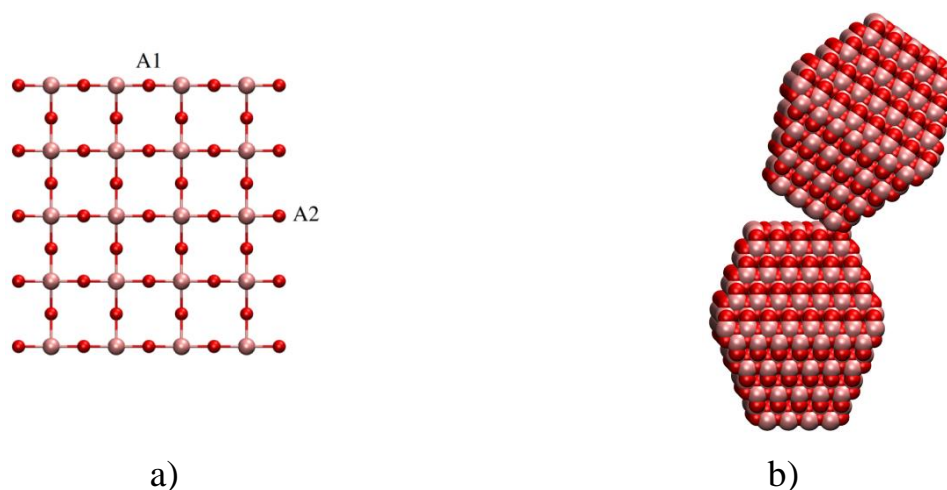


FIGURA 4.9 – Identificação das arestas A1 e A2 nas nanopartículas estudadas (a) e a interação entre A1 e A2 observada no perfil de energia livre *versus* distância.

Semelhante ao caso anterior (vértice-vértice), a interação entre duas arestas não é muito estável, conduzindo a uma combinação entre duas faces (001) após uma simulação por Dinâmica Molecular, como mostrado na figura 4.10.

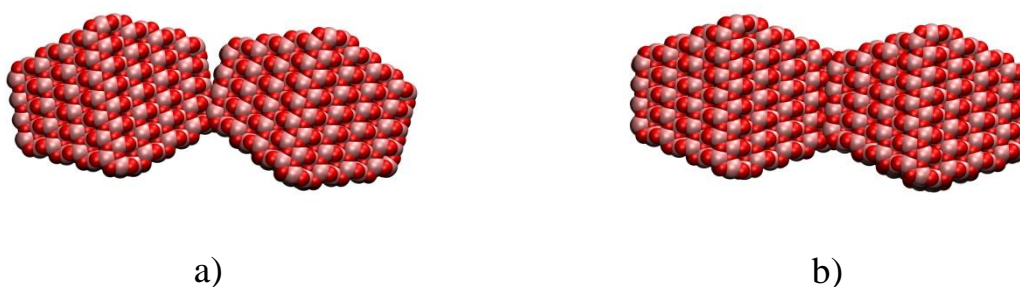


FIGURA 4.10 – Representação das estruturas inicial (a) e final (b) de uma dinâmica molecular no *ensemble* NVT na temperatura de 300 K, partindo-se da estrutura mais estável correspondente à interação entre duas arestas (mínimo referente a uma distância de 38,1 Å entre os centros de massas das partículas).

O mínimo identificado em 36,7 Å (III) corresponde a uma interação do tipo aresta – face (001), como mostra a figura 4.11. Semelhante ao que

acontece com as combinações de elementos geométricos anteriores, essa interação não representa um mínimo estável, coalescendo em um estrutura do tipo face (001) – face (001), primeira combinação estável na curva de energia livre ( $r = 36,2 \text{ \AA}$ , mínimo IV).

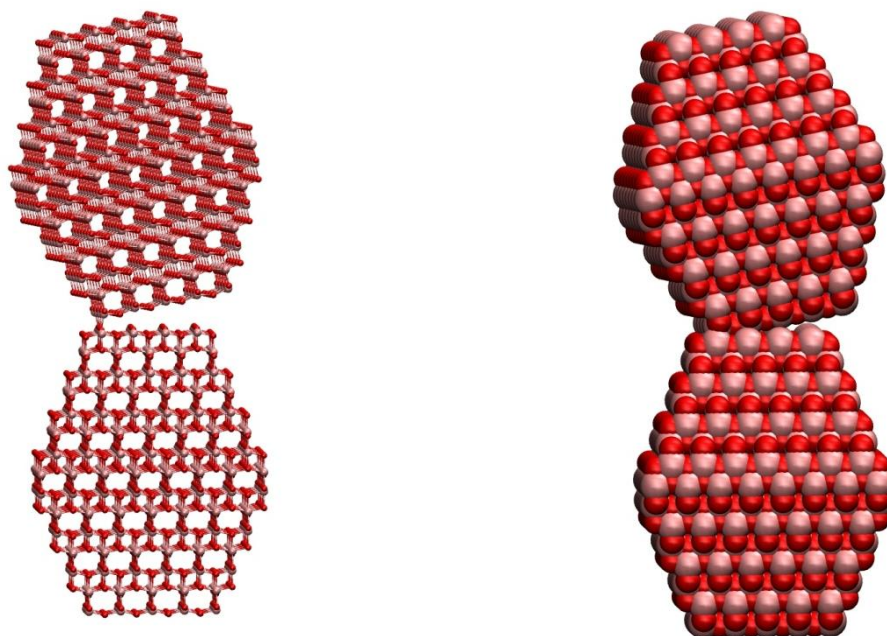


FIGURA 4.11 – Interação aresta – face (001) encontrada na curva de energia livre *versus* distância ( $r = 36,2 \text{ \AA}$ , mínimo IV).

Depois do mínimo que representa o *oriented attachment* na face (001), em  $r = 35,2 \text{ \AA}$  pode ser localizada uma estrutura que apresenta faces mistas, rotulado como V na curva de energia livre. A estrutura de menor energia que representa o mínimo dessa distância está representada na figura 4.12.

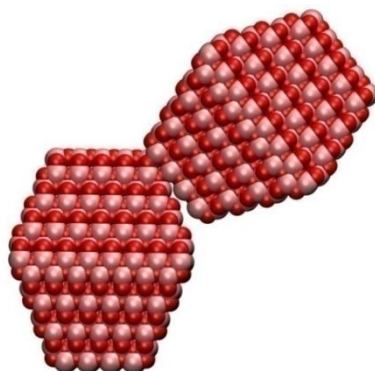


FIGURA 4.12 – Interação face (001) – face (101) relativa ao mínimo em  $r = 35,2 \text{ \AA}$  da curva de energia livre *versus* distância.

As estruturas mais estáveis dos próximos picos (região VI) correspondem a diferentes combinações de faces (101), incluindo o mínimo global em  $27,5 \text{ \AA}$ . Diferentes combinações dessas faces com maior ou menor superposição de área resultam em múltiplos mínimos (hot spots) separados por altas barreiras de ativação. A estrutura que representa o mínimo global pode ser vista na figura 4.13. A mudança de um mínimo para outro envolve quebras de ligações químicas entre as nanopartículas bem como o desalinhamento entre os planos cristalinos, o que justifica as altas barreiras de ativação observadas. Por exemplo, a barreira que separa o mínimo global do próximo mínimo é de mais de  $1500 \text{ kJ/mol}$ , valor bem maior do que a energia térmica ( $3,9 \text{ kJ/mol}$  a  $300 \text{ K}$ ).

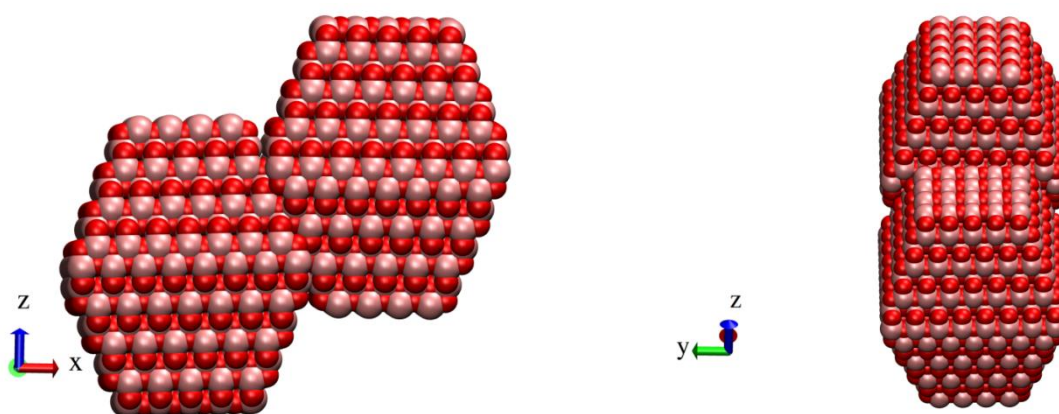


FIGURA 4.13 – Estrutura que representa o mínimo global da curva de energia livre *versus* distância de separação em diferentes perspectivas para um dímero de nanopartículas do modelo 3. Resultados similares foram encontrados para um dímero de nanopartículas do modelo 1.

## 4.2 – Diferenças energéticas e estruturais

Nessa seção, discutem-se as diferenças entre os dois tipos de faces (101) encontradas e a implicação dessas diferenças no potencial eletrostático de superfície. Analisam-se também efeito das arestas e do tamanho do sistema na estabilidade relativa de um dímero de nanopartículas em diferentes ângulos de interação.

### 4.2.1 – Identificação de dois tipos de face (101)

Analisando cuidadosamente as estruturas das nanopartículas estudadas pode-se verificar a existência de dois tipos distintos de faces (101), como visto na figura 4.14. Para facilitar a identificação das diferentes faces cristalográficas e suas combinações, os dois tipos de faces (101) foram rotulados como (101)A e (101)B. Embora, teoricamente, elas apresentem a mesma área de acordo com a projeção de Wulff, na prática, elas exibem uma leve diferença de área por estarem deslocadas entre si. Ainda que para as partículas grandes essa diferença não seja relevante, nas partículas pequenas como as dos modelos 1, 2, 3 e 4 as diferenças são expressivas por causa da influência das arestas e vértices.

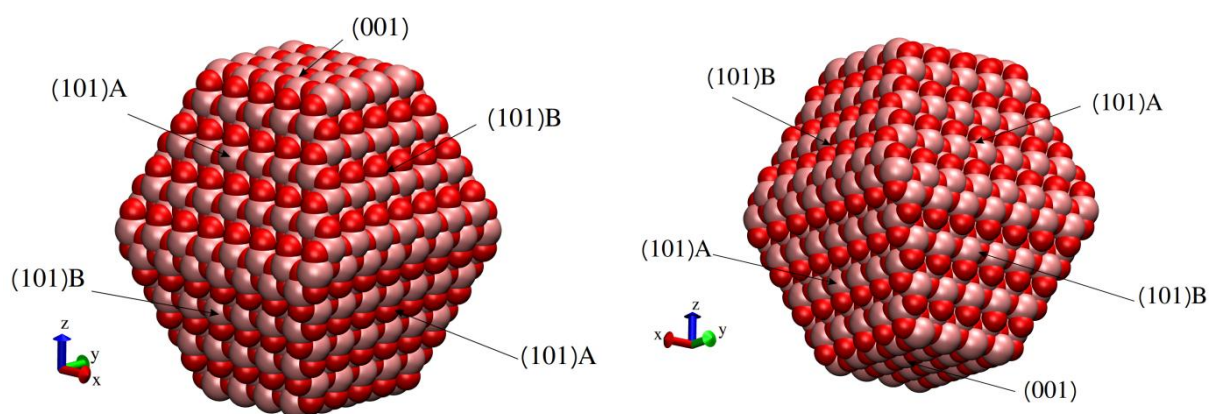


FIGURA 4.14 – Identificação de distintas faces (101) nas nanopartículas estudadas. Os dois tipos de faces (001) foram rotuladas como sendo (101)A e (101)B.

Nas nanopartículas com faces (001) quadradas, as faces (101)A compartilham uma aresta composta por apenas átomos de oxigênio com as faces (001), correspondendo a um região de potencial eletrostático mais negativo (coloração vermelha), como pode ser notado na figura 4.15. Por outro lado, as faces (101)B e as faces (001) compartilham uma aresta composta por átomos de oxigênio e titânio alternados. Assim, essas arestas correspondem a regiões onde o potencial eletrostático é mais positivo devido aos átomos de titânio de coordenação 4. Para as nanopartículas cujas faces (001) são retangulares, a identificação das faces (101)A e (101)B segue um padrão oposto para aquelas com faces quadradas: enquanto as faces (101)A e (001) compartilham uma aresta com oxigênios e titânios, as faces (101)B e (001) dividem uma aresta composta por apenas átomos de oxigênio. Os mapas de potencial eletrostático da figura 4.15 ilustram essas diferenças. Observa-se que as arestas compartilhadas por duas faces (101) correspondem a regiões onde o potencial eletrostático é negativo devido à presença de átomos de oxigênio de coordenação 2 ao mesmo tempo em que a base da bipirâmide representa uma região onde o potencial eletrostático é positivo devido a um excesso de átomos de titânio de coordenação 5.



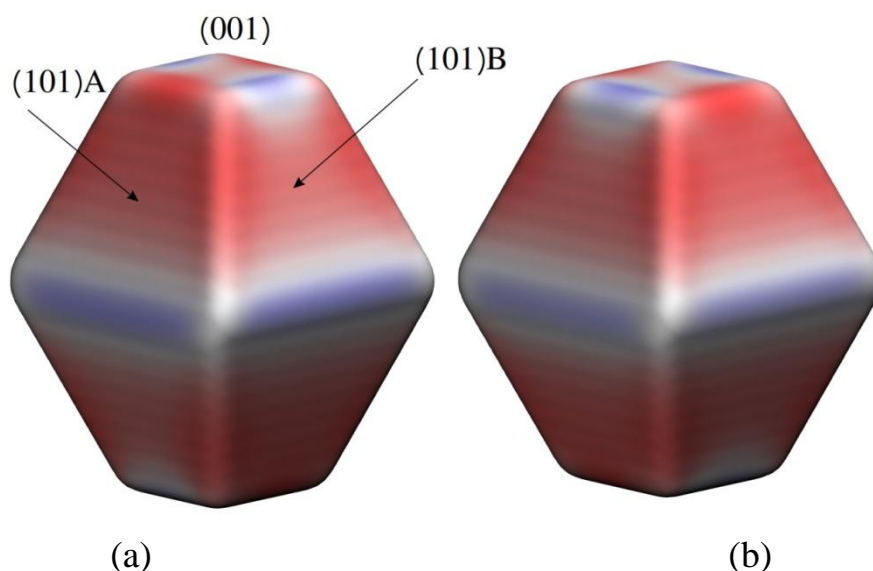


FIGURA 4.15 – Mapa de potencial eletrostático ao redor de uma nanopartícula genérica de  $\text{TiO}_2$  anatase com faces quadradas (a) e faces retangulares (b). O conjunto de pontos utilizado para calcular o potencial foi obtido a uma distância de um plano cristalino de cada uma das faces das nanopartículas. Regiões com coloração vermelha indicam potencial eletrostático mais negativo enquanto que regiões com coloração em azul representam um potencial eletrostático mais positivo.

#### 4.2.2 – Diferenças de energia livre

Para analisar as energias livres obtidas na distância de contato para uma nanopartícula do modelo 3 atribuiu-se uma cor a cada um dos pontos do grid de translação de acordo com o valor da energia livre. Para facilitar a visualização, cada um dos pontos do grid foi representado por uma esfera de van der Waals. As superfícies de energia livre de Helmholtz obtidas para as faces (001) e (101) ao redor da nanopartícula de referência podem ser vistas na figura 4.16. Um esquema de cores variando do azul escuro até o vermelho escuro e passando pelo branco foi utilizado para indicar as regiões mais e menos favoráveis à agregação de uma nanopartícula com outra. Vermelho escuro indica a região mais favorável à agregação (energia livre mais negativa) enquanto que azul escuro indica uma região menos favorável à agregação (energia livre mais positiva). Na figura 4.16 é possível notar a presença de várias regiões termodinamicamente favoráveis (*hot spots*) na superfície da nanopartícula, as

quais estão separadas por regiões termodinamicamente desfavoráveis. Como consequência dos planos cristalinos das partículas estudadas, as faces não são homogêneas, implicando múltiplas maneiras de interação que podem ser mais ou menos favoráveis, dependendo do grau de superposição de área, dos tipos de faces envolvidas e do ângulo de orientação entre as partículas.

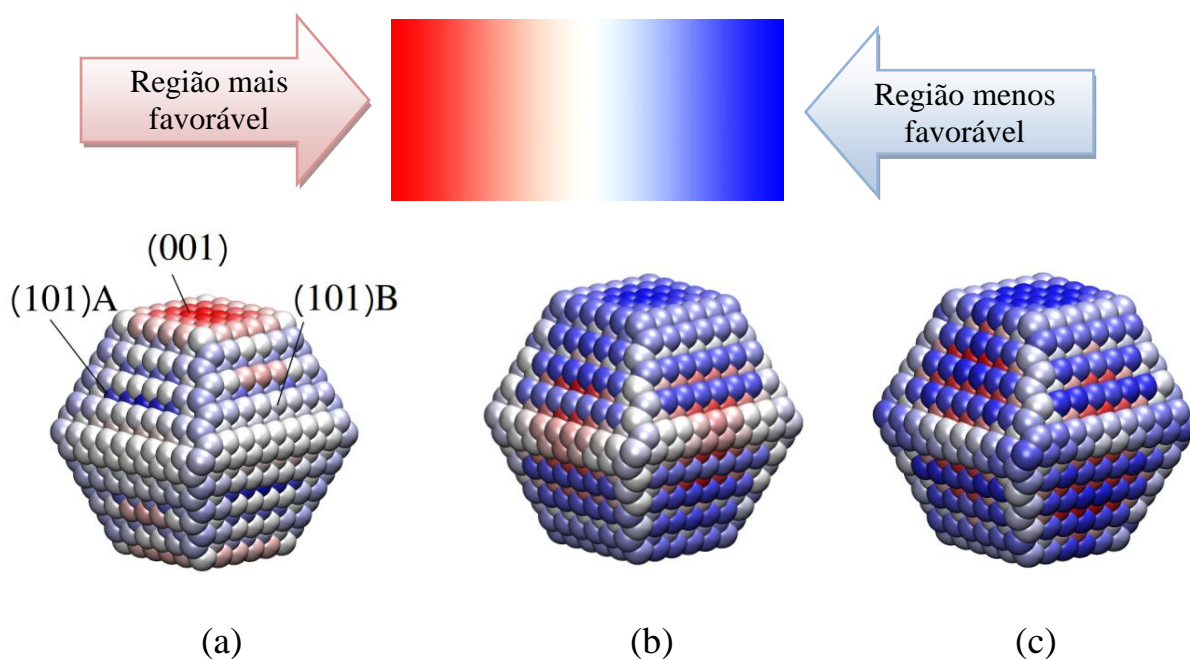


FIGURA 4.16 – Superfície de energia livre de Helmholtz para a interação de uma face (001) (a), face (101)A e face (101)B ao redor da nanopartícula de referência (modelo 3). As esferas coloridas representam cada um dos pontos do grid na distância de contato. Esquema de cores indica regiões onde a energia livre de Helmholtz é mais favorável em vermelho escuro (hot spots) enquanto que azul escuro indica regiões onde a energia livre é menos favorável.

Quando um átomo da face (001) é utilizado como centro de referência para os movimentos de translação ao redor da nanopartícula de referência, a região de energia mais favorável é a face (001) da nanopartícula de referência, enquanto que a interação com as faces (101) (A e B), bem como com os outros elementos geométricos (vértices e arestas), são interações menos favoráveis. Por outro lado, quando um átomo da face (101)A é utilizado como referência para o grid de translação, a interação mais favorável é com outra face (101)A, representando a energia livre mais favorável entre as todas as

combinações possíveis para um dímero dessas nanopartículas, o que está de acordo com o resultado obtido a partir das curvas de energia livre em função da distância para esse mesmo sistema. Já quando um átomo da face (101)B é utilizado como ponto de referência para as translações, verifica-se que a interação mais favorável é com a face (101)A da outra nanopartícula. Em outras palavras, a ordem da estabilidade relativa referente a um dímero de nanopartículas é a seguinte: (101)A-(101)A > (101)A-(101)B > (101)B-(101)B > outras combinações. Analisando novamente a figura 4.15, que mostra o potencial eletrostático a um plano de distância da partícula de referência, é possível notar que as faces (101)A possuem uma área levemente maior do que as faces (101)B, o que justifica a ordem relativa encontrada nos casos dos modelos 1 e 3 aqui estudados.

Outra maneira de se obter uma superfície de energia livre sobre a nanopartícula de referência é a partir das cascas esféricas, onde as propriedades termodinâmicas foram calculadas variando-se a distância entre os centros de massas das nanopartículas do modelo 3. Para cada direção do espaço o ponto de menor energia livre foi utilizado para plotar a superfície. A superfície gerada representa uma média termodinâmica da interação da segunda nanopartícula com a nanopartícula de referência. O esquema de cores indica regiões termodinamicamente mais favoráveis em vermelho e regiões termodinamicamente menos favoráveis em azul. Assim como os dados anteriores, a coloração vermelha intensa sobre a face (101)A na figura 4.17 mostra que essa é região da segunda nanopartícula onde a agregação é termodinamicamente mais favorável, enquanto que vértices, arestas e as outras faces representam regiões menos favoráveis.

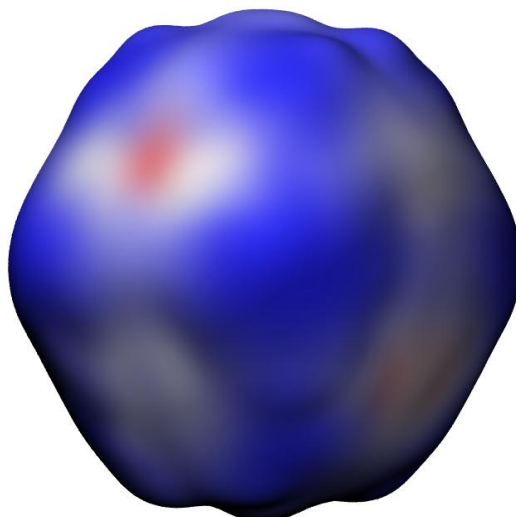


FIGURA 4.17 – Superfície de energia livre obtida por meio das cascas esféricas. Esquema de cores indica regiões onde a energia livre de Helmholtz é mais favorável em vermelho enquanto que azul indica regiões onde a energia livre é menos favorável.

Tais resultados são compatíveis com aqueles encontrados tanto por otimização de geometria total quanto por otimização de corpo rígido, como pode ser observado nas tabelas 4.1 e 4.2. Os ângulos de orientação foram calculados de acordo com os vetores definidos como mostram as figuras 4.18 e 4.19 da próxima seção.

TABELA 4.1 – Energias de interação entre os dímeros do modelo 1 após otimização de corpo rígido (OPT-CR) e otimização total (OPT-TOT).

Combinação de faces		OPT-CR (kJ/mol)	OPT-TOT (kJ/mol)
(001)-(001)	0°	-580	-744
	90°	-775	-774
(001)-(101)A	0°	-	-1296
	90°	-730	-1255
(001)-(101)B	0	-642	-1285
	90°	-707	-1223
(101)A-(101)A	0°	-2527	-4509
	180°	-5149	-4575
(101)A-(101)B	0°	-1941	-3059
	180°	-3813	-3568
(101)B-(101)B	0°	-1577	-3341
	180°	-3336	-2989

TABELA 4.2 – Energias de interação entre os dímeros do modelo 3 após otimização de corpo rígido (OPT-CR) e otimização total (OPT-TOT).

Combinação de faces	OPT-CR (kJ/mol)	OPT-TOT (kJ/mol)
(001)-(001)	0°	-2543
	90°	-2592
(001)-(101)A	A-0°	-1609
	A-90°	-1799
(001)-(101)B	B-0	-2060
	B-90°	-1774
(101)A-(101)A	0°	-3891
	180°	-8337
(101)A-(101)B	0°	-3451
	180°	-6317
(101)B-(101)B	0°	-2666
	180°	-5751

Comparada com a nanopartícula do modelo 1, a nanopartícula do modelo 3 apresenta uma maior razão entre as áreas das faces (001) e (101) e mesmo nesse caso a combinação de duas faces (101)A representa a interação mais favorável. Uma vez que experimentalmente o processo de *oriented attachment* ocorre com maior frequência na face (001), esses resultados indicam que as nanopartículas estão cineticamente presas em mínimos locais separados por altas barreiras de ativação, já que o sistema tem uma tendência termodinâmica de agregar entre duas faces (101)A. Os resultados de otimização de geometria total dispostos nas tabelas 4.1 e 4.2 também mostram que a agregação de um dímero de nanopartículas de anatase em faces mistas é mais favorável do que o *oriented attachment* nas faces (001), embora ainda menos favorável do que o *oriented attachment* nas faces (101).

Para partículas grandes, cujas contribuições das arestas e vértices podem ser desprezadas, a energia de Gibbs ( $G_1$ ) de um cristal de anatase com morfologia de bipirâmide truncada pode ser calculada conhecendo-se a energia de Gibbs padrão de formação do bulk ( $G^0$ ), as áreas das faces expostas e suas respectivas energias de superfície, de acordo com a equação 4.1

(DALMASCHIO e LEITE, 2012). As energias de Gibbs das estruturas formadas após a agregação das duas partículas pela eliminação de duas faces (101) ou de duas faces (001) correspondem ao *oriented attachment* naquelas respectivas faces cristalográficas, de acordo com as equações 4.2 e 4.3.

$$G_i \approx G^0 + 16\gamma_{(101)}A_{(101)} + 4\gamma_{(001)}A_{(101)} \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$G_{f(101)} \approx G^0 + 14\gamma_{(101)}A_{(101)} + 4\gamma_{(101)}A_{(101)} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$G_{f(001)} \approx G^0 + 16\gamma_{(001)}A_{(001)} + 2\gamma_{(001)}A_{(001)} \quad \text{Eq. 4.3}$$

onde  $G^0$  é a energia de Gibbs padrão de formação da anatase,  $G_{f(101)}$  é a energia de Gibbs de duas partículas agregadas por duas faces (101),  $G_{f(001)}$  é a energia de Gibbs de duas partículas agregadas por duas faces (001),  $\gamma_{(101)}$  é a energia por unidade de área da face (101),  $\gamma_{(001)}$  é a energia por unidade de área da face (001),  $A_{(101)}$  é a área da face (101) e  $A_{(001)}$  é a área da face (001). Os coeficientes numéricos iguais a 16 que aparecem nas equações 4.1 e 4.3 são referentes às 8 faces (101) de cada uma das partículas (16 no total) enquanto que os coeficientes iguais a 4 nas equações 4.1 e 4.2 se referem às 2 faces (001) expostas em cada partícula (4 no total). Além disso, quando o *oriented attachment* ocorre na face (101) o número de faces expostas cai de 16 para 14 (equação 4.2) e quando ele ocorre na face (001) o número de faces expostas varia de 4 para 2 (equação 4.3).

Assim, as variações de energia livre de Gibbs envolvidas no processo de *oriented attachment* na face (101) e na face (001) podem ser estimadas pelas equações 4.4 e 4.5, respectivamente:

$$\Delta G_{OA-(101)} \approx -2\gamma_{(101)}A_{(101)} \quad \text{Eq. 4.4}$$

$$\Delta G_{OA-(001)} \approx -2\gamma_{(001)}A_{(001)} \quad \text{Eq. 4.5}$$

A morfologia de um cristal de anatase obtida pela projeção de Wulff com as energias de superfície obtidas com o funcional PBE presentes na tabela 1.1 e o auxílio do software VESTA (MOMMA e IZUMI, 2011) indicam que aproximadamente 97,4% da área total da superfície do cristal correspondem às faces (101) (12,2% cada) e menos de 3% correspondem às áreas das faces (001) (1,3% cada). Sendo  $A_t$  a área total do sólido ideal gerado, a variação da energia de Gibbs para a agregação de duas partículas entre duas faces (101) é dada por  $\Delta G_{0A-(101)} \approx -0,12 A_t$  enquanto que para as faces (001) esse dado por  $\Delta G_{0A-(001)} \approx -0,025 A_t$ , correspondendo a um valor bem pequeno comparado ao anterior. Embora esse cálculo simples não leve em consideração que a agregação das nanopartículas não elimina as duas faces completamente, especialmente no caso das faces (101) pelo formato de trapézio, não seria esperada uma mudança na tendência observada, pois as diferenças de energia livre são grandes. Mesmo considerando que a superposição de área fosse de apenas 50% do valor ideal,  $\Delta G_{0A-(101)}$  ainda seria aproximadamente  $-0,060 A_t$ , implicando uma redução de energia livre bem maior comparada à outra face.

### 4.3 – Orientação relativa

As figuras 4.18 e 4.19 mostram os vetores de cada face utilizados para calcular os ângulos de orientação.

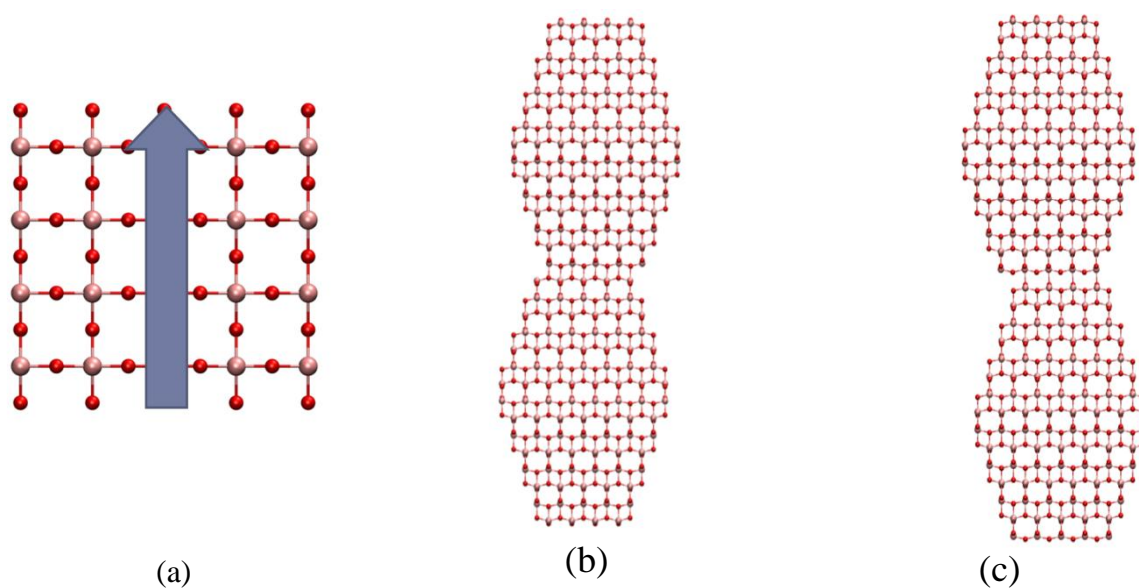


FIGURA 4.18 – Átomos da face (001) escolhidos para formar o vetor que foi utilizado para calcular os ângulos de orientação (a). Exemplo de orientação em  $0^\circ$  (b) e orientação em  $90^\circ$ .

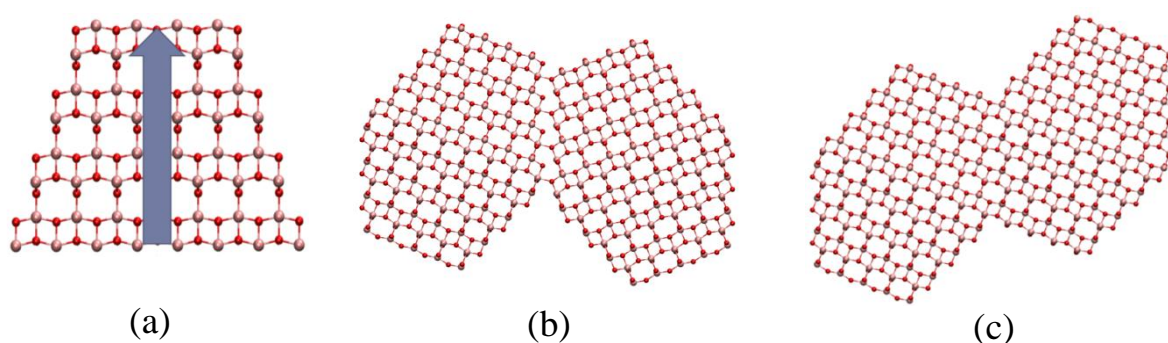


FIGURA 4.19 - Átomos das faces (101) escolhidos para formar o vetor que foi utilizado para calcular os ângulos de orientação (a). Exemplo de orientação em  $0^\circ$  (b) e orientação em  $180^\circ$  (c).

Os resultados das tabelas 4.1 e 4.2 mostram que existem diferenças significativas nas energias dos dímeros em  $0^\circ$  e  $180^\circ$  quando as partículas agregam pelas faces (101). As configurações com ângulo em  $180^\circ$  representa o *oriented attachment* enquanto que em  $0^\circ$  as estruturas são conhecidas com *twins*. De um modo geral, as configurações em  $180^\circ$  são mais estáveis do que as configurações em  $0^\circ$ , resultando em uma energia de interação mais favorável entre os dímeros devido ao total alinhamento cristalográfico, como é esperado.



Visualmente, pode-se perceber que o encaixe das nanopartículas entre duas faces (001) é melhor com a orientação em  $0^\circ$  do que em  $90^\circ$ , devido ao total alinhamento dos planos cristalográficos. A mesma conclusão pode ser obtida a partir de cálculos de DFTB (POREZAG et al., 1995; SEIFERT et al., 1996), que revelaram que a primeira conformação é cerca de 200 kJ/mol mais estável que a segunda para um dímero de nanopartículas do modelo 1. Na configuração em  $0^\circ$  a agregação leva à formação de uma estrutura de *bulk*. O mesmo não é observado na configuração em  $90^\circ$ . Entretanto, cálculos de otimização de geometria de corpo rígido mostraram uma inversão nessa tendência para as nanopartículas dos modelos 1 e 3. Após otimização total das estruturas observou-se que a tendência correta é observada para o modelo 3 enquanto que para o modelo 1 a inversão permanece mesmo após esse procedimento, como pode ser visto nas tabelas 4.3 e 4.4.

TABELA 4.3 – Energias de interação entre os dímeros do Modelo 1 após otimização de corpo rígido (OPT-CR) e otimização total (OPT-TOT). As combinações mais estáveis para cada otimização estão destacadas em negrito.

Ângulo	OPT – CR (kJ/mol)	OPT-TOT (kJ/mol)
$0^\circ$	-580	-744
$90^\circ$	<b>-775</b>	<b>-774</b>

TABELA 4.4 – Energias de interação entre os dímeros do Modelo 3 após otimização de corpo rígido (OPT-CR) e otimização total (OPT-TOT). As combinações mais estáveis para cada otimização estão destacadas em negrito.

Ângulo	OPT – CR (kJ/mol)	OPT-TOT (kJ/mol)
$0^\circ$	-2543	<b>-2921</b>
$90^\circ$	<b>-2592</b>	-2443

Uma vez que existe uma diferença entre as áreas das faces (001) nos dois modelos, suspeitava-se que existia uma dependência da estabilidade relativa dos dímeros nessas diferentes orientações com o tamanho da área dessa face. Além disso, nota-se também que as configurações em  $90^\circ$  correspondem a

interações entre regiões positivas e negativas do potencial eletrostático da figura 4.15, as quais são geradas pelos átomos das respectivas arestas. Para confirmar essa hipótese, o modelo 5 foi empregado nesse estudo, já que ele possui uma área da face (001) bem maior comparado aos modelos 1 e 3 e mantém o mesmo grau de truncamento do modelo 1. De fato, como visto na tabela 4.3, os resultados da energia de interação mostram que o comportamento correto esperado para orientação entre duas faces (001) é observada para o modelo 5, mesmo com apenas cálculo de *single point*, indicando que efeitos de borda são importantes para a consideração da tendência correta. Além disso, a análise da energia relativa das orientações para a agregação entre dímeros dos modelos 2 e 4 mostram uma estabilidade maior da conformação em 0° comparativamente ao dímero em 90° como seria esperado, mesmo no modelo 2, cujas faces (001) possuem menores áreas comparativamente ao modelo 3. Os resultados estão dispostos na tabela 4.5.

TABELA 4.5 – Comparação entre as componentes de energia para duas orientações possíveis para a agregação de duas nanopartículas idênticas na face (001) para os cinco diferentes modelos estudados. As componentes de energia foram calculadas após a otimização de corpo rígido para os modelos 1, 2, 3 e 4 e apenas após um *single point* para o modelo 5. As orientações mais estáveis para cada modelo estão destacadas em negrito.

Ângulo	Componente	M1	M2	M3	M4	M5
0°	Coulomb (kJ/mol)	-843	-1252	-3693	-4754	-16237
	Buckingham (kJ/mol)	+263	+456	+1150	+1453	+5280
	Total (kJ/mol)	-580	<b>-796</b>	-2543	<b>-3301</b>	<b>-10957</b>
90°	Coulomb (kJ/mol)	-924	-942	-3025	-3117	-10717
	Buckingham (kJ/mol)	+166	+183	+426	+418	+2514
	Total (kJ/mol)	<b>-757</b>	-759	<b>-2599</b>	-2699	-8203

A análise das arestas mostrada nas figuras 4.17 (c) e 4.18 (c) revelam a origem dessa aparente contradição: nos modelos 1, 3 e 5, onde as faces (001) são quadradas, existe uma estabilização extra da conformação em  $90^\circ$  devida às interações entre **dois pares** de arestas: uma das arestas apresenta apenas átomos de oxigênio enquanto a outra apresenta oxigênios e titânios alternados, como observado na seção 4.2.1. Isso confere à estrutura uma estabilização adicional por conta desses efeitos de borda. Assim, à medida que aumentamos a área da face (001), a contribuição das arestas frente à área total da face também diminui. Portanto, em partículas grandes, como no caso do modelo 5, esse efeito é reduzido significativamente. Isso justifica porque o modelo 5 apresenta a tendência correta para o ângulo de orientação mesmo para um simples cálculo de *single point* enquanto que no modelo 1 a inversão persiste mesmo após relaxação total das estruturas. Já no caso dos modelos 2 e 4, as análises das arestas revelam que a estabilização extra em virtude dos efeitos de borda ocorre apenas entre **um par** de arestas, já que as faces (001) desses modelos são retangulares. Assim, essa estabilidade extra dada à orientação em  $90^\circ$  não é suficiente para garantir a inversão da estabilidade relativa. Desta maneira, o comportamento correto é observado para esses modelos, mesmo eles apresentando uma pequena área nessas faces.

É importante notar que em todos os casos estudados observa-se que a componente de Buckingham é sempre repulsiva para ambas as conformações. Isso se deve ao fato de que nas distâncias de contato, as ligações químicas Ti – O apresentam comprimentos que correspondem à região repulsiva do potencial de Buckingham, sendo compensados pelas interações coulômbicas bastante atrativas nessas mesmas distâncias. Além disso, devido ao maior número de ligações químicas interpartículas formadas, a conformação em  $0^\circ$  apresenta as componentes coulômbicas mais negativas (exceto para o modelo 1, onde os efeitos de borda são mais expressivos), acompanhadas das componentes de Buckingham mais repulsivas, com pode ser notado na tabela 4.5. Nota-se também que embora a componente de Buckingham seja significativa na

distância de contato (tabela 4.5), ela não é expressiva em grandes distâncias de separação. Por exemplo, quando a distância entre os centros de massas do modelo 3 é igual a 5 nm, cuja menor distância entre dois átomos é igual a 1,3 nm, a energia de interação corresponde -20,0 kJ/mol. Nesse caso, a componente eletrostática é igual -19,0 kJ/mol e a componente de Buckingham corresponde a apenas -1,0 kJ/mol. De fato, enquanto energia eletrostática varia com o inverso da distância, a componente de dispersão, termo dominante da equação de Buckingham em longas distâncias, varia com o inverso da sexta potência da distância, o que justifica as diferenças encontradas. Assim, como observado por ZHANG e BANFIELD (2012), esses resultados indicam que o processo de agregação é altamente dominado pela componente coulômbica do potencial que descreve as interações do sistema.

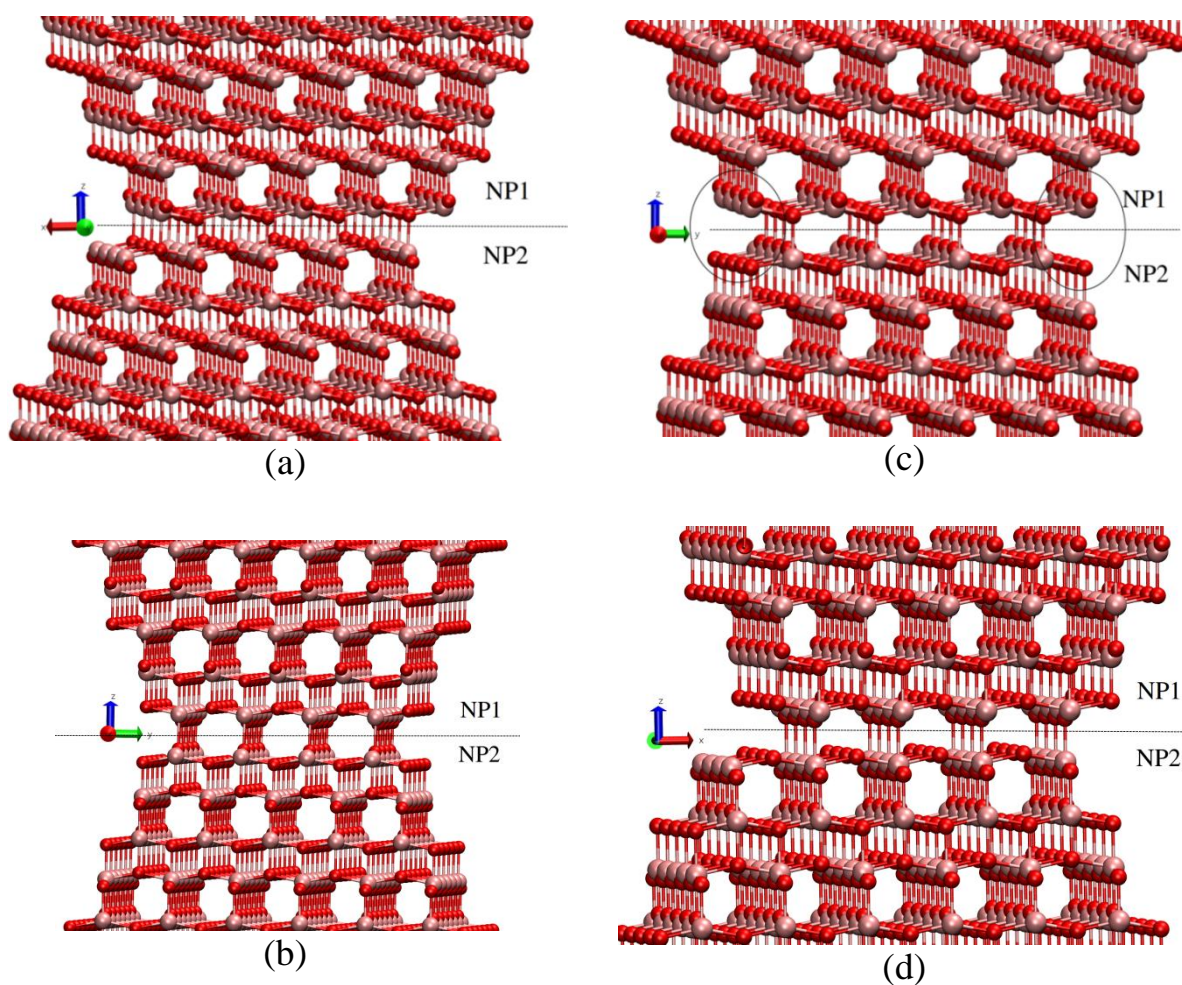


FIGURA 4.20 – Diferentes configurações para as interações das faces (001)-(001) nos modelos com faces (001) quadradas. Orientação em  $0^\circ$  sob dois pontos de vistas diferentes são apresentadas em (a) e (b). Orientação em  $90^\circ$  sob dois pontos de vistas diferentes são apresentados em (c) e (d). Átomos destacados em (c) revelam a estabilização extra na orientação de  $90^\circ$  devido à interação entre dois pares de arestas.

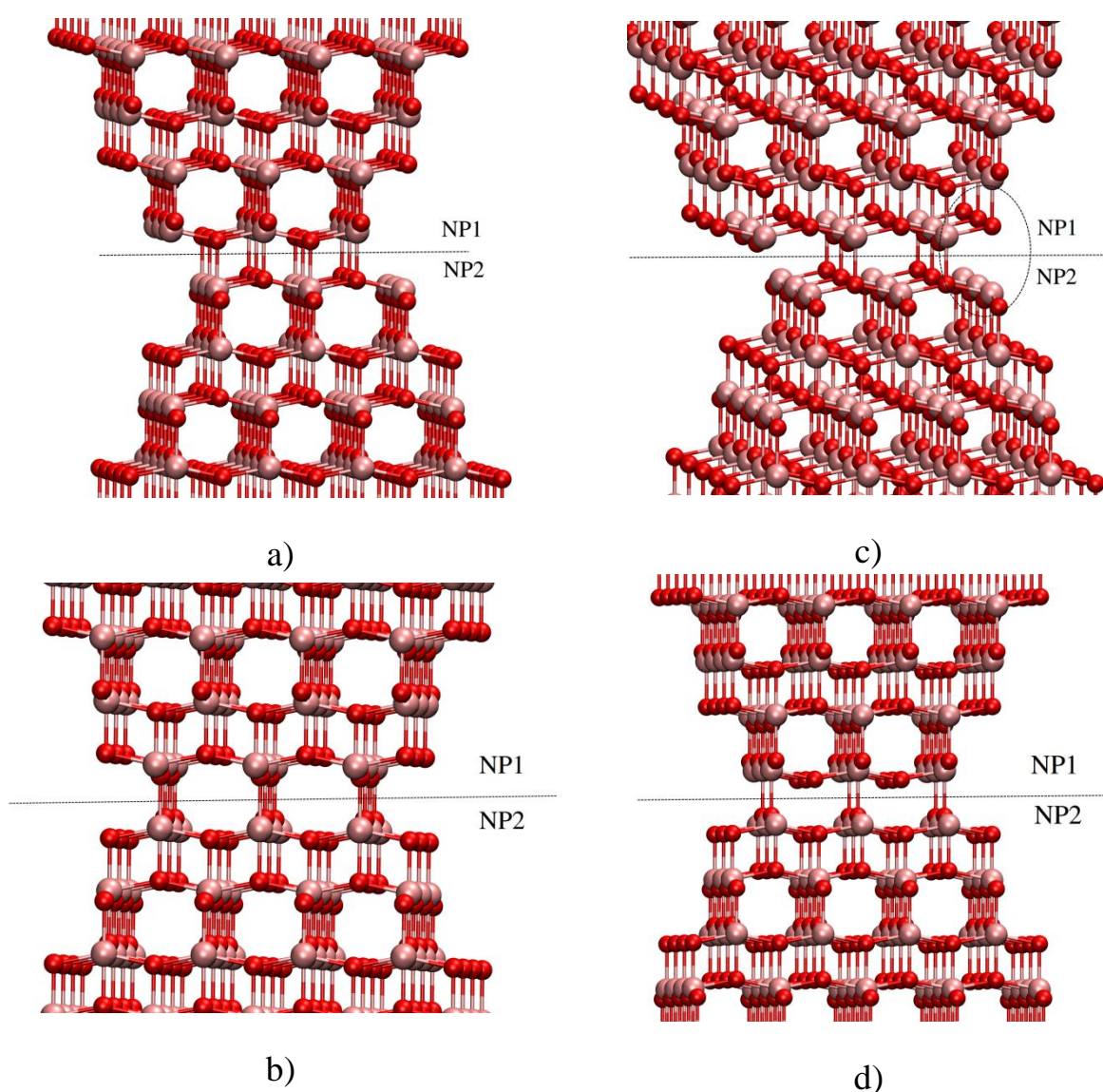


FIGURA 4.21 – Diferentes configurações para as interações das faces (001)-(001) nos modelos com faces (001) retangulares. Orientação em  $0^\circ$  sob dois pontos de vistas diferentes são apresentadas em (a) e (b). Orientação em  $90^\circ$  sob dois pontos de vistas diferentes são apresentados em (c) e (d). Átomos destacados em (c) revelam a estabilização extra na orientação de  $90^\circ$  devido às interações entre apenas um par de arestas.

#### 4.4 – Energia de interação em função do ângulo de orientação

Embora as informações acerca das possíveis orientações para a agregação dos dímeros 1 e 3 estejam presentes nas curvas de energia livre em função da distância de separação entre um dímero de nanopartículas, as estruturas correspondentes às diferentes orientações para a coalescência na face (001) apresentam-se aproximadamente no mesmo valor de distância entre os

centros de massas dos dímeros. Assim, a extração da variação da energia livre em função do ângulo de orientação a partir das curvas de energia livre *versus* distância não é direta. Desta maneira, optou-se por fixar o ângulo de interação e fazer uma otimização da estrutura dentro da aproximação de corpo rígido. O resultado para um dímero de nanopartículas do modelo 3 é mostrado na figura 4.22.

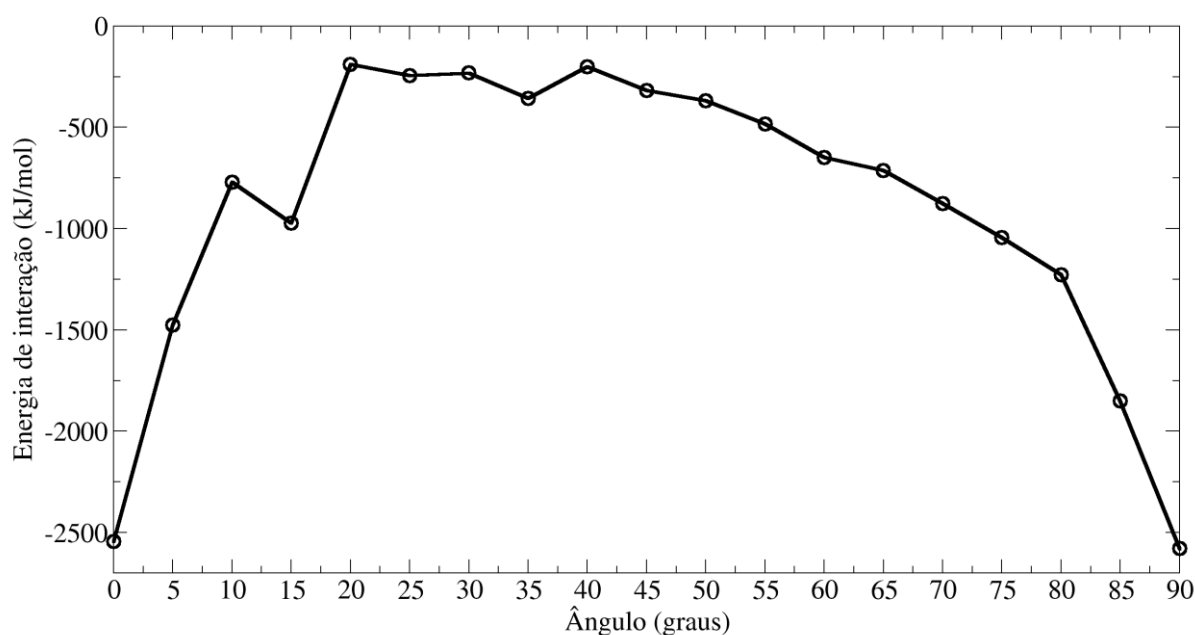


FIGURA 4.22 – Energia de interação entre duas faces (001) para o dímero de nanopartículas do modelo 3 em função do ângulo de orientação.

A curva da figura 4.22 mostra que embora seja favorável a rotação de  $0^\circ$  para  $90^\circ$ , o sistema precisaria vencer uma barreira extremamente alta de mais de 2000 kJ/mol. Assim, como já discutido anteriormente, o desalinhamento dos planos cristalográficos confere ao sistema uma energia muito ruim, devido às repulsões eletrostáticas entre átomos iguais (Ti-Ti e O-O). Desta maneira, se uma colisão entre duas partículas é efetiva, gerando em uma estrutura por OA, é pouco provável que o sistema se reorganize por rotação para atingir outro mínimo mais estável, já que isso envolveria a quebra simultânea das ligações químicas entre os cristais, o que é energeticamente desfavorável. Assim, rotações e alinhamento devem acontecer quando contato inicial for entre

elementos geométricos que levem a baixas barreiras de ativação, como vértices e arestas, já que essas interações não envolvem muitas ligações químicas.



## 5 – CONCLUSÕES

A metodologia empregada mostrou-se suficientemente robusta para estudar os sistemas de interesse. As varreduras feitas empregando-se os grids esféricos e os grids na distância de contato revelaram-se de extrema importância para a localização das diferentes combinações de vértices, arestas e faces das nanopartículas estudadas.

Os resultados indicam que embora seja termodinamicamente mais favorável a agregação nas faces (101), as partículas coalescem nas faces (001) porque essa configuração corresponde ao primeiro mínimo estável que é encontrado na curva de energia *versus* distância quando os centros de massa de duas partículas são aproximados a partir de uma grande distância de separação. Além disso, foi possível observar que existem regiões favoráveis (hot spots) separadas por altas barreiras de ativação, as quais são termodinamicamente desfavoráveis, além da existência de orientações preferenciais para a coalescência.

Dois tipos de faces (101) puderam ser identificados nas nanopartículas estudadas. Embora para grandes sistemas as pequenas diferenças não resultem em energias significativamente diferentes, nos modelos trabalhados (sistemas pequenos) as pequenas diferenças foram suficientes para resultar em energias bem distintas.

Efeitos de bordas mostraram-se extremamente importantes na estabilidade de um dímero de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Embora a intuição química e os cálculos quânticos (DFTB) apontassem para uma estabilidade maior da configuração em  $0^\circ$  comparada à configuração em  $90^\circ$ , os resultados obtidos com o campo de força clássico para o modelo 1 mostraram uma inversão nessa estabilidade relativa. Foi observado que a interação entre dois pares de arestas na configuração em  $90^\circ$  resultava em uma estabilidade extra, dando origem à inversão encontrada. Contudo, no modelo 5, a tendência correta foi verificada, já que nesse caso as faces (001) possuem áreas suficientemente

grandes para que as contribuições das arestas na energia de interação sejam comparativamente pequenas.

Um ponto importante a ser destacado é o papel dos vértices no processo de coalescência. Uma vez que a distância entre o centro de massa e esse elemento geométrico representa o maior valor entre todos aqueles possíveis para as nanopartículas estudadas, a interação entre dois vértices deve ser fundamental para que o processo de agregação ocorra. Uma vez que essa interação representa o primeiro mínimo na curva de energia livre, ela pode direcionar o processo de coalescência entre duas faces (001), o qual representa o primeiro mínimo estável da curva.

Foi observado que a entropia não tem um papel significativo no processo de coalescência das nanopartículas aqui estudadas, mesmo a altas temperaturas. No mundo real, essas nanopartículas apresentam mais entropia do que o simulado, já que a relaxação da estrutura interna implica maior grau de liberdade ao sistema. Apesar disso, não se espera que a entropia passe a ter um papel decisivo na descrição do processo de agregação, já que o mínimo global representa uma orientação muito específica dos planos cristalinos e pequenas mudanças em torno das posições de equilíbrio acarretam em um grande aumento da energia de interação devido ao desalinhamento das partículas.

## REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, M. J.; MURTOLA, T.; KUTZNER, C.; HESS, B. & LINDAHL, E. “Gromacs: high performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers”. *SoftwareX* **1-2**: 19, 2015.
- ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, Oxford University Press, 1987. cap. 6.
- ALIMOHAMMADI, M. & FICHTHORN, K. A. “Molecular dynamics simulation of the aggregation of titanium dioxide nanocrystals: preferential alignment”. *Nano Lett.*, **9** (12): 4198, 2009.
- ARROUVEL, C.; DIGNE, M.; BREYSSE, M.; TOULHOAT, H. & RAYBAUD, P. “Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase-TiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -alumina catalytic supports”. *J. Catal.*, **222**: 156, 2004.
- BARNARD, A. S. & CURTISS, L. A. “Prediction of TiO<sub>2</sub> nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry” *Nano Lett.*, **5**: 1261, 2005.
- BARMPARIS, G. D.; LODZIANA, Z.; LOPEZ, N. & REMEDIAKIS, L. N. “Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations”. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **6**: 361, 2015.
- BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M., DINOLA, A. & HAAK, J. R. “Molecular dynamics with coupling to an external bath”. *J. Chem. Phys.*, **81**: 3684, 1984.
- BUFFAT, P. & BOREL, J. P. “Size effect on the melting temperature of gold particles”. *Phys. Rev. A*, **13** (6): 2287, 1976.
- CHEN, C.; HU, R.; MAI, K.; REN, Z.; WANG, H.; QIAN, G. & WANG, Z. “Shape evolution of highly crystalline anatase TiO<sub>2</sub> nanobipyramids”. *Cryst. Growth Des.*, **11**: 5221, 2011.
- CHEN, J. & LEE, J. D. “The buckingham catastrophe in multiscale modeling of fracture”. *Int. J. Theor. Appl. Multi. Mech.*, **2**(1): 3, 2011.
- COOMBES, C. J. “The melting of small particles of lead and indium”. *J. Phys. F: Metal Phy.*, **2**: 441, 1972.

DALMASCHIO, C. J. Estudo Do Crescimento E Automontagem De Nanocristais Coloidais. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2012. Tese de doutorado, 86 p.

DALMASCHIO, C. J. & LEITE, E. R. “Detachment induced by rayleigh-instability in metal oxide nanorods: insights from  $\text{TiO}_2$ ”. *Cryst. Growth Des.*, **12** (7): 3668, 2012.

DIEBOLD, U. “The surface science of titanium dioxide”. *Surf. Sci. Rep.*, **48**: 53, 2003.

DINH, C. T.; NGUYEN, T. D.; KLEITZ, F. & DO, T. O. “Shape-controlled synthesis of highly crystalline titania nanocrystals”. *ACS Nano*, **3** (11): 3737, 2009.

FARADAY, M. “The bakerian lecture – experimental relations of gold (and other metals) to light”. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **147**: 145, 1857.

FICHTHORN, K. A. & QIN, Y. “Molecular-dynamics simulation of colloidal nanoparticle forces”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**: 5477, 2006.

FICHTHORN, K. A. & QIN, Y. “Molecular-dynamics simulation of forces between nanoparticles in a Lennard-Jones liquid”. *J. Chem. Phys.*, **119** (18): 9745, 2003.

FICHTHORN, K. A. & QIN, Y. “Molecular dynamics simulation of the forces between colloidal nanoparticles in Lennard–Jones and n-decane solvent”. *Granular Matter*, **10**: 105, 2008.

GOLDSTEIN, A. N.; ECHER, C. M. & ALIVISATOS, A. P. “Melting in semiconductor nanocrystals”. *Science*, **256**: 1425, 1992.

HADJIIVANOV, K. I & KLISSURSKI, D. G. “Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts”. *Chem. Soc. Rev.*, **25**: 61, 1996.

GONG, X. & SELONI, A. “Reactivity of anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles: the role of the minority (001) surface”. *J. Phys. Chem. Lett.* **109**: 19560, 2005.

ISAIKAN, R. J.; NTAIS, S. & BARANOVA, E. “Particle size effect on catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles for complete ethylene oxidation”. *Appl. Catal. A*, **465**: 87, 2013.

JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. Hoboken, John Wiley & Sons, 1999. cap. 1.

- KOPARDE, V. N. & CUMMINGS, P. T. “Molecular dynamics simulation of titanium dioxide nanoparticle sintering”. *J. Phys. Chem. B*, **109**: 24280, 2005.
- LAZZERI, M.; VITTADINI, A. & SELLONI, A. “Structure and energetic of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces”. *Phys. Rev. B*, **63**: 155409, 2001.
- LEE, E. J. H.; RIBEIRO, C.; LONGO, E. & LEITE, E. R. “Oriented attachment: an effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals”. *J. Phys. Chem. B*, **109**: 20842, 2005.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. & YATES, J. T. “Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results”. *Chem. Rev.*, **95**(3): 735, 1995.
- LV, W.; HE, W.; WANG, X.; NIU, Y.; CAO, H.; DICKERSON, J. H. & WANG, Z. “Understanding the oriented-attachment growth of nanocrystals from an energy point of view: a review”. *Nanoscale*, **6**: 2531, 2014.
- MARTÍNEZ, L.; BORIN, I. A. & SKAF, M. S. “Fundamentos de simulação por dinâmica molecular”. IN: Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. MORGON, N. H. & COUTINHO, K. (Eds.). São Paulo, Editora Livraria da Física, 2007. p. 413–452.
- MATSUI, M. & AKAOGI, M. “Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO<sub>2</sub>”. *Mol. Simul.*, **6**: 239, 1991.
- MCQUARRIE, D. A. & SIMON, J. D. *Molecular thermodynamics*. 3a ed. Sausalito, University Science Books, 1999. cap. 3.
- MOMMA, K. & IZUMI, F. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”. *J. Appl. Crystallogr.*, **44**: 1272, 2011.
- NARAYANAN, R. & EL-SAYED, M. A. “Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution”. *Nano. Lett.*, **4**: 1343, 2004.
- PENN, R. L. & BANFIELD, J. F. “Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania”. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63** (10): 1549, 1999.
- POREZAG, D.; FRAUEHEIM, T.; KÖHLER, T.; SEIFERT, G. & KASCHNER, R. “Construction of tight-binding-like potentials on basis of density-function theory”. *Phys. Rev. B*, **51**: 12947, 1995.

RAJU, M.; VAN DUIN, A. C. T. & FICHTHORN, K. "Mechanisms of oriented attachment of TiO<sub>2</sub> nanocrystals in vacuum and humid environments: reactive molecular dynamics". *Nano Lett.*, **14**: 1836, 2011.

RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge, Cambridge University Press, 1995. cap. 12.

SEIFERT, G.; POREZAG, D. & FRAUENHEIM, T. "Calculations of molecules, clusters and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme". *Int. J. Quantum Chem.*, **58**: 185, 1996.

SOBRINHO, D. G. *Estudo Teórico Computacional De Suspensões Coloidais De Nanopartículas Em Solventes Orgânicos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2013. Dissertação de mestrado, 76 p.

SWAMY, V.; GALE, J. D.; & DUBROVINSKY, L. S. "Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO<sub>2</sub> polymorphs". *J. Phys. Chem. Solids*, **62**: 887, 2001.

VAN GUNSTEREN, W. F. & BERENDSEN, H. J. C. "A leap-frog algorithm for stochastic dynamics". *Mol. Simulat.*, **1** (3): 173, 1988.

VAN GUNSTEREN, W. F. & BERENDSEN, H. J. C. "Computer simulations of molecular dynamics: methodology, applications and perspectives in chemistry". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**: 992, 1990.

VITTADINI, A.; CASARIN, M. & SELLONI, A. "Chemistry of and on TiO<sub>2</sub>-anatase surfaces by DFT calculations: a partial review". *Theor. Chem. Acc.*, **117** (5-6); 663, 2007.

YANG, H. G.; SUN, C. H.; QIAO, S. Z.; ZOU, J.; LIU, G.; SMITH, S. C.; CHENG, H. M. & LU, G. Q. "Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets". *Nature*, **453**: 638, 2008.

YING, Y.; QING, F.; WEIHUA, W.; YIN, W. "First-principle study on the electronic and optical properties of the anatase TiO<sub>2</sub> (101) surface". *J. Semicond.*, **34** (7): 73004, 2013.

ZHANG, H. & BANFIELD, J. "Interatomic coulombic interactions as the driving force for oriented attachment". *Crys. Eng. Comm.*, **16**: 1568, 2014.

ZHANG, H. & BANFIELD, J. "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania". *J. Mater. Chem.*, **8** (9): 2073, 1998.

ZHANG, H. & BANFIELD, J. “Energy calculations predict nanoparticle attachment orientations and asymmetric crystal formation”. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**: 2882, 2012.

ZHOU, Y. & FICHTHORN, K. A. “Microscopic view of nucleation in the anatase-to-rutile transformation”. *J. Phys. Chem. C*, **116**: 8314, 2012.