



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de Rio Claro

Renato de Oliveira Peixoto

**Estudo de propriedades vibracionais em sistema de
baixa dimensionalidade**

Orientador: Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

Rio Claro – SP

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Renato de Oliveira Peixoto

ESTUDO DE PROPRIEDADES VIBRACIONAIS EM SISTEMA DE BAIXA DIMENSIONALIDADE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

Rio Claro - SP

2019

P379e Peixoto, Renato de Oliveira
Estudo de propriedades vibracionais em sistema
de baixa dimensionalidade / Renato de Oliveira
Peixoto. -- Rio Claro, 2019
94 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências
Exatas, Rio Claro
Orientador: Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

1. Dinâmica Molecular. 2. Dispersão de fônons. 3.
Grafeno. 4. Bifenileno. 5. Nanotubos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro.
Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Renato de Oliveira Peixoto

ESTUDO DE PROPRIEDADES VIBRACIONAIS EM SISTEMA DE BAIXA DIMENSIONALIDADE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos
Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP – Rio Claro, SP

Prof. Dr. Luiz Antônio Barreiro
Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP – Rio Claro, SP

Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca
Instituto de Física “Gleb Wataghin” – Unicamp – Campinas, SP

Conceito: Aprovado.

Rio Claro, SP, 26 de Fevereiro de 2019.

A todos que buscam aprender.

Agradecimentos

Aos meu pais, Crezio Peixoto e Maristela de Oliveira Peixoto pelo carinho e incentivo.

Ao Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos, pelo estímulo, paciência e seus ensinamentos transmitidos durante todos os estudos realizados.

A Juliana Cavalcante Firmino, por sempre me apoiar e estar presente nos bons momentos. Além de escutar, aconselhar, incentivar e confortar, com paciência, carinho e fé.

Aos amigos e colegas de estudos durante este trabalho.

Aos colaboradores do Departamento de Física da UNESP – Rio Claro, e o programa de pós-graduação.

Esta pesquisa tornou-se possível graças aos recursos computacionais disponibilizados pelo Núcleo de Computação Científica (NCC/GridUNESP) da Universidade Estadual Paulista (UNESP).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Neste trabalho, tivemos como objetivo obter a dispersão de fônons de materiais bidimensionais, por meio de simulações de dinâmica molecular clássica, a fim de examinar propriedades mecânicas e elásticas, como a velocidade do som, módulo volumétrico, módulo de cisalhamento, coeficiente de Poisson e módulo de Young. Apresentamos as principais características da ferramenta utilizada na investigação, o método de dinâmica molecular clássica. Abordamos o Algoritmo *Velocity Verlet*, empregado para a integração das equações de movimento; o *Ensemble* estatístico, utilizado para realizar as simulações; o termostato de Nosé-Hoover, responsável por regular a temperatura do sistema; e os potenciais que descrevem as interações atômicas. Utilizamos potenciais reativos, sendo eles Tersoff, Tersoff-2010, AIREBO e ReaxFF. As simulações computacionais foram realizadas através do *software* LAMMPS. Além disso, discorreremos sobre a dinâmica de rede, a obtenção das curvas de dispersão a partir da construção da matriz dinâmica, por meio da matriz dos coeficientes de rigidez baseado nos deslocamentos dos átomos. Os materiais de baixa dimensionalidade investigados nesta dissertação são derivados do carbono como o grafeno, grafeno bifenileno – BPC e nanotubos. As propriedades vibracionais e elásticas calculadas, para o grafeno foram comparadas com resultados experimentais para o grafite no plano e resultados de simulações de dinâmica molecular. O grafeno bifenileno e os nanotubos de carbono foram comparados com os valores do grafeno. Os demais materiais, nanotubos de bifenileno, foram comparados com os nanotubos de carbono. Dentre os potenciais, o Tersoff-2010 mostrou ser o que melhor representa as grandezas calculadas para o grafeno em relação aos resultados encontrados na literatura.

Palavras-chave: Dinâmica Molecular. Dispersão de fônons. Grafeno. Bifenileno. Nanotubos.

Abstract

In this work, we aimed to obtain the phonon dispersion of two-dimensional materials by classical molecular dynamics simulations, in order to explore mechanical and elastical properties, such as velocity of sound, volumetric modulus, shear modulus, Poisson's ratio, and Young's modulus. We present the main features of the tool used in the research, the classical molecular dynamics method. We approach the Velocity Verlet Algorithm, used for the integration of the equations of motion; the statistical Ensemble, used to perform the simulations; Nosé-Hoover's thermostat, responsible for regulate the system temperature; and the potentials that describe the atomic interactions. We used reactive potentials, being Tersoff, Tersoff-2010, AIREBO and ReaxFF. The computational simulations were performed through LAMMPS software. In addition, we will discuss lattice dynamics, the obtaining the dispersion curves from the dynamic matrix construction, through the matrix of stiffness coefficients based on the displacements of the atoms. The low-dimensional materials investigated in this dissertation are derived from carbon such as graphene, graphene biphenylene - BPC and nanotubes. The calculated vibrational and elastical properties for graphene were compared with experimental results for graphite in-plane and results of molecular dynamics simulations. Graphene biphenylene and carbon nanotubes were compared with graphene values. The other materials, biphenylene nanotubes, were compared with carbon nanotubes. Among the potentials, the Tersoff-2010 demonstrated to be the best represents the calculated values for the graphene in relation to the results found in the literature.

Keywords: Molecular dynamics. Phonon dispersion. Graphene. Biphenylene. Nanotubes.

SUMÁRIO

Capítulo 1	15
Introdução	15
Capítulo 2	21
Fundamentos Teóricos	21
2.1 Dinâmica molecular	21
2.2 Algoritmo Velocity Verlet	22
2.3 Ensemble	23
2.3.1 Ensemble canônico	23
2.4 Termostato de Nosé-Hoover	24
2.5 Potenciais reativos	27
2.5.1 Tersoff	28
2.5.2 AIREBO	29
2.5.3 ReaxFF	34
2.5.3.1 Ordem de ligação e energia de ligação	34
2.5.3.2 Átomo sobrecoordenado e subcoordenado	36
2.5.3.3 Termos de ângulos de valência	36
2.5.3.4 Energia de penalidade	38
2.5.3.5 Ângulos de torção	38
2.5.3.6 Sistemas conjugados	39
2.5.3.7 Interação não ligantes de van der Waals	40
2.5.3.8 Interação de Coulomb	40
Capítulo 3	41
Propriedades Vibracionais e Elásticas	41
3.1 Dinâmica de rede	42
3.2 Dispersão de fônons na dinâmica molecular	44
3.3 Propriedades elásticas	48
Capítulo 4	53
Aplicações e Resultados	53
Capítulo 5	89
Conclusão e Perspectivas	89
REFERÊNCIAS	91

CAPÍTULO 1

Introdução

Estudar as propriedades vibracionais de materiais nanométricos é de grande importância para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, permitindo que novos equipamentos sejam mais eficientes e de tamanho reduzido, como os processadores. Tal estudo pode ser realizado por meio da dispersão de fônons (SIMON, 2013) (DOVE, 1993), um método que fornece a relação entre frequência de oscilação e vetor de onda, possibilitando analisar propriedades físicas como calor específico, condutividade térmica, propagação do som e condutividade elétrica em uma dinâmica atomística.

No estudo de dinâmica atomística podemos empregar métodos clássicos como Monte Carlo (METROPOLIS; ULAM, 1949) e Dinâmica Molecular (ALDER; WAINWRIGHT, 1959) (DM), e quânticos como, *ab initio* (LEVINE, 1991) e Teoria do Funcional da Densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964). Neste trabalho, utilizamos a DM, que possibilita uma análise do comportamento físico-químico de átomos com um ponto de vista clássico. A partir de simulações computacionais, a DM possibilita que estudos em nível molecular possam ser investigados calculando a evolução de um sistema em uma escala de tempo discretizado em intervalos finitos. O método clássico consiste em determinar a trajetória de átomos por meio da resolução das equações de Newton¹, proporcionando compreender a dinâmica, estrutura e a termodinâmica de sistemas nanométricos. Também permite obter informações microscópicas como posição e velocidade, e macroscópicas como, energia, pressão e capacidade térmica. Na DM, a partir da posição dos átomos é empregado um potencial interatômico para calcular a força de interação entre eles, e com o uso de um integrador numérico é possível obter a aceleração, velocidade e a nova posição dos átomos, repetindo esse ciclo até a simulação finalizar.

Um potencial interatômico é formulado utilizando parâmetros obtidos por métodos quânticos ou experimentais para descrever de maneira específica a energia potencial para um certo tipo de sistema em particular. Um potencial reativo permite

¹ O uso das equações de Newton é permitido devido aos potenciais utilizados apresentarem uma complexidade de parâmetros muitas vezes obtidos por métodos quânticos, desempenhando assim um sistema quântico real.

descrever possíveis reações químicas (criação e dissociação de ligações) na simulação, alguns exemplos de potenciais reativos são Tersoff (TERSOFF, 1988), AIREBO (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000) e ReaxFF (van DUIN; *et al.*, 2001). O Tersoff é um potencial reativo muito utilizado que permite reproduzir a formação e dissociação de ligações químicas. O AIREBO é baseado na ordem de ligação e interações não ligantes através de um potencial de torção. O ReaxFF é formulado em contribuições parciais de energia como ordem de ligação e distância de ligação, ângulo de valência e interações de van de Waals e Coulomb.

A DM é uma ferramenta empregada em estudos aprofundados de nanoescala, possibilitando a investigação de propriedades e características físicas e químicas. Com o avanço tecnológico e a capacidade de análise de dados mais eficientes, possibilita o estudo de sistemas moleculares cada vez maiores, podendo chegar na ordem de 10^9 átomos (KADAU; GERMANN; LOMDAHL, 2006) (CHEN; *et al.*, 2007). Um exemplo desses sistemas moleculares são os materiais a base de carbono como grafeno, nanotubos de carbono (CNT), nanofitas, e fulerenos.

Conhecido desde a antiguidade, o carbono é encontrado tanto em compostos orgânicos como inorgânicos, sendo um dos elementos mais abundante no universo. Sua versatilidade é devida as diversas maneiras como seus quatro orbitais de valência podem se hibridizar (a hibridização ocorre entre os orbitais s e p), formando estruturas como o grafite e o diamante. O carbono possui quatro elétrons disponíveis para formar ligações covalentes e apresenta a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, quando excitado assume a configuração $1s^2 2s^1 2p^3$, de modo que os orbitais de valência podem se agrupar formando os seguintes tipos de hibridização sp , sp^2 e sp^3 .

Para a formação do grafeno ocorre a hibridização sp^2 , os átomos se ligam de forma covalente dando origem a uma rede hexagonal bidimensional de espessura de um átomo de carbono. O grafeno foi isolado experimentalmente em 2004 por Novoselov *et al* (NOVOSELOV; *et al.*, 2004). Seus orbitais de valência $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ se hibridizam para formar uma ligação σ , enquanto que o orbital $2p_z$ não se hibridiza, formando o orbital π . As ligações σ formam as fortes ligações covalentes em que o orbital de um átomo se liga ao orbital do mesmo eixo de outro átomo que se encontra no mesmo plano, enquanto que, devido aos elétrons presentes, os orbitais π (perpendicular ao plano) atuam na condução elétrica e transições óticas na região do visível.

Em uma representação cristalina, a célula unitária para uma rede hexagonal pode ser tratada como uma rede de Bravais triangular com uma base de átomos (figura 1). Para o grafeno a base é formada por dois átomos de carbono. Os vetores $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ são os vetores primitivos que geram a estrutura por meio de translações $\mathbf{T}_i = \mathbf{T}(n_1, n_2) = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$.

$$\mathbf{a}_1 = \left[\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right], \quad (1.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \left[\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right],$$

onde a é o parâmetro de rede. Os vetores da rede recíproca, $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$, são

$$\mathbf{b}_1 = \left[\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right], \quad (1.2)$$

$$\mathbf{b}_2 = \left[\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right].$$

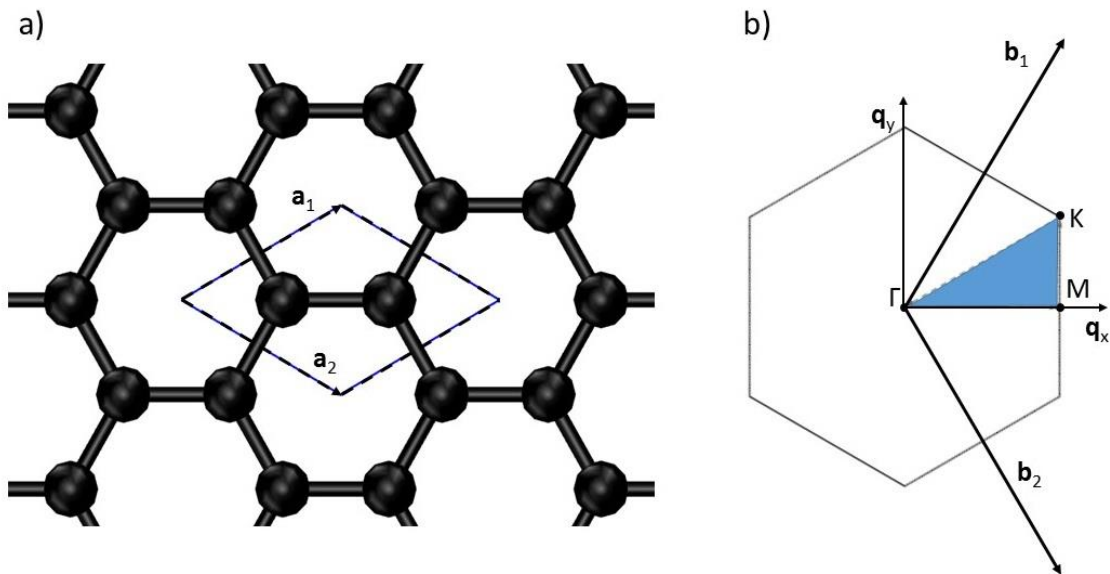


Figura 1 – a) Estrutura cristalina do grafeno e vetores primitivos $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ no espaço real. Uma célula unitária com uma base de dois átomos de carbono está representada pelas linhas tracejadas. b) Primeira zona de Brillouin com vetores de rede recíproca $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ e pontos de alta simetria Γ , M e K . Fonte: Figura de autoria própria.

A partir da hibridização sp_2 é possível formar vários outros materiais a base de carbono, como o grafite, fulerenos e nanotubos de carbono (CNT). Os CNT, são feitos a partir de uma lâmina de grafeno enrolada em formato cilíndrico, possuindo

características físicas próprias (DRESSELHAUS; SAITO, 1995). A maioria de suas propriedades depende de seu diâmetro e ângulo *quiral*. Esses dois parâmetros resultam dos chamados índices de Hamada (n,m) (HAMADA; SAWADA, 1992) (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004), onde m e n são inteiros. Os nanotubos possuem três formas de quiralidades, se m for igual a zero, então o nanotubo terá a quiralidade *zigzag*, porém se m for igual a n , o nanotubo será *armchair*, e para o caso de m ser diferente de n , será um nanotubo *quiral*. Também existe uma regra que define algumas propriedades entre os nanotubos como condutores e semicondutores, quando $(n-m)$ é múltiplo de três, o tubo é considerado metálico, caso contrário é considerado um semicondutor.

A figura 2 apresenta o corte em uma folha de grafeno a fim de formar um CNT, para isso utiliza-se os principais vetores conhecidos como vetor *quiral* que define a extensão da circunferência do tubo,

$$\mathbf{C}_h = (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) = (n, m), \quad (1.3)$$

com os vetores $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ primitivos para o grafeno, e o vetor translacional, que define a altura da célula unitária do tubo,

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \quad (1.4)$$

com t_1 e t_2 pertencentes aos números inteiros.

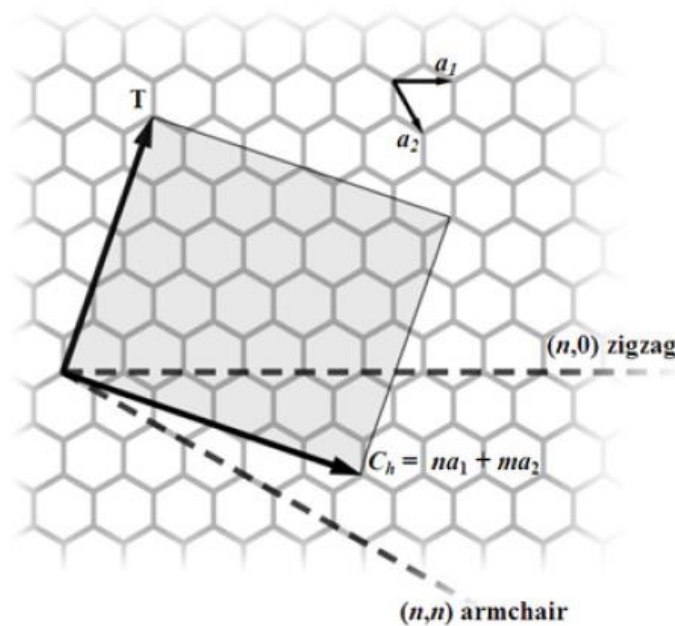


Figura 2 – Vetor quiral com índices n e m para nanotubos a partir de uma folha de grafeno.
 Fonte: Figura adaptada "CNTnames". Licensed under Public Domain via Wikimedia Commons - <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNTnames.png#mediaviewer/File:CNTnames.png>

Neste presente estudo foi investigada a dispersão de fônons de materiais como o grafeno e derivados do carbono, e calculado propriedades vibracionais como a propagação do som e propriedades elásticas como módulo volumétrico, módulo de cisalhamento, coeficiente de Poisson e módulo de Young por meio de simulações computacionais utilizando DM, implementado no *software* gratuito LAMMPS (PLIMPTON, 1984) (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). Este trabalho está organizado da seguinte maneira. No capítulo 2, serão apresentados os fundamentos da DM. No capítulo 3, será abordada a teoria de dispersão de fônons e propriedades elásticas. No capítulo 4, apresentamos e discutimos os resultados. No capítulo 5, é discorrido a conclusão e perspectivas.

CAPÍTULO 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Dinâmica molecular

O método de DM clássica foi introduzido pela primeira vez por Alder e Wainwright no final dos anos 1950 utilizando o modelo de esferas rígidas (ALDER; WAINWRIGHT, 1959). Seguido por Rahman que em 1964 realizou a primeira simulação utilizando o potencial de interação de Lennard-Jones para descrever um modelo de argônio líquido (RAHMAN, 1964). Em 1974, Rahman e Stillinger realizaram a primeira simulação realista ao simular água líquida (RAHMAN; STILLINGER, 1974). A aplicação da DM em sólidos só aconteceu depois em 1976 no potássio (HANSEN e KLEIN, 1976), cloridrato de sódio (JACUCCI; *et al.*, 1976) e nitrogênio (WEIS; KLEIN, 1975; KLEIN; WEIS, 1977; DOVE, 1993).

A DM utiliza as equações de Newton para descrever o sistema em estudo. Portanto, neste capítulo, apresentaremos alguns algoritmos utilizados para integrar tais equações. Além disso, apresentaremos o *ensemble* utilizado como base para reproduzir as condições experimentais nas simulações, e também a descrição dos potenciais de interação.

Na DM as equações de Newton são resolvidas levando em consideração todas as partículas que interagem no sistema. As equações básicas de movimento clássicas, são

$$-\nabla V(\mathbf{r}_i(t)) = \mathbf{F}_i(t) = m\mathbf{a}_i(t), \quad (2.1)$$

$$\mathbf{a}_i(t) = \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt}, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt}, \quad (2.3)$$

onde $\mathbf{r}_i(t)$, $\mathbf{v}_i(t)$, $\mathbf{a}_i(t)$, $\mathbf{F}_i(t)$ e $V_i(t)$, são respectivamente posição, velocidade, aceleração, força resultante e energia potencial sobre uma partícula i em um instante de tempo i . A força é obtida a partir do potencial utilizado para descrever as reações no sistema. Neste trabalho foram utilizados os potenciais Tersoff, AIREBO e ReaxFF (seção 2.5).

Após obtida, a força de interação entre as partículas do sistema é utilizada para a resolução das equações de movimento. Usando um algoritmo de integração numérica tradicionalmente conhecido como *Velocity Verlet* (VERLET, 1967), é possível obter as velocidades e novas posições na dinâmica.

2.2 Algoritmo Velocity Verlet

O método de integração numérica de Verlet é derivado de duas expansões em séries de Taylor da posição da partícula, em pequenos intervalos de tempo, para que a derivada temporal fique bem comportada numericamente, ou seja, sem provocar grandes flutuações na posição da partícula. Expandido a função posição $\mathbf{r}_i(t)$ até terceira ordem, em intervalos de tempo $t+\Delta t$, para um passo seguinte ao de início (equação 2.4), e para $t-\Delta t$ um passo anterior ao de início (equação 2.5) temos,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{c}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{d}_i(t)\Delta t^3 + \dots, \quad (2.4)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{c}_i(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{d}_i(t)\Delta t^3 + \dots, \quad (2.5)$$

onde $\mathbf{c}_i$ e $\mathbf{d}_i$ são as derivadas de segunda e terceira ordem da posição. Somando as duas equações encontramos o algoritmo de *Verlet* (equação 2.6) que independe da velocidade. A nova posição da partícula é então computada a partir de um tempo t e um acréscimo Δt ,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) + \dots, \quad (2.6)$$

podemos desprezar os termos de quarta ordem por serem muito pequenos.

A velocidade é calculada pelo método *velocity Verlet*, partindo das expansões de Taylor conforme foi feito acima e subtraindo, temos

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t+\Delta t) - \mathbf{r}_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^3), \quad (2.7)$$

sendo utilizado para calcular a energia cinética do sistema que somado a energia potencial, anteriormente fornecida pelo campo de força, forma a energia total do sistema.

A seguir será abordado o ensemble utilizado para realizar as simulações de DM.

2.3 Ensemble

Para determinar propriedades macroscópicas de uma simulação computacional, é necessário utilizar algumas ferramentas da mecânica estatística, como um *ensemble* estatístico. Um *ensemble* é um conjunto de cópias virtuais representado por meio de uma distribuição estatística de todos possíveis estados de um sistema, e cada estado é determinado pelas coordenadas generalizadas $q(t)$ e momento generalizados $p(t)$. De acordo com a propriedade macroscópica de interesse, diversas opções de *ensemble* podem ser utilizados na DM. Os mais comuns são micro canônico (NVE), onde o número de átomos (N), o volume (V) e a energia (E) são constantes, o canônico (NVT) (PLIMPTON, 1984), em que o número de átomos (N), o volume (V) e a temperatura (T) são constantes, e o isotérmico-isobárico (NPT), onde o número de átomos (N), a pressão (P) e a temperatura (T) são constantes. Neste trabalho, realizamos o controle da temperatura das simulações através do *ensemble* canônico, que será abordado a seguir.

2.3.1 Ensemble canônico

O *ensemble* canônico é formado por um sistema em contato com um reservatório térmico suficientemente maior que o sistema em si, podendo haver troca de calor entre o sistema e o reservatório através de uma parede diatérmica. A troca de calor ocorrerá até que o equilíbrio térmico seja atingido. A mudança na temperatura do reservatório térmico devido as trocas de calor é supostamente pequena, sendo assim, sua temperatura é considerada constante (LEONEL, 2015).

Uma vez que o reservatório térmico e o sistema físico estão isolados do ambiente, podemos supor que o reservatório tem uma energia E_0 , enquanto que o sistema físico tem energia E_i , onde i representa um determinado autoestado de energia (LEONEL, 2015). A probabilidade de se encontrar o sistema físico com energia E_i é dada por

$$P(E_i) = \frac{e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{Z}, \quad (2.8)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura do sistema e Z é a constante de normalização da probabilidade conhecida como função de partição canônica,

$$Z = \int dp \int dq \exp\left[\frac{-E_i}{k_B T}\right], \quad (2.9)$$

o somatório na função de partição percorre todos os estados de energia. Uma vez que a energia do sistema em um autoestado esteja calculada, com a função de partição é possível calcular as propriedades termodinâmicas, como a temperatura.

A utilização de um método capaz de descrever um ensemble canônico é imprescindível para a etapa de termalização do sistema, assim como no equilíbrio térmico desejado. O ensemble canônico (NVT) na DM é obtido pelo termostato de Nosé-Hoover (NOSÉ, 1991) que será descrito a seguir.

2.4 Termostato de Nosé-Hoover

Este termostato originalmente foi desenvolvido por Nosé (NOSÉ, 1984) e posteriormente aperfeiçoado por Hoover (HOOVER, 1985), com o intuito de simular um sistema físico em contato com um reservatório térmico, que possui energia muito maior em relação ao sistema físico. Assim, os dois sistemas trocam energia até que a temperatura do sistema físico se iguale ao do reservatório térmico, gerando um *ensemble* canônico.

O termostato consiste em adicionar variáveis fictícias às equações de movimento para simular o reservatório térmico ou banho de calor. Este método também é conhecido como sistema estendido, no qual uma variável s é introduzida nas equações de movimento e que atua como um sistema externo sob o sistema físico.

O pseudo-hamiltoniano² abaixo descreve um sistema físico com N partículas, com coordenadas q , massa m , em contato com o reservatório térmico,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q) + \frac{Q}{2} \zeta^2 + g k_B T \ln s, \quad (2.10)$$

os primeiros dois termos da equação acima são referentes a energia cinética e potencial do sistema físico. Os dois últimos termos a energia cinética e potencial referente ao reservatório térmico.

² Pseudo-Hamiltoniano pois não é possível obter as equações de movimento utilizando as equações de Hamilton $\dot{q} = \partial \mathcal{H}(q,p)/\partial p$ e $\dot{p} = -\partial \mathcal{H}(q,p)/\partial q$.

O parâmetro Q se comporta como uma “massa” para o movimento de s , determinando o quão rápido o reservatório térmico troca calor com o sistema físico. ζ é um parâmetro que pode variar entre valores negativos ou positivos. A variação temporal de ζ é estimulada pelo desequilíbrio entre a energia cinética e seu valor médio $(g/2)k_B T$. Se a energia cinética é maior que $(g/2)k_B T$, a variação temporal de ζ é positiva, $d\zeta/dt > 0$, ζ aumenta e se tornará positiva, com isso a velocidade das partículas diminui e a energia cinética também. Se a energia cinética é menor que $(g/2)k_B T$, a variação temporal é negativa, $d\zeta/dt < 0$, ζ diminui e se torna negativa, o que causa um aumento na velocidade das partículas e na energia cinética. Com isso, a energia cinética flutua em torno de seu valor médio $(g/2)k_B T$. A variável g será escolhida para que a distribuição canônica seja obtida, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do reservatório térmico.

A variável s é introduzida para quebrar a conservação da energia total, que é imposta às simulações de DM como um resultado da mecânica clássica (NOSÉ, 1991). O pseudo-hamiltoniano (equação 2.10) é conservado no sistema (sistema físico e reservatório térmico),

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial t} = 0, \quad (2.11)$$

não dependendo explicitamente do tempo, assim, a energia total do sistema físico pode flutuar e a distribuição de energia obedecerá uma distribuição canônica. A energia potencial para o reservatório, $gk_B T \ln s$, é escolhida para garantir que as distribuições do *ensemble* canônico sejam recuperadas.

As equações do movimento são,

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i}, \quad (2.12)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial q_i} - \zeta p_i, \quad (2.13)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{\left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - gk_B T \right)}{Q}, \quad (2.14)$$

$$\frac{d \ln s}{dt} = \zeta. \quad (2.15)$$

Como a pseudo-hamiltoniana é conservada, esse método do sistema estendido gera um *ensemble* microcanônico, e a distribuição é expressa como $\delta(\mathcal{H}-E)$, onde δ é a função delta de Dirac.

Utilizando a notação,

$$dp = dp_1 dp_2 \dots dp_N,$$

$$dq = dq_1 dq_2 \dots dq_N,$$

e

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q),$$

a função de partição Z é obtida por integração da função de distribuição,

$$Z = \int d\zeta \int dq \int dp \int ds s^{3N} \delta[H - E],$$

$$Z = \int d\zeta \int dq \int dp \int ds s^{3N} \delta \left[\mathcal{H}_0 + \frac{Q}{2} \zeta^2 + gk_B T \ln s - E \right]. \quad (2.16)$$

O argumento da função δ tem apenas um zero como função da variável s , utilizando a relação de equivalência abaixo,

$$\delta[f(s)] = \frac{\delta(s-s_0)}{\left| \frac{df(s)}{ds} \right|}, \quad (2.17)$$

onde,

$$f(s) = \left[\mathcal{H}_0 + \frac{Q}{2} \zeta^2 + gk_B T \ln s - E \right], \quad (2.18)$$

igualando $f(s)$ a zero,

$$f(s) = 0,$$

e isolando s_0 , onde s_0 é o zero da função $f(s)$,

$$f(s_0) = \mathcal{H}_0 + \frac{Q}{2} \zeta^2 + gk_B T \ln s_0 - E = 0,$$

$$s_0 = \exp \left[\frac{E - \mathcal{H}_0 - \frac{Q}{2} \zeta^2}{gk_B T} \right]. \quad (2.19)$$

Calculando a derivada de $f(s)$ em relação a s ,

$$\frac{df(s)}{ds} = \frac{d}{ds} \left[\mathcal{H}_0 + \frac{Q}{2} \zeta^2 + gk_B T \ln s - E \right] = \frac{gk_B T}{s}. \quad (2.20)$$

A função de partição 2.16 pode ser escrita como,

$$Z = \int d\zeta \int dq \int dp \int ds s^{3N} \frac{\delta \left[s - \exp \left[\frac{E - \mathcal{H}_0 - \frac{Q}{2} \zeta^2}{gk_B T} \right] \right]}{\frac{gk_B T}{s}}, \quad (2.21)$$

$$Z = \frac{1}{g k_B T} \int d\zeta \int dq \int dp \int ds s^{3N+1} \delta \left[s - \exp \left[\frac{E - \mathcal{H}_0 - \frac{Q}{2} \zeta^2}{g k_B T} \right] \right],$$

utilizando a propriedade da função delta,

$$\int h(s) \delta(s - s_0) ds = h(s_0),$$

onde,

$$h(s) = s^{3N+1},$$

podemos resolver a integral em ds . A função de partição fica,

$$Z = \frac{1}{g k_B T} \int d\zeta \int dq \int dp \left\{ \exp \left[\frac{E - \mathcal{H}_0 - \frac{Q}{2} \zeta^2}{g k_B T} \right] \right\}^{3N+1}, \quad (2.22)$$

reorganizando,

$$Z = \frac{\exp \left[\frac{(3N+1) E}{g k_B T} \right]}{g k_B T} \int d\zeta \exp \left[- \frac{(3N+1) Q \zeta^2}{2 k_B T} \right] \int dq \int dp \exp \left[- \frac{(3N+1) \mathcal{H}_0}{g k_B T} \right],$$

escolhendo $g=3N+1$,

$$Z = \mathcal{C} \int dq \int dp \exp \left[- \frac{\mathcal{H}_0}{k_B T} \right]. \quad (2.23)$$

Desta forma, vemos que a função de partição do sistema estendido é proporcional ao do *ensemble* canônico, onde,

$$\mathcal{C} = \frac{\exp \left[\frac{E}{k_B T} \right]}{(3N+1) k_B T} \int d\zeta \exp \left[- \frac{Q \zeta^2}{2 k_B T} \right]. \quad (2.24)$$

2.5 Potenciais reativos

No formalismo da dinâmica molecular clássica, a relação entre os átomos pode ser descrita por forças newtonianas. A relação de interação entre os átomos é dada por meio de potenciais de interação. Estes potenciais de interação são conhecidos como campo de força. Dessa forma, um campo de força empírico pode ser representado por uma soma de vários termos de energias potenciais, como termos ligados (comprimento e ângulos de ligação) e temos não ligados (van der Waals e Coulumb). Os potenciais utilizam parâmetros que podem ser determinados por meio de cálculos quânticos, como *ab initio* (PARR; CRAIG; ROSS, 1950) ou resultados experimentais.

Atualmente existem inúmeros campos de força que são utilizados em simulações físicas e químicas para diversos tipos de sistemas moleculares (hidrocarbonetos, oxidação de compostos, proteínas, entre outros). A escolha do potencial depende do objetivo a ser investigado.

Neste capítulo, apresentamos três campos de força reativos utilizados nas simulações, são eles Tersoff, AIREBO e ReaxFF.

2.5.1 Tersoff

É um potencial interatômico empírico desenvolvido para a descrição de sistemas covalentes, como semicondutores, cerâmica e polímeros de modo que, a energia é modelada como uma soma de interações de pares i,j mediante as contribuições atrativas e repulsivas, incorporando explicitamente a dependência da ordem de ligação. O potencial Tersoff leva o nome de seu desenvolvedor J.Tersoff, inicialmente parametrizado para os compostos de Si, GaN e SiC (TERSOFF, 1988) (TERSOFF, 1989-I) (NORD; ALBE; *et al.*, 2003). As equações que descrevem o potencial são detalhadas abaixo.

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij}, \quad (2.25)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (2.26)$$

sendo E a energia total do sistema, estabelecida pela energia de ligação entre os átomos de índices i e j que percorrem todos os átomos do sistema, r_{ij} é a distância de ligação entre os átomos i e j , f_c é uma função de corte e f_R e f_A são potenciais repulsivos e atrativos, respectivamente, descritos por funções exponenciais do tipo pares de Morse.

$$f_R(r_{ij}) = A e^{(-\lambda_1 r_{ij})}, \quad (2.27)$$

$$f_A(r_{ij}) = -B e^{(-\lambda_2 r_{ij})}, \quad (2.28)$$

o termo b_{ij} na equação 2.26 se define como,

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}}, \quad (2.29)$$

sendo

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) e^{\left[\lambda_3^m (r_{ij} - r_{jk})^m \right]}, \quad (2.30)$$

e

$$g(\theta_{ijk}) = \gamma_{ijk} \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (\cos \theta - \cos \theta_0)^2]} \right), \quad (2.31)$$

os termos A , B , n , β , c , d , h e λ_3 são parâmetros ajustáveis empiricamente de acordo com os átomos utilizados em estudo, θ_{ijk} é o ângulo entre as ligações ij e ik . A equação 2.31 atua como uma coordenação efetiva uma vez que a sua somatória percorre todos os átomos diferentes de i e j , além disso, a exponencial na equação descreve como um átomo k vizinho influencia na ligação ij . A equação 2.31 permite dar preferência para ligações formadas com ângulos fixados pelos parâmetros, possibilitando a formação de diferentes estruturas reticulares energeticamente estáveis (RODRIGUEZ, 2017). Sendo assim, o termo b_{ij} faz com que a força de ligação dependa do número da ordem de ligação e da geometria local, ou seja, um átomo com muitos vizinhos (uma coordenação alta) forma ligações mais fracas do que um átomo com poucos vizinhos, portanto, quanto mais vizinho um átomo tem, mais fraco será a ligação entre cada vizinho (ABELL, 1985).

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & : r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r_{ij} - R}{D}\right) & : R - D < r < R + D \\ 0 & : r > R + D \end{cases}, \quad (2.32)$$

o termo f_c na equação 2.32 é uma função de corte que delimita o alcance do potencial a uma distância $R+D$, sendo R e D parâmetros ajustáveis. A função de corte tem valor contínuo e derivável para todos os r_{ij} , e diminui de um para zero em uma região $[R-D, R+D]$. R é escolhido para envolver apenas os primeiros vizinhos, sendo que, para muitas aplicações, funções de curta distância permitem uma redução no custo computacional.

2.5.2 AIREBO

O potencial AIREBO (*Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-order*) é um potencial de segunda geração, derivado do potencial REBO (*Reactive*

Empirical Bond-order) desenvolvido por D. Brenner (BRENNER, 1990). Feito com base no potencial de Tersoff, REBO permite descrever a formação, dissociação e recombinação de ligações químicas em hidrocarbonetos e carbonetos e foi originalmente desenvolvido para descrever a deposição química a vapor de hidrogênio em filmes de diamante. Contudo, o potencial REBO não é apropriado para estudar todos os sistemas e hidrocarbonetos. Em particular, a falta de termos não ligantes, como termos de Lennard-Jones (LJ) em seu potencial, o tornam inadequado para descrever sistemas com interações intermoleculares significantes, como as ligações covalentes, em importantes sistemas de hidrocarbonetos como líquidos, filmes finos, grafite e fulerenos.

Posteriormente, com base no potencial REBO, Stuart, Tutein e Harisson (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000) introduziram um tratamento adaptativo de interações não ligantes intermoleculares e ângulos diedrais que permite uma melhor descrição das interações de ligações covalentes. O AIREBO é descrito pela somatória sobre os pares de interações, que incluem as interações de ligações covalente (REBO), termos de LJ e interações de torção. A energia que descreve o potencial é detalhada abaixo,

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} [E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} E_{kijl}^{tors}]. \quad (2.33)$$

O potencial REBO E_{ij}^{REBO} , contribui para a descrição de ligações covalentes de curto alcance com potenciais repulsivos e atrativos baseados na forma proposta por Tersoff (potenciais de pares de Morse),

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^R(r_{ij}) + b_{ij} V_{ij}^A(r_{ij}), \quad (2.34)$$

os termos V^R e V^A são potenciais repulsivos e atrativos, respectivamente, e são combinados em uma soma de pares i e j , e que depende apenas da distância r_{ij} entre os dois átomos. A parte atrativa é ajustada pelo termo de ordem de ligação b_{ij} .

O termo repulsivo é descrito pela seguinte equação,

$$V_{ij}^R(r_{ij}) = w_{ij}(r_{ij}) \left[1 + \frac{Q_{ij}}{r_{ij}} \right] A_{ij} e^{-\alpha_{ij} r_{ij}}, \quad (2.35)$$

sendo os parâmetros Q_{ij} , A_{ij} e α_{ij} dependentes dos tipos de átomos i e j . O termo w_{ij} (similar a função de corte f_c do potencial Tersoff, equação 2.32) é um fator peso que

tem como função “liga/desliga” as interações REBO para o par de átomos em função da distância de corte de ligação ($r_{ij}^{max} = 2\text{\AA}$, para ligações C-C),

$$w_{ij}(r_{ij}) = S'(t_c(r_{ij})), \quad (2.36)$$

w_{ij} varia entre zero e um, comutando a interação REBO entre ligado, não ligado e parcialmente ligado. A função de comutação (equação 2.37) é baseada na distância que varia suavemente de zero a um sobre uma região de ligação covalente,

$$S'(t) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)\frac{1}{2}[1 + \cos(\pi t)], \quad (2.37)$$

onde a região da comutação para cada tipo de ligação é dada por uma função de escala,

$$t_c(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{min}}{r_{ij}^{max} - r_{ij}^{min}}, \quad (2.38)$$

onde r_{ij}^{min} e r_{ij}^{max} são parâmetros ajustáveis, variando de um para zero na região $[r_{ij}^{min}, r_{ij}^{max}]$.

O termo atrativo na equação 2.34 é dado pela seguinte equação,

$$V_{ij}^A = -w_{ij}(r_{ij}) \sum_{n=1}^3 B_{ij}^{(n)} e^{-\beta_{ij}^{(n)} r_{ij}}. \quad (2.39)$$

A contribuição do termo atrativo é influenciada pela ordem de ligação b_{ij} , dependendo da posição e identidade química dos átomos,

$$b_{ij} = \frac{1}{2} [p_{ij}^{\sigma\pi} + p_{ji}^{\sigma\pi}] + \pi_{ij}^{rc} + \pi_{ij}^{dh}, \quad (2.40)$$

especificando a ordem de ligação para interações entre átomos i e j . Como uma maneira de modificar a força de uma ligação devido às mudanças no ambiente local entende-se que, quanto maior b_{ij} , mais forte é a ligação entre i e j . Cada termo contribuinte de b_{ij} é um termo de muitos corpos que depende do ambiente de ligação em torno dos átomos i e j . A principal contribuição para b_{ij} é a interação de associação covalente, dada por $p_{ij}^{\sigma\pi}$ e $p_{ji}^{\sigma\pi}$,

$$p_{ij}^{\sigma\pi} = \left[1 + \sum_{k \neq i,j} w_{ik}(r_{ik}) g_i(\cos \theta_{jik}) e^{\lambda_{jik}} + P_{ij} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.41)$$

onde $p_{ij}^{\sigma\pi}$ é diferente de $p_{ji}^{\sigma\pi}$. g_i depende dos ângulos das ligações entre os vetores r_{ji} e r_{ki} e atua como uma função de penalidade sobre as ligações que estão muito próximas umas das outras. $e^{\lambda_{jik}}$ e P_{ij} são pequenos fatores de correção. $e^{\lambda_{jik}}$ é adicionado para melhorar a energia potencial de superfície para abstração de átomos de hidrogênio de hidrocarbonetos, e P_{ij} fornece uma correção na energia de ligação para hidrocarbonetos pequenos. Os demais termos da ordem de ligação b_{ij} inclui contribuições para a ordem de ligação de efeitos de radical e conjugação (π_{ij}^c) e de penalidade pela rotação em torno de múltiplas ligações (π_{ij}^{dh}).

O potencial de interação intermolecular é baseado no potencial de LJ. Assim, três critérios são determinados para considerar a contribuição da energia de interação, sendo, (i) distância, (ii) ordem de ligação e (iii) conectividade. A energia de LJ é descrita por

$$E_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij})) S(t_b(b_{ij}^*)) C_{ij} V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))] C_{ij} V_{ij}^{LJ}(r_{ij}), \quad (2.42)$$

modificado por várias funções de comutação e que inclui o termo tradicional de LJ,

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.43)$$

Uma função de comutação universal é escrita como,

$$S(t) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)[1 - t^2(3 - 2t)], \quad (2.44)$$

a função de comutação $S(t)$ é unitária para $t < 0$ e zero para $t > 1$, $\Theta(t)$ representa a função de Heaviside (BRACEWELL, 2000).

A primeira função de comutação $S(t_r(r_{ij}))$ na equação 2.42 modifica a força de interação conforme a distância entre os pares de átomos. A exclusão gradual da interação de LJ conforme a distância varia é controlada por uma função de escala,

$$t_r(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{min}}{r_{ij}^{LJmax} - r_{ij}^{min}}, \quad (2.45)$$

a função de escala 2.45 é usada para reescalar o domínio da função de comutação 2.44. Quando r_{ij} é maior que r_{ij}^{LJmax} , $S(t_r(r_{ij}))$ será zero e a distância do par não tem

impacto na interação LJ. Quando r_{ij} é menor que r_{ij}^{LJmax} , o primeiro termo na equação 2.42 é diferente de zero e o LJ está dependente dos valores das outras duas funções de comutação.

Para além das distâncias de ligação covalente, a interação de LJ somente é incluída se não houver uma interação significativa entre dois átomos, como especificado pelo termo de comutação t_b .

A segunda função de comutação $S(t_b(b_{ij}^*))$ na equação 2.42 afeta a ordem de ligação e tem seu domínio reescalado pela função t_b ,

$$t_b(b_{ij}) = \frac{b_{ij} - b_{ij}^{min}}{b_{ij}^{max} - b_{ij}^{min}}, \quad (2.46)$$

a função de escala 2.46 converte a ordem de ligação REBO b_{ij} para um intervalo adequado que pode ser usado na função de comutação. Para valores maiores que um, as interações repulsivas de LJ são desconsideradas ocorrendo uma ligação covalente. Enquanto que, para valores pequenos não há alteração da característica repulsiva de LJ, pois a ligação covalente não é provável. b_{ij}^* difere do termo b_{ij} utilizado em REBO, sendo considerado para pares de átomos a distâncias intermoleculares,

$$b_{ij}^* = b_{ij} \Big|_{r_{ij}=r_{ij}^{min}}. \quad (2.47)$$

A terceira função de comutação C_{ij} refere-se à conectividade,

$$C_{ij} = 1 - \max \left\{ \begin{array}{l} w_{ij}(r_{ij}), \quad w_{ik}(r_{ik})w_{kj}(r_{kj}), \quad \forall k \\ w_{ik}(r_{ik})w_{kl}(r_{kl})w_{lj}(r_{lj}), \quad \forall k, l \end{array} \right\}, \quad (2.48)$$

sendo as interações de LJ desabilitadas para qualquer átomo que estiver ligado com três ou menos ligações e parcialmente desabilitado para ligações parcialmente dissociadas.

A energia de torção para ângulos diedrais³ determinada pelos átomos i, j, k e l é descrita por,

$$E_{kijl}^{tors} = w_{ki}(r_{ki})w_{ij}(r_{ij})w_{jl}(r_{jl})V^{tors}(\omega_{kijl}), \quad (2.49)$$

onde o potencial de torção

³ Ângulo de torção ou ângulo diedro, é o ângulo formado entre dois planos vizinhos transversais a um eixo comum.

$$V^{tors}(\omega_{kijl}) = \frac{256}{405} \epsilon_{kijl} \cos^{10} \left(\frac{\omega_{kijl}}{2} \right) - \frac{1}{10} \epsilon_{kijl}. \quad (2.50)$$

A utilização de termos w_{ij} assegura que a energia de torção associada a um ângulo diedral pode ser removida quando uma ligação é dissociada.

2.5.3 ReaxFF

O campo de força reativo (ReaxFF) se baseia na relação entre: distância de ligação e ordem de ligação⁴ e entre ordem de ligação e energia de ligação, e incluindo potenciais de van der Waals e interações de Coulomb para descrever a dissociação e reação de ligações químicas apropriadamente. Desenvolvido por A. van Duin et al (van DUIN; *et al.*, 2001), ReaxFF foi elaborado inicialmente para simular reações químicas com hidrocarbonetos, havendo hoje diversas parametrizações e aplicações (MUELLER; van DUIN; GODDARD III, 2010) (CHENOWETH; van DUIN; GODDARD III, 2008). Similar aos campos empíricos reativos (Tersoff e AIREBO), a energia do sistema é modelada por contribuições de energias parciais,

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb}. \quad (2.51)$$

2.5.3.1 Ordem de ligação e energia de ligação

No ReaxFF a ordem de ligação BO'_{ij} entre um par de átomos i e j , pode ser obtida a partir da distância interatômica r_{ij} , sendo descrita por

$$BO'_{ij} = \exp \left[p_{bo,1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[p_{bo,3} \cdot \left(\frac{r_{ij}^\pi}{r_0} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[p_{bo,5} \cdot \left(\frac{r_{ij}^{\pi\pi}}{r_0} \right)^{p_{bo,6}} \right]. \quad (2.52)$$

Os termos na equação 2.52 consiste de três exponenciais, referente as ligações σ , π e $\pi\pi$. A ligação σ ($p_{bo,1}$ e $p_{bo,2}$), que tem valores abaixo de 1.5 Å mas é negligenciável quando acima de 2.5 Å. A primeira ligação π ($p_{bo,3}$ e $p_{bo,4}$), que tem

⁴ Ordem de ligação representa a quantidade de pares de elétrons ligados que existem entre dois átomos.

valores abaixo de 1.2 Å mas é negligenciável quando acima de 1.75 Å. E a segunda ligação π ($p_{bo,5}$ e $p_{bo,6}$), que tem valores abaixo de 1.0 Å mas é negligenciável quando acima de 1.4 Å. As ordens de ligação BO'_{ij} são corrigidas para sobrecoordenação (átomos que teriam o número de ligações maior do que o permitido pela regra do octeto) e para ordens de ligação residuais 1-3 em ângulos de valência.

Esta correção é feita através das equações abaixo,

$$BO_{ij} = BO'_{ij} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) \cdot f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}), \quad (2.53)$$

onde

$$f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} + \frac{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \right), \quad (2.54)$$

$$f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) = \exp(-\lambda_1 \cdot \Delta'_i) + \exp(-\lambda_1 \cdot \Delta'_j), \quad (2.55)$$

$$f_3(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{\lambda_2} \cdot \ln \left\{ \frac{1}{2} \cdot [\exp(-\lambda_2 \cdot \Delta'_i) + \exp(-\lambda_2 \cdot \Delta'_j)] \right\}, \quad (2.56)$$

$$f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp(-\lambda_3 \cdot (\lambda_4 \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_i) + \lambda_5)}, \quad (2.57)$$

$$f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp(-\lambda_3 \cdot (\lambda_4 \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_j) + \lambda_5)}. \quad (2.58)$$

As equações de correção 2.54-56 somente são aplicadas a ligações contendo dois átomos de carbono, as equações 2.57 e 2.58 são aplicadas a todas as ligações na molécula.

Val_i nas equações 2.53-58 refere-se à valência do átomo i , ($Val_i = 4$ para carbono, $Val_i = 1$ para hidrogênio). A equação 2.59 é o grau de desvio da soma das ordens de ligações incorretas em volta de um centro atômico a partir de sua valência Val_i ,

$$\Delta'_i = \sum_{j=1}^{nbond} BO'_{ij} - Val_i. \quad (2.59)$$

Portanto, a ordem de ligação equação 2.52, é então corrigida, conforme as condições apresentadas acima, pelos fatores de correção, equações 2.53-58. Assim, a energia de ligação com as correções necessárias é descrita por,

$$E_{bond} = -D_e \cdot BO_{ij} \cdot \exp \left[p_{be,1} \left(1 - BO_{ij}^{p_{be,1}} \right) \right]. \quad (2.60)$$

sendo D_e um parâmetro de ligação dependente dos átomos que estão ligados.

2.5.3.2 Átomo sobrecoordenado e subcoordenado

Mesmo com as correções na ordem de ligação, um grau de sobrecoordenação pode permanecer na molécula ($\Delta_i > 0$), nesse caso, é adicionado um termo de penalidade de sobrecoordenação na energia do campo de força. A sobrecoordenação é descrito por

$$E_{over} = p_{over} \cdot \Delta_i \cdot \left(\frac{1}{1 + \exp(\lambda_6 \cdot \Delta_i)} \right), \quad (2.61)$$

sendo Δ_i

$$\Delta_i = \sum_{j=1}^{nbond} BO_{ij} - Val_i. \quad (2.62)$$

Para átomos subcoordenados ($\Delta_i < 0$), uma contribuição da energia deve ser incluída, sendo

$$E_{under} = -p_{under} \cdot \frac{1 - \exp(\lambda_7 \cdot \Delta_i)}{1 + \exp(-\lambda_8 \cdot \Delta_i)} \cdot f_6(BO_{ij,\pi}, \Delta_j), \quad (2.63)$$

com

$$f_6(BO_{ij,\pi}, \Delta_j) = \frac{1}{1 + \lambda_9 \cdot \exp(\lambda_{10} \cdot \sum_{j=1}^{neighbors(i)} \Delta_i \cdot BO_{ij,\pi})}, \quad (2.64)$$

E_{under} é importante se a ligação entre os átomos i e j forem de caráter de ligações π ($BO_{ij,\pi} > 0$, dois últimos termos da equação 2.52).

2.5.3.3 Termos de ângulos de valência

A energia relacionada ao ângulo de valência formado é descrita por,

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{ik}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \left\{ k_a - k_a \exp \left[-k_b (\Theta_0 - \Theta_{ijk})^2 \right] \right\}, \quad (2.65)$$

a equação 2.65 é dependente da ordem de ligação, de modo que a contribuição da energia referente ao ângulo de valência se anule conforme as ordens de ligação vão a zero, Θ_{ijk} é o ângulo de valência formado entre os átomos i, j e k . O termos f_7 e f_8 são representados abaixo

$$f_7(BO_{ij}) = 1 - \exp(-\lambda_{11} \cdot BO_{ij}^{\lambda_{12}}). \quad (2.66)$$

f_7 garante que a contribuição da energia do ângulo de valência desapareça gradualmente durante a dissociação da ligação.

$$f_8(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{13} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{13} \cdot \Delta_j) + \exp(p_{v,1} \cdot \Delta_j)} \cdot \left[\lambda_{14} - (\lambda_{14} - 1) \cdot \frac{2 + \exp(\lambda_{15} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(\lambda_{15} \cdot \Delta_j) + \exp(-p_{v,2} \cdot \Delta_j)} \right]. \quad (2.67)$$

f_8 lida com os efeitos de sobre/subcoordenação em um átomo central j na energia do ângulo de valência. As ordens de ligações que são utilizadas para calcular o ângulo de equilíbrio entre i, j e k dependem da soma de ordens de ligação π (SBO – *Sum Bond Orders*) em torno do átomo central j ,

$$SBO = \Delta_j - 2 \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-5 \cdot \left(\frac{1}{2} \Delta_j \right)^{\lambda_{16}} \right] \right\} + \sum_{n=1}^{neighbors(j)} BO_{jn,\pi}, \quad (2.68)$$

$$\Delta_{j,2} = \Delta_j \text{ se } \Delta_j < 0,$$

$$\Delta_{j,2} = 0 \text{ se } \Delta_j \geq 0,$$

$$SBO2 = 0 \text{ se } SBO \leq 0, \quad (2.69)$$

$$SBO2 = SBO^{\lambda_{17}} \text{ se } 0 < SBO < 1,$$

$$SBO2 = 2 - (2 - SBO)^{\lambda_{17}} \text{ se } 1 < SBO < 2,$$

$$SBO2 = 2 \text{ se } SBO > 2,$$

$$\Theta_0 = \pi - \Theta_{0,0} \cdot \{1 - \exp[-\lambda_{18} \cdot (2 - SBO2)]\}.$$

As equações 2.68-9 também levam em consideração os efeitos de sobre/sub coordenação do ângulo de valência em equilíbrio no átomo j (Δ_j), e sua forma funcional evita singularidades quando $SBO = 0$ e $SBO = 2$.

2.5.3.4 Energia de penalidade

A fim de reproduzir a estabilidade estrutural em sistemas com duas ligações duplas, ou seja, se em uma ligação entre os átomos i, j e k , o átomo j tiver uma ligação dupla com i e k , como em um aleno ($H_2C=C=CH_2$), uma penalidade é aplicada na energia total,

$$E_{pen} = \lambda_{19} \cdot f_9(\Delta_j) \cdot \exp \left[-\lambda_{20} \cdot (BO_{ij} - 2)^2 \right] \cdot \exp \left[-\lambda_{20} \cdot (BO_{jk} - 2)^2 \right], \quad (2.70)$$

com

$$f_9(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{21} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{21} \cdot \Delta_j) + \exp(\lambda_{22} \cdot \Delta_j)}, \quad (2.71)$$

f_9 lida com efeitos de sub e sobrecoordenação no átomo central j na energia de penalidade.

2.5.3.5 Ângulos de torção

Para o ângulo de torção (ω_{ijk}), assim como o ângulo de valência, é necessário garantir que a energia do ângulo de torção tenha dependência apropriada da ordem de ligação, quando $BO \rightarrow 0$ e $BO > 1$. Assim, assegurando que a contribuição da energia de torção desapareça quando o termo dependente do ângulo de valência $\sin(\theta_{ijk}) \cdot \sin(\theta_{jkl})$ se aproxime de π , a energia é descrita por,

$$E_{tors} = f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot \sin \Theta_{ijk} \cdot \sin \Theta_{jkl} \cdot \left[\frac{1}{2} V_2 \cdot \exp \left\{ p_l \left(BO_{jk} - 3 + f_{11}(\Delta_j, \Delta_k) \right)^2 \right\} \cdot (1 - \cos 2\omega_{ijkl}) + \frac{1}{2} V_3 \cdot (1 + \cos 3\omega_{ijkl}) \right], \quad (2.72)$$

$$f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = [1 - \exp(-\lambda_{23} \cdot BO_{ij})] \cdot [1 - \exp(-\lambda_{23} \cdot BO_{jk})] \cdot [1 - \exp(-\lambda_{23} \cdot BO_{kl})], \quad (2.73)$$

f_{10} determina a diminuição gradual da contribuição da energia quando ocorre uma dissociação das ligações do ângulo de torção, e

$$f_{11}(\Delta_j, \Delta_k) = \frac{2 + \exp[-\lambda_{24} \cdot (\Delta_j + \Delta_k)]}{1 + \exp[-\lambda_{24} \cdot (\Delta_j + \Delta_k)] + \exp[-\lambda_{25} \cdot (\Delta_j + \Delta_k)]}, \quad (2.74)$$

f_{11} diminui efeitos de contribuições excessivas de torção em moléculas contendo dois átomos de carbono mais coordenados, como o etano, reduzindo a influência da ordem de ligação quando os átomos j e k são mais coordenados.

2.5.3.6 Sistemas conjugados

Sistemas conjugados são sistemas em que há alternância entre ligações simples, duplas e triplas entre os átomos em uma cadeia linear (C=C-C=C-C). A contribuição de efeitos conjugados para a energia do sistema é descrita por,

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot \lambda_{26} \cdot [1 + (\cos^2 \omega_{ijkl} - 1) \cdot \sin \Theta_{ijk} \cdot \sin \Theta_{jkl}], \quad (2.75)$$

onde

$$f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = \exp \left[-\lambda_{27} \cdot \left(BO_{ij} - 1 \frac{1}{2} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[-\lambda_{27} \cdot \left(BO_{jk} - 1 \frac{1}{2} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[-\lambda_{27} \cdot \left(BO_{kl} - 1 \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (2.76)$$

A máxima contribuição da energia de conjugação na energia total é obtida quando sucessivas ligações têm ordem de ligação com valores de 1.5, como é o caso do benzeno e outros ciclos aromáticos

2.5.3.7 Interação não ligantes de van der Waals

Interações não ligantes são incluídas no ReaxFF para todos os pares de átomos, a fim de evitar alterações inadequadas na descrição da energia durante a dissociação de uma ligação. As interações de van der Waals são descritas por,

$$E_{vdWaals} = D_{ij} \cdot \left\{ \exp \left[\alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] - 2 \cdot \exp \left[\frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] \right\}, \quad (2.77)$$

as interações são expressadas por meio do potencial de Morse com distância corrigida.

f_{13} evita grandes repulsões entre átomos ligados (primeiros vizinhos, interação 1-2) e átomos que dividem ângulos de valência (segundos vizinhos, interação 1-3),

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{\lambda_{29}} + \left(\frac{1}{\lambda_w} \right)^{\lambda_{28}} \right]^{\frac{1}{\lambda_{28}}}. \quad (2.78)$$

2.5.3.8 Interação de Coulomb

A interação entre partículas eletricamente carregadas é considerada entre todos os pares de átomos, sendo descrita por

$$E_{Coulomb} = C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[r_{ij}^3 + \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^3 \right]^{\frac{1}{3}}}, \quad (2.79)$$

as cargas atômicas podem ser calculadas utilizando a abordagem *Eletronegativity Equalization Method* (EEM) (JIROUŠKOVÁ; VAREKOVÁ; *et al.*, 2008) ou pelo método similar *Charge Equilibration* (QEq) (RAPPE; GODDARD III, 1991) (AKTULGA; FOGARTY; *et al.*, 2012) utilizado em simulações com o ReaxFF. As diferenças, além das definições de parâmetros, são que o EEM não usa um esquema iterativo para cargas de hidrogênio (como em QEq). E que o QEq utiliza uma abordagem orbital de Slater (SLATER, 1930) mais rigorosa para considerar a sobreposição de carga.

CAPÍTULO 3

Propriedades Vibracionais e Elásticas

Os átomos, quando em compostos sólidos, possuem uma mobilidade limitada comparada com a que ocorre em líquidos ou gases, devido a temperatura, campo externo ou pressão. Os átomos deslocam-se em torno de sua posição de equilíbrio, sendo assim, nunca estão parados, mesmo em condição de temperatura zero absoluta. Devido a oscilação das partículas em torno de sua posição de equilíbrio, podemos aproximar a energia potencial à energia de sistemas de osciladores harmônicos.

O estudo das vibrações de rede permite compreender o movimento oscilatório dos átomos dentro de um cristal. Um cristal é constituído por uma estrutura periódica de átomos, podendo ser representado como uma repetição de uma célula unitária elementar em uma rede de pontos conhecido como rede de Bravais (SIMON, 2013). A célula unitária é o menor agrupamento de átomos que se repete no espaço para formar uma estrutura cristalina (KITTEL, 1978).

Em mecânica clássica (SYMON, 1996), o movimento vibracional dos átomos em um cristal é descrito como modos normais de vibração, onde regiões da rede cristalina vibram de forma coletiva formando uma onda com comprimento, frequência e amplitude associados. Qualquer vibração na rede pode ser considerada como uma sobreposição de modos normais com diversas frequências. A excitação coletiva em um arranjo periódico de átomos também é conhecida como fônon, que na mecânica quântica (ASHCROFT; MERMIN, 1976) representa a quantização dos modos normais de vibração.

A partir do estudo das vibrações de rede, é possível determinar algumas propriedades mecânicas que pertencem ao material. As propriedades vibracionais determinam comportamentos macroscópicos como, calor específico, velocidade do som, absorção infravermelha e espalhamento Raman. Neste capítulo será abordada a dinâmica de rede e a introdução da dispersão de fônons, avaliando pequenos deslocamentos dos átomos, obtendo as constantes de força e construindo a matriz dinâmica (KONG, 2011). E também as constantes elásticas que permitem prever o comportamento da tensão e deformações que podem ocorrer no cristal.

3.1 Dinâmica de rede

As relações de dispersão de fônons são calculadas procurando soluções de onda das equações clássicas de movimento dos átomos sob um pequeno deslocamento da posição de equilíbrio. Para isso, vamos considerar um cristal composto por um número infinito de células unitárias em três dimensões rotuladas por $l = (l_1, l_2, l_3)$ onde $l_i, i=1,2,3$ são inteiros. Cada célula unitária é definida por três vetores linearmente independentes $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$, que formam um paralelepípedo. A l -ésima célula unitária pode ser definida como

$$\mathbf{r}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad (3.1)$$

sendo a origem $l=(0,0,0)$. Cada célula unitária contém n átomos base que são rotulados como $k=1\dots n$. O k -ésimo átomo base está na posição $\Delta \mathbf{r}_k$ relativa a origem da célula unitária $\mathbf{r}_l$. Portanto a posição de qualquer átomo é descrita por

$$\mathbf{r}_{lk} = \mathbf{r}_l + \Delta \mathbf{r}_k, \quad (3.2)$$

onde l é referente a célula unitária e k ao átomo dentro da célula unitária.

As vibrações ocorrem quando os átomos se deslocam a partir de sua posição de equilíbrio por uma quantidade $\mathbf{u}_{lk} = (u_{lkx}, u_{lky}, u_{lkz})$. A posição atual de qualquer átomo sob a influência de uma vibração é então

$$\mathbf{R}_{lk} = \mathbf{r}_{lk} + \mathbf{u}_{lk}. \quad (3.3)$$

Assumindo que os deslocamentos dos átomos são pequenos comparados com a distância interatômica, a energia potencial do cristal pode ser descrita como uma expansão harmônica em séries de Taylor em torno da posição de equilíbrio,

$$U = U_0 + \sum_{lk\alpha} \phi_{lk\alpha} u_{lk\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha} \sum_{l'k'\beta} \phi_{lk\alpha, l'k'\beta} u_{lk\alpha} u_{l'k'\beta} + \dots, \quad (3.4)$$

onde α e β representam as coordenadas x, y, z e os coeficientes $\phi_{lk\alpha}$ e $\phi_{lk\alpha, l'k'\beta}$ são descritos por

$$\phi_{lk\alpha} = \left(\frac{\partial U}{\partial u_{lk\alpha}} \right)_0, \quad (3.5)$$

$$\phi_{lk\alpha,l'k'\beta} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_{lk\alpha} \partial u_{l'k'\beta}} \right)_0, (lk) \neq (l'k'), \quad (3.6)$$

respectivamente. O índice 0 indica que as derivadas foram tomadas em relação a posição de equilíbrio $\mathbf{r}_{lk}$.

Na equação 3.4, o termo U_0 pode ser tomado igual a energia no ponto de equilíbrio. O segundo termo que é linear será zero, pois o ponto de equilíbrio sugere um mínimo da energia potencial. Já o terceiro termo, a aproximação harmônica, é o termo de importância para a dinâmica de rede, todas as demais ordens superiores são consideradas desprezíveis, assim sendo, o potencial pode ser expresso simplesmente como o terceiro termo e que também é denominado como as constantes de força. O terceiro termo, no entanto, não é definido para auto interações, ou seja, só pode ser calculado para $(lk) \neq (l'k')$. Para definir o termo de auto interação, considere uma translação espacial de todo o cristal sem alterar a configuração dos átomos base. Isso pode ser feito pela substituição do deslocamento de todos os átomos ($\mathbf{u}_k$) por uma constante $\mathbf{v}_\beta$. A equação de movimento para os átomos é descrita por

$$m_k \ddot{\mathbf{u}}_{lk\alpha} = -v_\beta \sum_{l'k'} \phi_{lk\alpha,l'k'\beta}. \quad (3.7)$$

O termo da esquerda na equação 3.7 deve ser zero uma vez que a translação rígida leva as forças $\mathbf{F}_\alpha = m_k \ddot{\mathbf{u}}_{lk\alpha}$ sobre os átomos a permanecerem nulas. Mas a constante v_β deve ser arbitrária, portanto, a soma sobre os coeficientes $\phi_{lk\alpha,l'k'\beta}$ deve ser zero. Portanto, além da definição de $\phi_{lk\alpha,l'k'\beta}$ (equação 3.6) os termos diagonais são descritos por

$$\phi_{lk\alpha,l'k'\beta} = - \sum_{l'k' \neq lk} \phi_{lk\alpha,l'k'\beta}, \quad (3.8)$$

conhecido como *acoustic sum rule* (ASR) (KONG, 2011), (ANTROPOV, FIDANYAN; STEGAILOV, 2018), (COHEN; MARTIN; PICK, 1968).

Com as constantes definidas, agora podemos resolver as equações de movimento

$$m_k \ddot{\mathbf{u}}_{lk\alpha} = - \sum_{l'k' \neq lk} \phi_{lk\alpha,l'k'\beta} \mathbf{u}_{l'k'\beta}, \quad (3.9)$$

cujas soluções são equações de onda como

$$\mathbf{u}_{lk\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \Lambda(\mathbf{q}) e_{k\alpha}(\mathbf{q}) \exp\{i[\mathbf{q}\mathbf{r}_l - \omega(\mathbf{q})t]\}, \quad (3.10)$$

onde Λ e $e_{k\alpha}$ são amplitudes da onda, e $\mathbf{q}$ é o vetor de onda.

Derivando duas vezes a equação 3.10 e substituindo na equação 3.9, teremos a relação de dispersão

$$\omega^2(\mathbf{q}) e_{k\alpha} = \sum_{k',\beta} D_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) e_{k'\beta}, \quad (3.11)$$

onde $D_{k\alpha,k'\beta}$ é a matriz dinâmica e seus elementos são descrito por

$$D_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_{l,l'} \phi_{lk\alpha,l'k'\beta} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l)]. \quad (3.12)$$

A condição para a equação 3.11 não ter soluções triviais (zero), é que o determinante dos coeficientes desapareça, isto é

$$|D_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) - \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \omega^2(\mathbf{q})| = 0. \quad (3.13)$$

Os autovalores da matriz dinâmica fornecem o quadrado das frequências (ω^2) de fônons, para um vetor de onda ($\mathbf{q}$). A matriz dinâmica é hermitiana e seus autovalores são reais. Um autovalor negativo sugere que o sistema em estudo não possui uma estrutura estável.

A seguir discutiremos como foi implementado a ideia da dispersão de fônons para a DM a partir do deslocamento dos átomos da simulação.

3.2 Dispersão de fônons na dinâmica molecular

Primeiramente, considere o caso de uma partícula em uma dimensão com massa m que está em posição de equilíbrio e conectada a molas com massas desprezíveis e constante de força k . Mesmo que não tenha um campo externo atuando sobre a partícula, ela flutuará em torno de sua posição de equilíbrio. Sob condições de equilíbrio, considerando vibrações apenas ao longo de uma direção (x), uma equipartição de energia é considerada, assim,

$$\frac{1}{2} k \langle \Delta x^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (3.14)$$

onde, $\langle \dots \rangle$, Δx , v , k_B e T são a média do deslocamento em uma dimensão, deslocamento da partícula ao longo da direção x , velocidade, constante de Boltzmann e temperatura, respectivamente.

De acordo com o teorema de equipartição, a energia total do sistema é partilhada igualmente e cada termo quadrático, equivale a $1/2 k_B T$. De acordo com a equação 3.14, podemos definir a constante de força k como,

$$k = \frac{k_B T}{\langle \Delta x^2 \rangle}. \quad (3.15)$$

Tal relação também se estende para o caso de um sistema cristalino, como mencionado na sessão 3.1, sob influência de um potencial harmônico no equilíbrio térmico. As constantes de força podem ser obtidas através da comparação da energia térmica calculada com a energia potencial devido ao deslocamento dos átomos de suas posições de equilíbrio. Na equipartição de energia, os deslocamentos dos pares $\mathbf{u}_{lk\alpha}$ e $\mathbf{u}_{l'k'\beta}$ estão correlacionados de maneira que quando o átomo k na célula l desloca na coordenada α influencia o deslocamento do átomo k' da célula l' na coordenada β . A correlação é definida pela função de Green, como a média do *ensemble* de configuração possíveis,

$$\mathbf{G}_{lk\alpha, l'k'\beta} = \frac{1}{k_B T} \langle \mathbf{u}_{lk\alpha} \mathbf{u}_{l'k'\beta} \rangle, \quad (3.16)$$

Pela equação 3.15 podemos relacionar a inversa da função de Green com a matriz de constantes de força $\Phi_{lk\alpha, l'k'\beta}$,

$$\Phi_{lk\alpha, l'k'\beta} = k_B T [\mathbf{G}^{-1}]_{lk\alpha, l'k'\beta}, \quad (3.17)$$

$$\Phi = k_B T \mathbf{G}^{-1}. \quad (3.18)$$

É mais conveniente avaliar a função de Green e as constantes de força no espaço recíproco, pois fônons com diferentes vetores de onda $\mathbf{q}$ podem se agrupar uns com os outros. Os deslocamentos no espaço recíproco são obtidos a partir da transformada de Fourier dos deslocamentos no espaço real (equação 3.19), assumindo também a condição de contorno periódico de Born-von Karman⁵ onde a

⁵ A condição de contorno de Born-von Karman impõe que a função de onda tenha que ser periódica, $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_1)$ para $\mathbf{r}_1 = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$, ou seja, caso pudéssemos percorrer o cristal partindo de uma posição $\mathbf{r}$ e caminhar uma distância $\mathbf{r}_1$ em qualquer direção, voltaríamos ao ponto de partida.

extremidade da célula enxerga a origem $r_{l=0} = r_l$, sendo $l=0$ a origem do cristal (SIMON, 2013),

$$\tilde{u}_{k\alpha}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \mathbf{u}_{lk\alpha} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_l), \quad (3.19)$$

onde N é o número total de células unitárias no cristal, α são as componentes do deslocamento atômico do k -ésimo átomo na célula unitária no espaço recíproco, e $\mathbf{q}$ o vetor de onda. A função de Green no espaço recíproco fica,

$$\tilde{\mathbf{G}}_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) = \langle \tilde{u}_{k\alpha}(\mathbf{q}) \tilde{u}_{k'\beta}^*(\mathbf{q}) \rangle, \quad (3.20)$$

e também pode ser definida como a relação entre os deslocamentos instantâneos dos átomos e a média das posições,

$$\tilde{\mathbf{G}}_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) = \langle \tilde{R}_{k\alpha}(\mathbf{q}) \tilde{R}_{k'\beta}^*(\mathbf{q}) \rangle - \langle \tilde{R}_{k\alpha}(\mathbf{q}) \rangle \langle \tilde{R}_{k'\beta}^*(\mathbf{q}) \rangle, \quad (3.21)$$

Onde $*$ denota o complexo conjugado. Portanto a constante de força é descrita por

$$\tilde{\Phi}_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) = k_B T [\tilde{\mathbf{G}}^{-1}(\mathbf{q})]_{k\alpha,k'\beta}. \quad (3.22)$$

A relação de dispersão para o deslocamento de $\tilde{u}_{k\alpha}$ é definida por,

$$\omega^2 e_{k\alpha}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \tilde{\Phi}_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) e_{k'\beta}, \quad (3.23)$$

combinando as equações 3.11 e 3.23, é possível ver que a matriz dinâmica é descrita da seguinte maneira,

$$D_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \tilde{\Phi}_{k\alpha,k'\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_{l,l'} \phi_{lk\alpha,l'k'\beta} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l)]. \quad (3.24)$$

A dedução acima oferece um caminho para calcular a dispersão de fônons a partir da matriz dinâmica obtida diretamente de simulações de DM. Podemos simplesmente observar o deslocamento dos átomos durante a simulação, e então, calcular os coeficientes da função de Green no espaço recíproco. Assim, a matriz de constantes de força pode ser obtida através da inversão da função de Green, e consequentemente obter a matriz dinâmica.

A relação de dispersão apresenta dois ramos conhecidos como ramo acústico (A) e ramo óptico (O). Cada ramo tem modos de vibração longitudinal (L) que corresponde ao deslocamento ao longo da direção de propagação da onda, transversal (T) que corresponde ao deslocamento perpendicular no plano em relação a propagação da onda e fora do plano (Z), correspondente aos deslocamentos fora do plano em relação a propagação da onda (POP; VARSHNEY; ROY, 2012).

Para cada valor de $\mathbf{q}$ temos $3p$ modos normais de vibração, dos quais, três ramos são acústicos e $3p-3$ ramos são ópticos, onde p é a quantidade de átomos base. Para o grafeno que possui dois átomos de carbono base, cada vetor de onda tem seis modos de vibração, três acústicas e três ópticos. Os modos de vibração acústicos têm origem no centro da zona de Brillouin, conhecido como ponto Γ , em baixas frequências de vibração. Já os modos de vibração ópticos, têm início em altas frequências de vibração.

O ramo acústico possui a relação de dispersão da forma $\omega = v\mathbf{q}$, no limite para pequenos vetores de onda, onde ω é a frequência de oscilação das partículas, v a velocidade e $\mathbf{q}$ o vetor de onda. Tal relação é característica de ondas de som, por isso é chamado de ramo acústico (ASHCROFT; MERMIN, 1976). A relação linear é mantida para o limite de pequenos vetores de onda ($\mathbf{q} \rightarrow 0$), conforme os vetores de onda aumentam, a relação linear cessa.

No ramo óptico, para o limite de pequenos vetores de onda, as frequências de oscilação das partículas não são anuladas. Este ramo é conhecido como óptico pois, os modos ópticos de vibração podem interagir com a radiação eletromagnética, e também são responsáveis por muitos dos comportamentos ópticos característicos dos cristais (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Um método experimental utilizado para medir a dispersão de fônons é o espalhamento inelástico de raio x, no qual, um raio com faixa de energia de 2 a 10 keV incide no material, excitando os elétrons dos átomos de camadas mais internas do cristal a um nível de energia mais alto (BARON, 2018) (MOHR; *et al.*, 2007) e transferindo parte de sua energia para o material. O restante resulta em um fóton espalhado com energia menor que o incidente, deste modo é considerando a diferença entre o fóton incidente e o emitido (BURKEL, 2000).

Uma das propriedades físicas que conseguimos obter a partir da dispersão de fônons é a velocidade de grupo, a velocidade com que a informação se propaga no material. Na dispersão de fônons, próximo ao ponto Γ , as curvas dos ramos

acústicos possuem uma aproximação linear (ZOU; YE; CAO, 2016), que permite a diferenciação da frequência em relação ao vetor de onda,

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{q}}, \quad (3.25)$$

sendo v_g , ω e $\mathbf{q}$ a velocidade de grupo, frequência de oscilação das partículas e o vetor de onda, respectivamente.

Na próxima sessão, comentaremos sobre algumas propriedades elásticas que podemos calcular para materiais bidimensionais a partir das velocidades longitudinais e transversais obtidas pela dispersão de fônons.

3.3 Propriedades elásticas

A mudança de temperatura ou a ação de uma força externa sobre um material pode causar deformações lineares, angulares ou uma combinação destas. As propriedades elásticas determinam a rigidez e a deformabilidade em relação as forças externas, como o módulo de cisalhamento (G), módulo volumétrico (B), coeficiente de Poisson (ν) e módulo de Young (E). As deformações lineares que ocorrem em materiais são proporcionais a pequenas tensões aplicadas (CHAIKIN; LUBENSKY, 1995). Tal relação segue a lei de Hooke $\sigma = E\epsilon$, onde a tensão σ aplicada é proporcional a deformação ϵ do material.

Neste tópico descreveremos algumas propriedades elásticas que se pode obter em função das velocidades transversais e longitudinais acústicas, a partir da dispersão de fônons. As relações apresentadas aqui foram encontradas na literatura para materiais bidimensionais isotrópicos (JASIUK; CHEN; THORPE, 1994), (TORQUATO; GIBIANSKY; *et al.*, 1997), (MICHEL; VERBERCK, 2008), (MICHEL; VERBERCK, 2009), (CHAIKIN; LUBENSKY, 1995), em que as propriedades elásticas são independentes das direções cristalográficas dos materiais. Quando materiais tem propriedades diferentes em relação a direção em que é medida, são conhecidos como anisotrópicos. Como material em estudo, o grafeno sob pequenas deformações pode ser considerado um material isotrópico (BERINSKII; BORODICH), (ALMEIDA; PRIOLI; *et al.*, 2016).

O módulo de cisalhamento G é definido como a razão entre a estresse de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, sendo o estresse de cisalhamento a força

atuante tangencialmente a superfície dividida pela área da superfície, e a tensão de cisalhamento é a razão entre a deformação e o comprimento inicial,

$$G = \frac{Fl}{A\Delta x}, \quad (3.26)$$

onde F é a força atuante tangencialmente a superfície, l é o comprimento inicial, A a área e Δx a variação do deslocamento transversal.

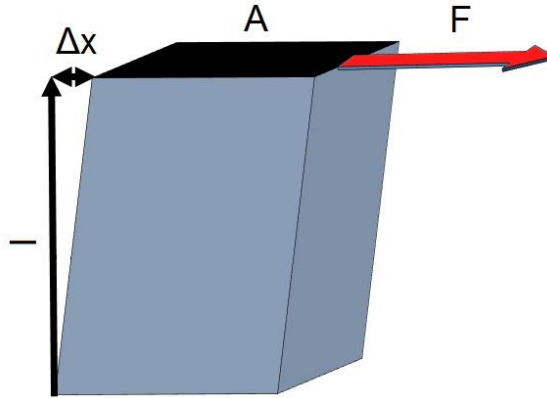


Figura 3 – Deformação de um sólido por uma força tangencial a superfície, representação do módulo de cisalhamento.

Fonte: Figura de autoria própria.

O módulo de cisalhamento G_{2D} , pode ser aproximado como a relação da densidade superficial ρ_{2D} do material com o quadrado da velocidade transversal V_t^2 ,

$$G_{2D} = \rho_{2D} V_t^2, \quad (3.27)$$

sua unidade de medida no S.I. é em N/m.

O Módulo volumétrico B é a medida do quão resistente a compressão o material pode ser, sendo definido como a razão entre o incremento de pressão sobre o material pela compressão no volume do material,

$$B = -V \frac{dP}{dV}, \quad (3.28)$$

onde V é o volume do material e P a pressão sobre o material.

O módulo volumétrico B_{2D} , pode ser descrito em termos do módulo de cisalhamento G_{2D} , da velocidade longitudinal V_l e da densidade superficial ρ_{2D} . $B > 0$, e sua unidade de medida é N/m.

$$\gamma = \rho_{2D} V_l^2, \quad (3.29)$$

$$B_{2D} = \gamma - G_{2D}.$$

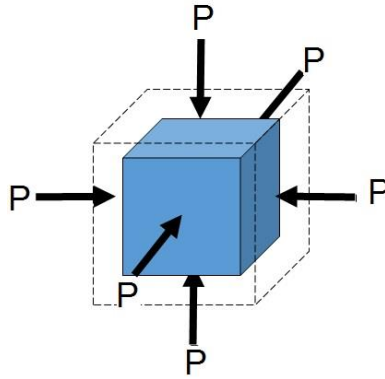


Figura 4 – Compressão uniforme de um sólido, representação do módulo volumétrico.
Fonte: Figura de autoria própria.

O coeficiente de Poisson ν é definido como a razão entre a expansão transversal pela compressão axial do material,

$$\nu = -\frac{d\varepsilon_{trans}}{d\varepsilon_{axial}}, \quad (3.30)$$

onde ε_{trans} é a tensão transversal e ε_{axial} é a tensão axial.

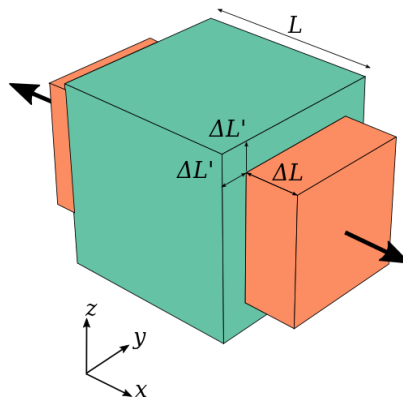


Figura 5 – Tensão transversal aplicada na direção x em um sólido cúbico de lado L . O cubo verde representa o material sem tensão. O cubo vermelho representa o material sob tensão expandido na direção x e contraído nas direções y e z . Representação do coeficiente de Poisson.

Fonte: Figura adaptada "PoissonRatio" Licensed under Public Domain via Wikimedia Commons - <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PoissonRatio.svg>

O coeficiente de Poisson ν_{2D} , pode ser aproximada como razão entre os módulos volumétrico B_{2D} e de cisalhamento G_{2D} . Para a maioria dos materiais, um coeficiente de Poisson positivo significa que ao serem esticados longitudinalmente ocorrerá uma contração transversal. Para casos especiais de coeficientes negativos,

os materiais ao serem esticados longitudinalmente se expandem transversalmente e são conhecidos como materiais auxéticos. O coeficiente de Poisson é adimensional.

$$\nu_{2D} = \frac{B_{2D} - G_{2D}}{B_{2D} + G_{2D}}, \quad (3.31)$$

O módulo de Young E , também conhecido como módulo elástico, é a medida de rigidez de um material, sendo definido como a razão entre a tensão aplicada em uma direção pela taxa de deformação em relação ao tamanho inicial do material, onde a lei de Hooke é válida.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}, \quad (3.32)$$

onde E é o módulo Young, σ é a tensão aplicada em uma direção e ϵ a deformação proporcional a tensão aplicada.

O módulo de Young E_{2D} , pode ser descrito em função do módulo volumétrico B_{2D} e do módulo de cisalhamento G_{2D} . Sua unidade de medida é em N/m.

$$E_{2D} = \frac{4B_{2D}G_{2D}}{B_{2D} + G_{2D}}. \quad (3.33)$$

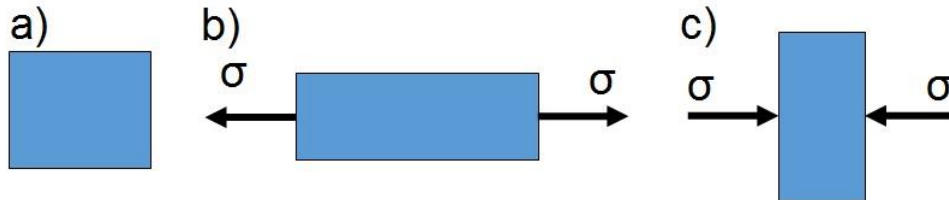


Figura 6 – Representação de um material genérico sob tensões uniaxiais. A) material sem tensão, b) extensão aplicada nas laterais, c) compressão pelas laterais do material. Fonte: Figura de autoria própria.

CAPÍTULO 4

Aplicações e Resultados

Começamos nosso estudo a partir de um modelo fornecido pelo banco de dados do software LAMMPS, que exemplifica como a dispersão de fônons é realizada, por meio da análise dos deslocamentos dos átomos a matriz dinâmica é gerada, e assim, calculada a dispersão de fônons. O material contido no modelo simula uma folha de grafeno com o potencial de interação Tersoff a uma temperatura de 300 K. Figura 7. Para um cristal com dois átomos na célula unitária, como o grafeno, a dispersão de fônons tem três curvas acústicas, partindo do ponto Γ , e três curvas ópticas, que partem de frequências mais elevadas. A partir das curvas do ramo acústico, obtemos as velocidades do som no material, e também foram calculadas algumas propriedades elásticas como o módulo volumétrico (B), módulo de cisalhamento (G), coeficiente de Poisson (ν) e módulo de Young (E) em função destas velocidades. Tabela 2.

Na figura 7, contém também a densidade de estados (DOS) que representa o quão denso cada região da dispersão de fônons é em relação aos modos vibracionais, ou seja, para uma pequena região em que se concentra uma grande quantidade de modos de vibração, espera-se um alto pico de densidade, assim, podemos dizer que para aquela faixa de frequência, ou nível de frequência, há muitos modos de vibração. O número de modos vibracionais com frequência entre ω e $\omega + d\omega$ é dada por,

$$D(\omega) = \frac{1}{V} \sum_{n,q} \delta(\omega - \omega_{nq}), \quad (4.1)$$

onde V é o volume da célula unitária.

A próxima etapa foi alterar o potencial de interação. No desenvolvimento do trabalho, foram encontradas referências a uma modificação na parametrização do Tersoff que se mostrava mais adequada para a dispersão de fônons de grafeno. Tal parametrização (LINDSAY; BROIDO, 2010), conhecida como Tersoff-2010 (ZOU; YE; CAO, 2016), mas que aqui chamaremos de potencial Lindsay, descreve com uma maior concordância com os dados experimentais dos ramos acústicos ZA, TA e LA para o grafeno e grafite no plano, além de uma melhor representação da dinâmica de rede para os alótropos de carbono. A tabela 1, contém os parâmetros alterados para

o Lindsay, potencial que é baseado no Tersoff. A dispersão de fônons com o potencial Lindsay é apresentada na figura 8, e com os potenciais AIREBO e ReaxFF são apresentadas nas figuras 9 e 10, respectivamente.

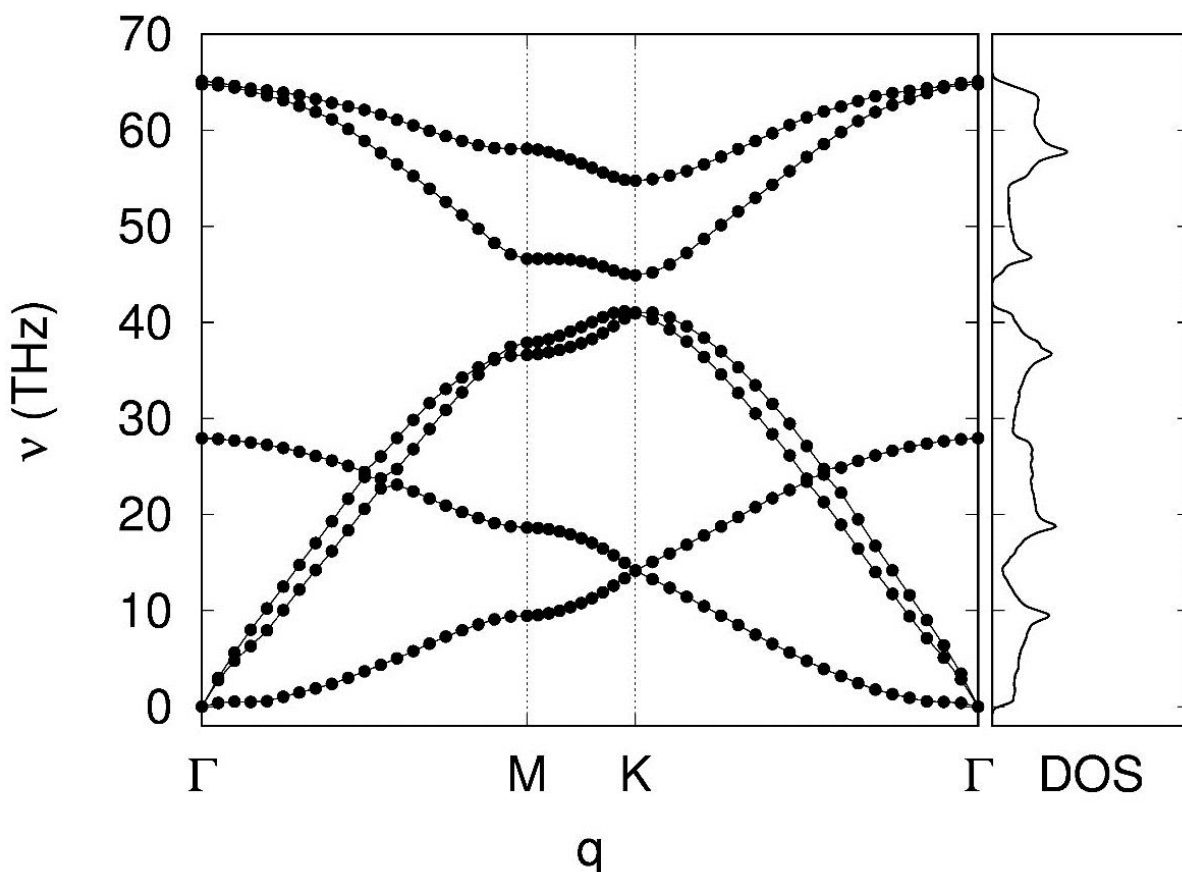


Figura 7 – Dispersão de fônons e densidade de estados (DOS) para o grafeno com o potencial Tersoff. Exemplo do banco de dados do software LAMMPS. Γ , M e K são os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

O potencial ReaxFF adotado neste trabalho foi a parametrização de Mueller (MUELLER; van DUIN e GODDARD III, 2010), desenvolvido originalmente para tratar reações de adsorção, decomposição, correção e dessorção de hidrocarbonetos catalisadas por superfícies de níquel. Esta parametrização possui uma grande variedade de elementos químicos.

Todas as dispersões foram realizadas com condições de contorno periódicas em todas as direções, e com controle de temperatura pelo termostato de Nosé-Hoover a 300 K.

Tabela 1 – Parâmetros otimizados do potencial Tersoff. Na primeira coluna estão os parâmetros originais do Tersoff. Na segunda coluna são mostrados os novos parâmetros do Tersoff-2010 (potencial Lindsay) para (h) e (B). Os demais parâmetros foram mantidos.

Tersoff	Lindsay
$h=-0.57058$	$h=-0.930$
$B=346.74$ eV	$B=430.0$ eV

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

As curvas de dispersão com os potenciais Tersoff e Lindsay, mostram uma boa concordância com a referência (LINDSAY; BROIDO, 2010). Comparando as grandezas calculadas com o potencial Tersoff e Lindsay com a referência (LINDSAY; BROIDO, 2010) que utiliza o método de correlação das velocidades, Tersoff tem uma boa aproximação de 7.6% para a velocidade longitudinal acústica v_{LA} , já o Lindsay, além da constante de rede, apresenta 0.4% para a v_{LA} , sendo este o que mais se aproxima dos valores de referência, com isso podemos dizer que a dispersão de fônons pelo método de avaliar os deslocamentos dos átomos possui uma boa precisão.

As propriedades da tabela 2 mostram que o potencial ReaxFF melhor se aproxima da constante de rede comparado com o experimento para o grafite no plano com um desvio de 0.8%, porém, para as velocidades longitudinal e transversal acústicas deste potencial e para o AIREBO, acabam superestimando-as em mais de 30% que os valores experimentais.

Dentre os quatro potenciais, Lindsay foi o que melhor se ajusta aos dados experimentais de espalhamento inelástico de raio x para o grafite no plano, com uma discrepância de 3% e 1.9% para as velocidades transversais e longitudinais, respectivamente.

Para as propriedades elásticas, Lindsay é o que melhor estima o módulo de Young, calculado a partir das relações do cap. 3.3, com 5%, além do módulo de cisalhamento (3.5%), que foram comparados com os resultados experimentais para o grafite, respectivamente.

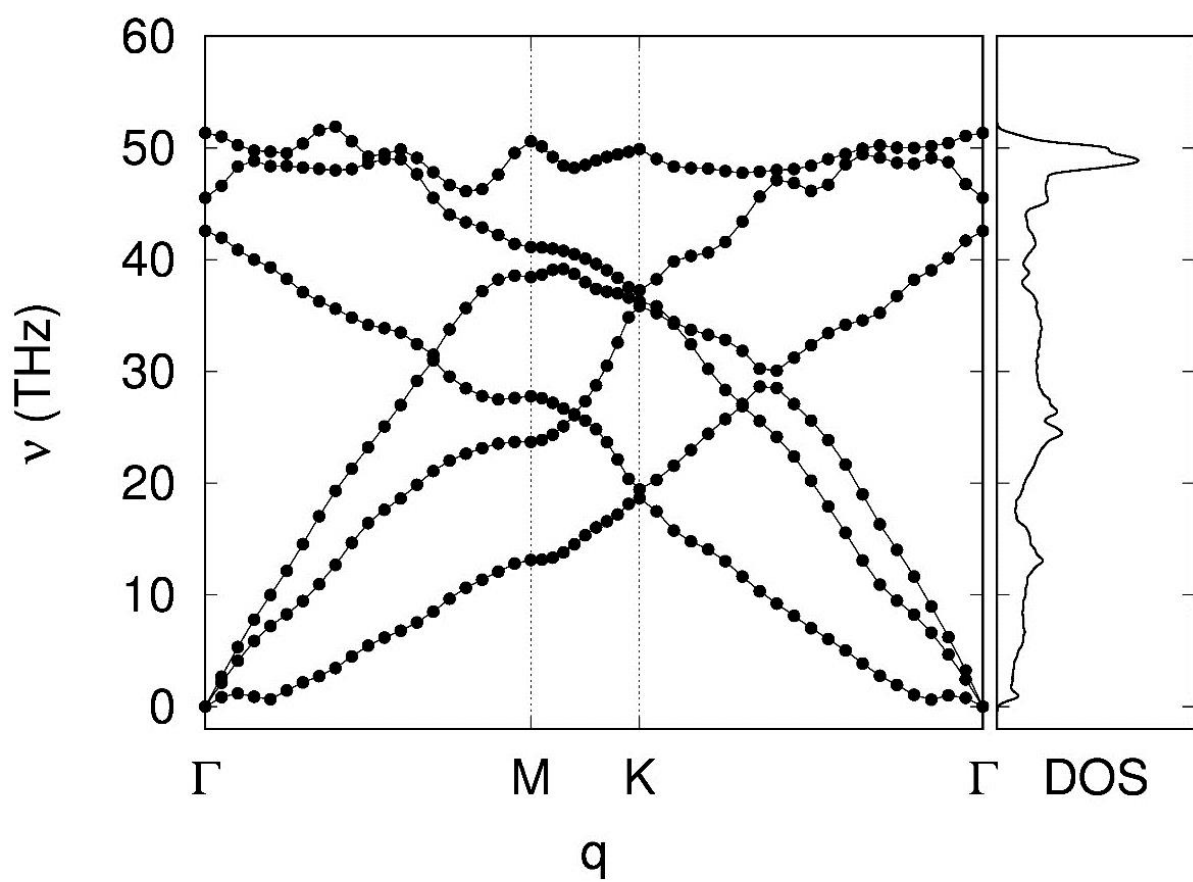


Figura 8 – Dispersão de fônons e a densidade de estados (DOS) para o grafeno com o potencial Tersoff utilizando a parametrização de Lindsay. Γ , M e K são os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

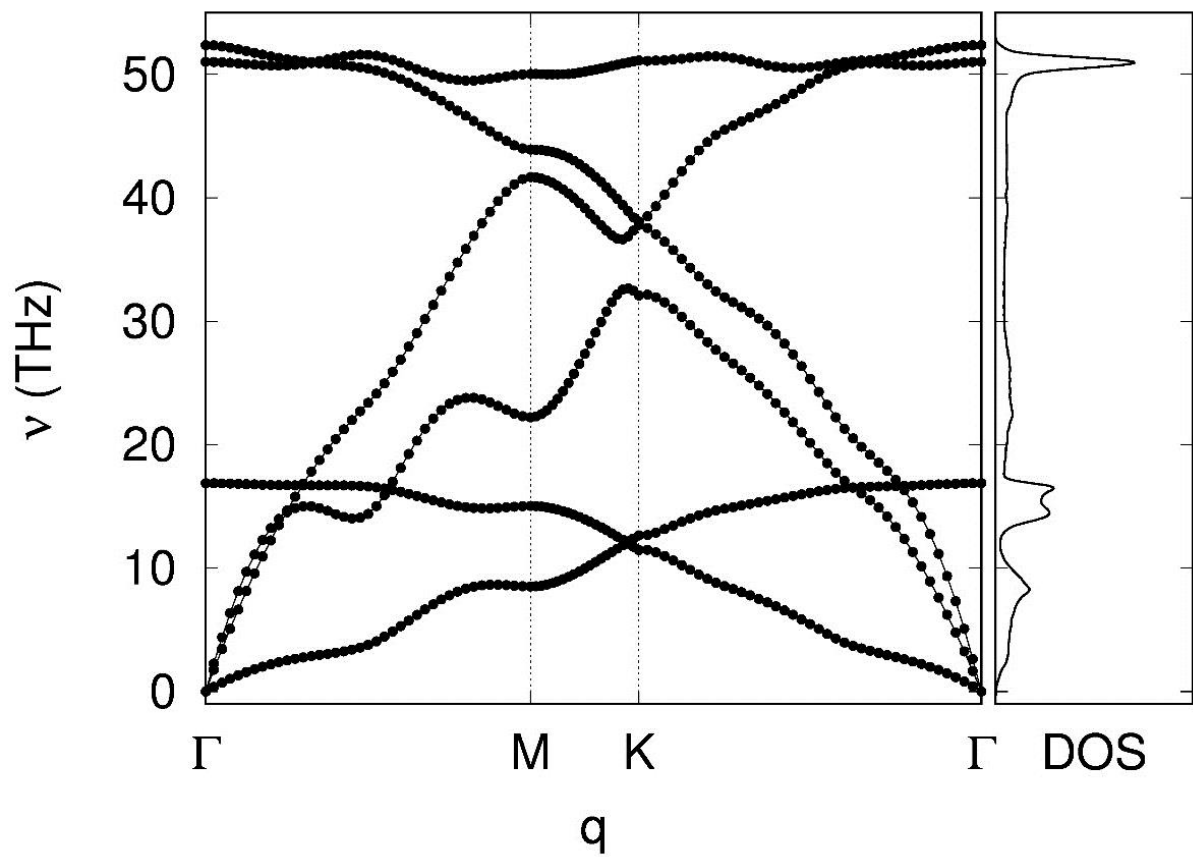


Figura 9 – Dispersão de fônons e DOS para o grafeno utilizando o potencial AIREBO. Γ , M e K são os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin.
Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

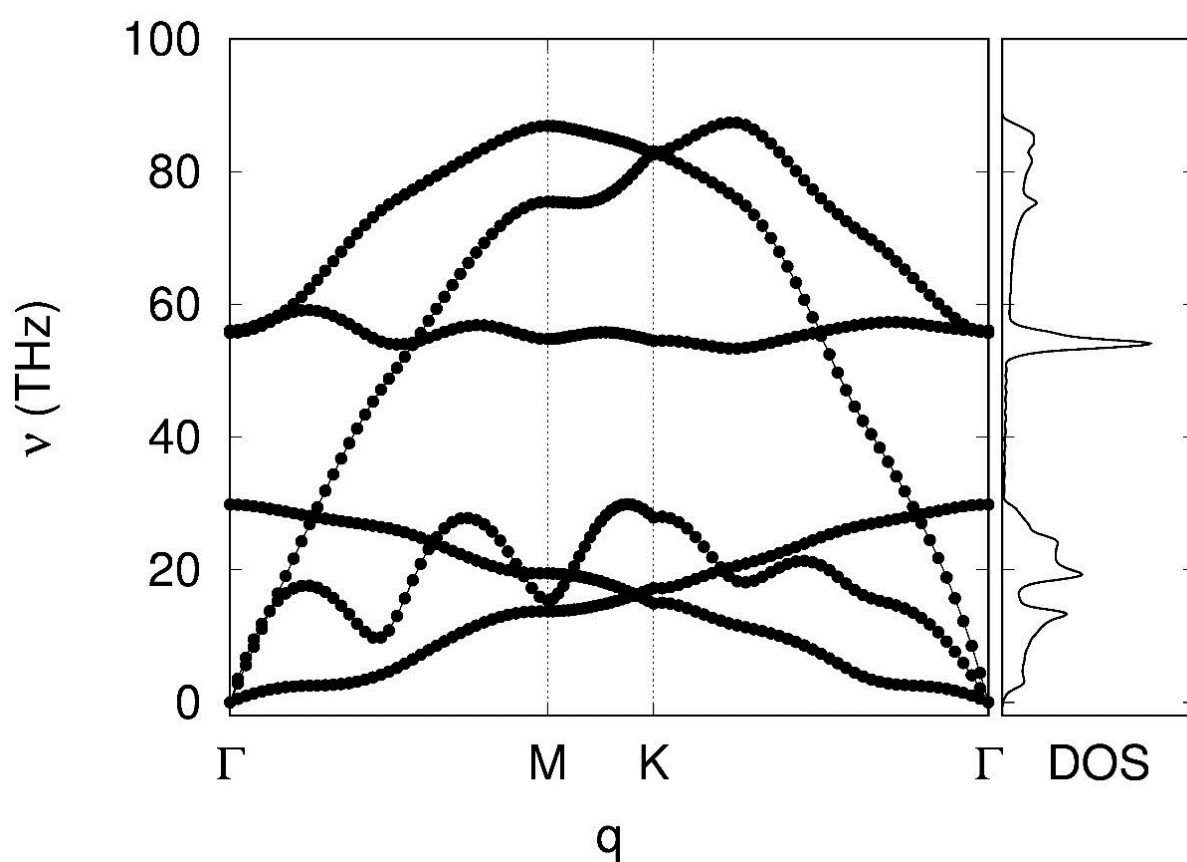


Figura 10 – Dispersão de fônons e DOS para o grafeno utilizando o potencial ReaxFF com a parametrização de Mueller. Γ , M e K são os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin. Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Tabela 2 – Propriedades vibracionais e elásticas para o grafeno.

	a_{rede} (Å)	V_{ZA} (m/s)	V_{TA} (m/s)	V_{LA} (m/s)	B_{2D} (N/m)	v_{2D}	G_{2D} (N/m)	E_{2D} (N/m)
Tersoff	2.52	4683.75	23152.90	25845.90	95.54	-0.60	388.10	306.70
Lindsay	2.49	1126.63	15110.93	21728.19	180.80	0.03	169.30	349.30
AIREBO	2.42	4269.91	25068.30	28544.60	143.40	-0.54	483.40	442.30
ReaxFF	2.48	7986.92	49533.20	56881.30	584.40	-0.51	183.40	1773.00
Tersoff ⁽¹⁾	2.53	-	18274.00	24002.20	174.20 ⁽²⁾	-0.15 ⁽²⁾	240.20 ⁽²⁾	403.90 ⁽²⁾
Lindsay ⁽¹⁾	2.49	-	14926.00	21833.00	188.60 ⁽²⁾	0.06 ⁽²⁾	165.50 ⁽²⁾	352.50 ⁽²⁾
AIREBO ⁽³⁾	-	-	13300.00	20100.00	-	-	-	-
Experimento (Grafite) ⁽⁴⁾	2.46	-	14660.00	22160.00	210.20 ⁽²⁾	0.12 ⁽²⁾	163.50 ⁽²⁾	367.86 ⁽²⁾

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Nota: - Dado numérico não disponível.

(1) Referência (LINDSAY; BROIDO, 2010) (DM).

(2) Calculado (Utilizando as relações apresentadas no cap. 3.3 a partir da literatura).

(3) Referência (ZOU; YE; CAO, 2016) (DM).

(4) Referência (BOSAK; KRISCH; *et al.*, 2007) (Espalhamento inelástico de raio x).

Um dos alótropos do carbono estudado neste trabalho foi o BPC. Este material bidimensional que pode ser obtido através da dehidrogenação do grafeno poroso (BRUNETTO; *et al.*, 2012), possui doze átomos de carbono na célula unitária e um gap de 0.8 eV, próximo ao do silício que é de 1.1 eV, podendo ser um material semiconductor promissor para aplicações eletrônicas de nanodispositivos. As dispersões foram realizadas para os três potenciais. Figuras 11, 12 e 13. O potencial que melhor descreve a constante de rede comparado com a referência (BRUNETTO; *et al.*, 2012) é o ReaxFF. Na tabela 3, são apresentadas as propriedades vibracionais e elásticas calculadas para o BPC.

Comparando os valores calculados para o BPC com o grafeno, entre cada potencial, respectivamente, podemos ver que o BPC tem valores menores para as velocidades. Para o potencial Lindsay, há uma diferença nas velocidades em relação ao grafeno de 32% e 31% menores para os ramos *TA* e *LA*, enquanto que para *ZA* é

descrito com um aumento de 153%. Já para o AIREBO, ZA, TA e LA são 32%, 38%, e 28% respectivamente menores que o grafeno. Com o ReaxFF, ZA é descrito com 3,45% maior, enquanto que para TA e LA são 13% e 9% menores, respectivamente. Podemos relacionar isso com a característica do BPC ser considerado um material poroso, mesmo havendo mais átomos na célula unitária, o tamanho da célula também é maior, com isso, a sua densidade é menor, assim, para materiais menos densos é esperado que a velocidade do som seja menor em relação a um material mais denso, como é o caso do grafeno.

As propriedades elásticas do BPC também apresentam uma redução em seus valores comparados com o grafeno. Para o Lindsay que melhor estima as propriedades, o módulo de Young e cisalhamento são 64% e 65% menores, respectivamente.

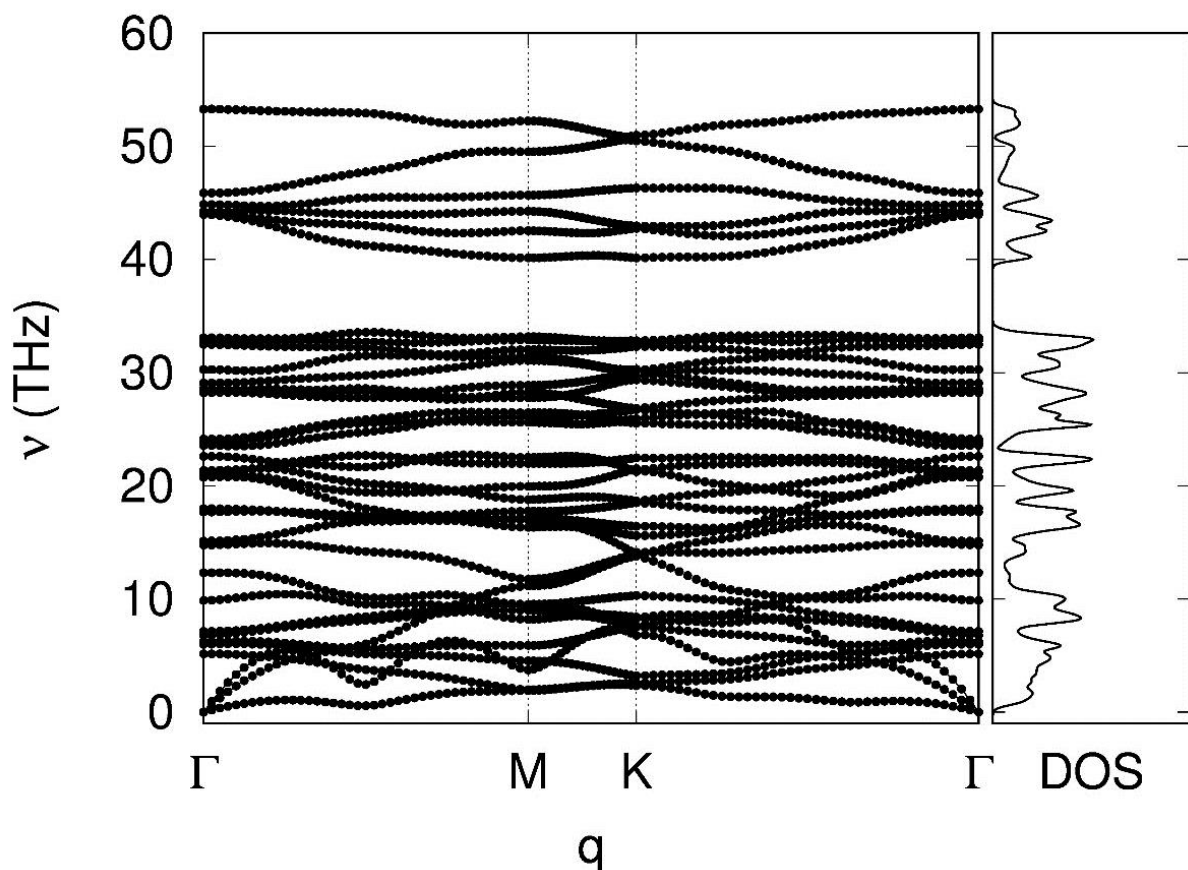


Figura 11 – Dispersão de fônon e DOS para o BPC com o potencial Lindsay. Γ , M e K são os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

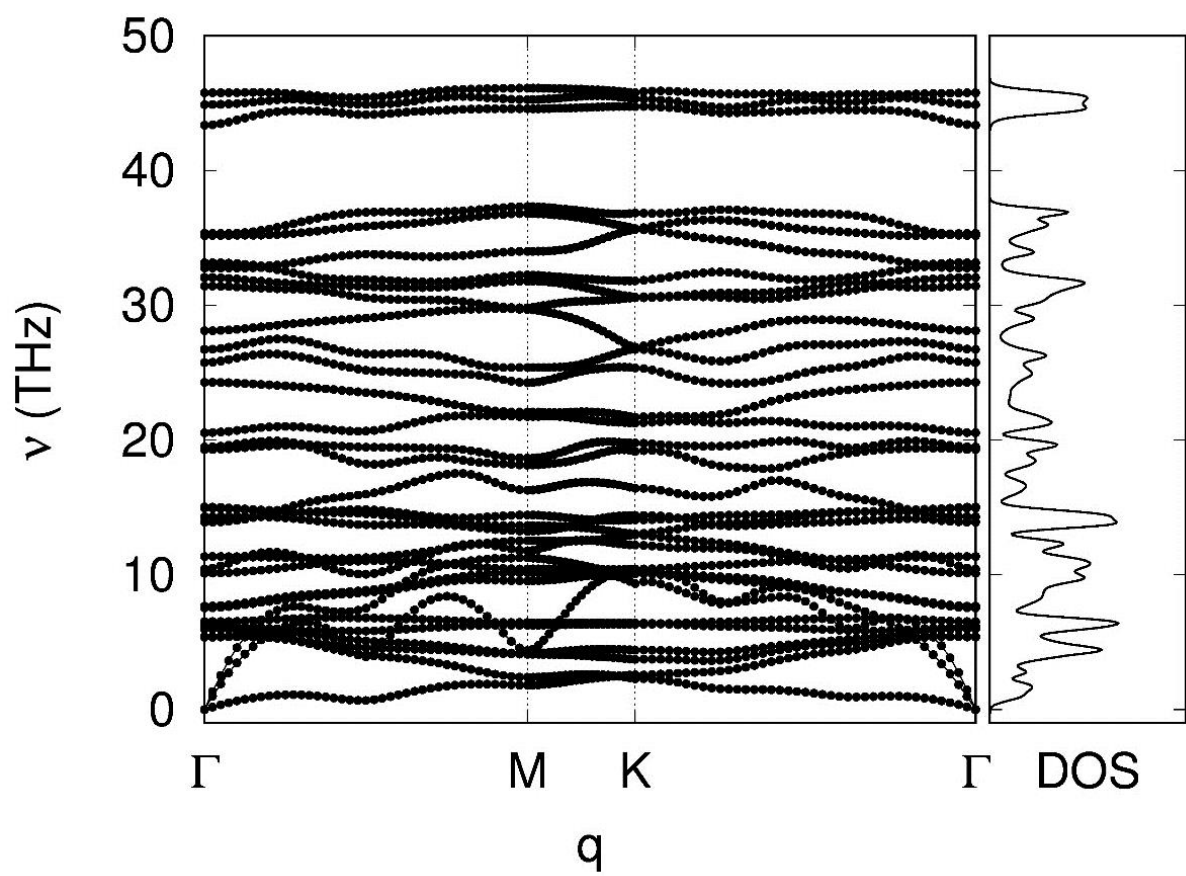


Figura 12 – Dispersão de fônon e DOS para o BPC com o potencial AIREBO. Γ , M e K são os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin.
Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

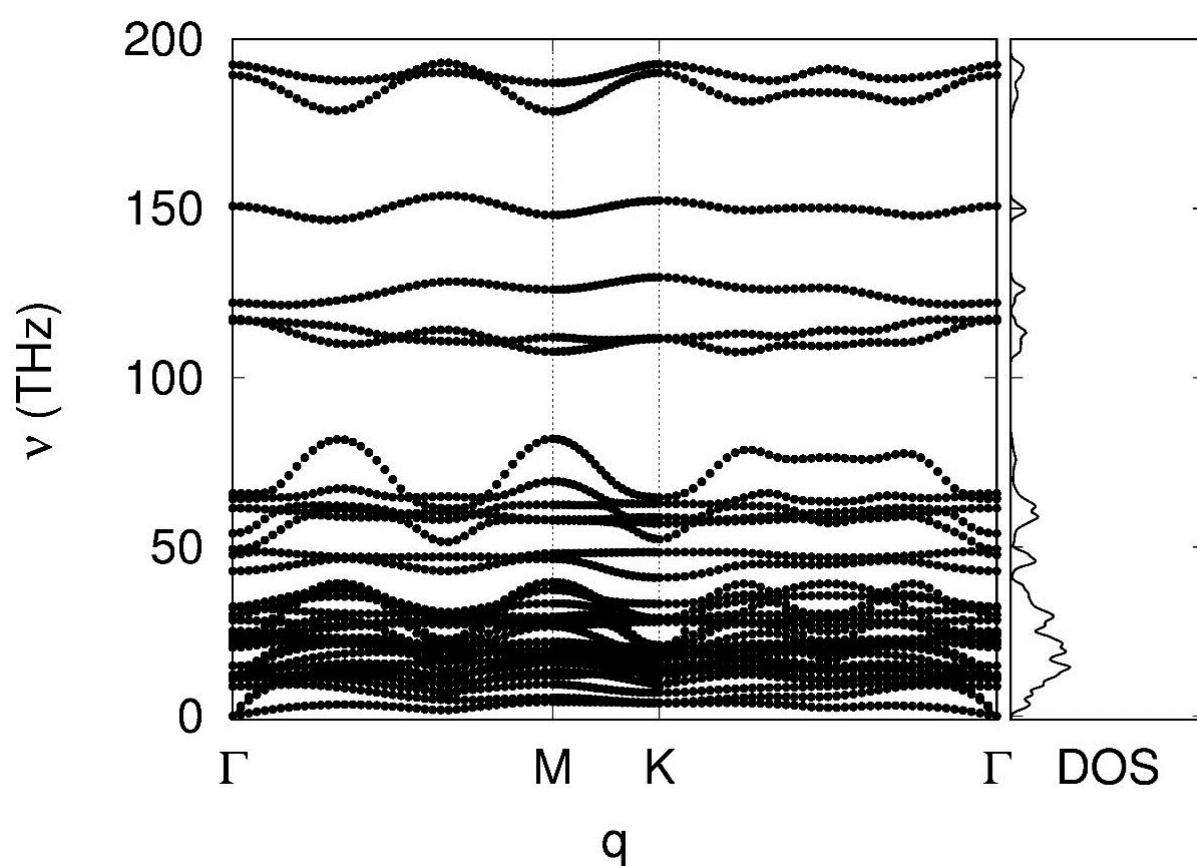


Figura 13 – Dispersão de fônon para o BPC com o potencial ReaxFF. Γ , M e K são os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin.
 Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Tabela 3 – Propriedades vibracionais e elásticas para o BPC. Comparação com os dados calculados para o grafeno.

BPC				GRAFENO			
Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF	Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF
a_{rede} (Å)	7.00	6.91	6.81	a_{rede} (Å)	2.49	2.42	2.48
V_{ZA} (m/s)	2851.63	2887.29	7710.59	V_{ZA} (m/s)	1126.63	4269.91	7986.92
V_{TA} (m/s)	10246.90	15484.3	42655.40	V_{TA} (m/s)	15110.93	25068.30	49533.20
V_{LA} (m/s)	14822.60	20492.3	51617.00	V_{LA} (m/s)	21728.19	28544.60	56881.30
B_{2D} (N/m)	64.56	104.30	503.60	B_{2D} (N/m)	180.80	143.40	584.40
v_{2D}	0.04	-0.14	-0.36	v_{2D}	0.03	-0.54	-0.51
G_{2D} (N/m)	59.09	138.80	108.50	G_{2D} (N/m)	169.30	483.40	183.40
E_{2D} (N/m)	123.20	238.20	1376.00	E_{2D} (N/m)	169.30	442.30	1773.00

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Outros alótropos estudados neste trabalho foram os CNTs, derivados da folha de grafeno e BPC com diversas quiralidades, dentre elas *zigzag*, *armchair* e *quiral*. Para os CNT derivados do grafeno, as quiralidades estudadas foram (10,0) *zigzag*, (10,10) *armchair* e (10,5) *quiral*.

Nas figuras 14, 15 e 16 são apresentadas as dispersões para o CNT (10,0) *zigzag* com os três potenciais utilizados neste trabalho, e na tabela 4 as propriedades vibracionais e elásticas.

Comparado com o grafeno, as velocidades *TA* são 36%, 75% e 78% menores, e as velocidades do ramo *LA* são 48%, 61% e 77% menores, respectivamente para os potenciais Lindsay, AIREBO e ReaxFF. Para o módulo de Young, o CNT apresenta valores menores de 79%, 81% e 94% comparado com os respectivos potenciais.

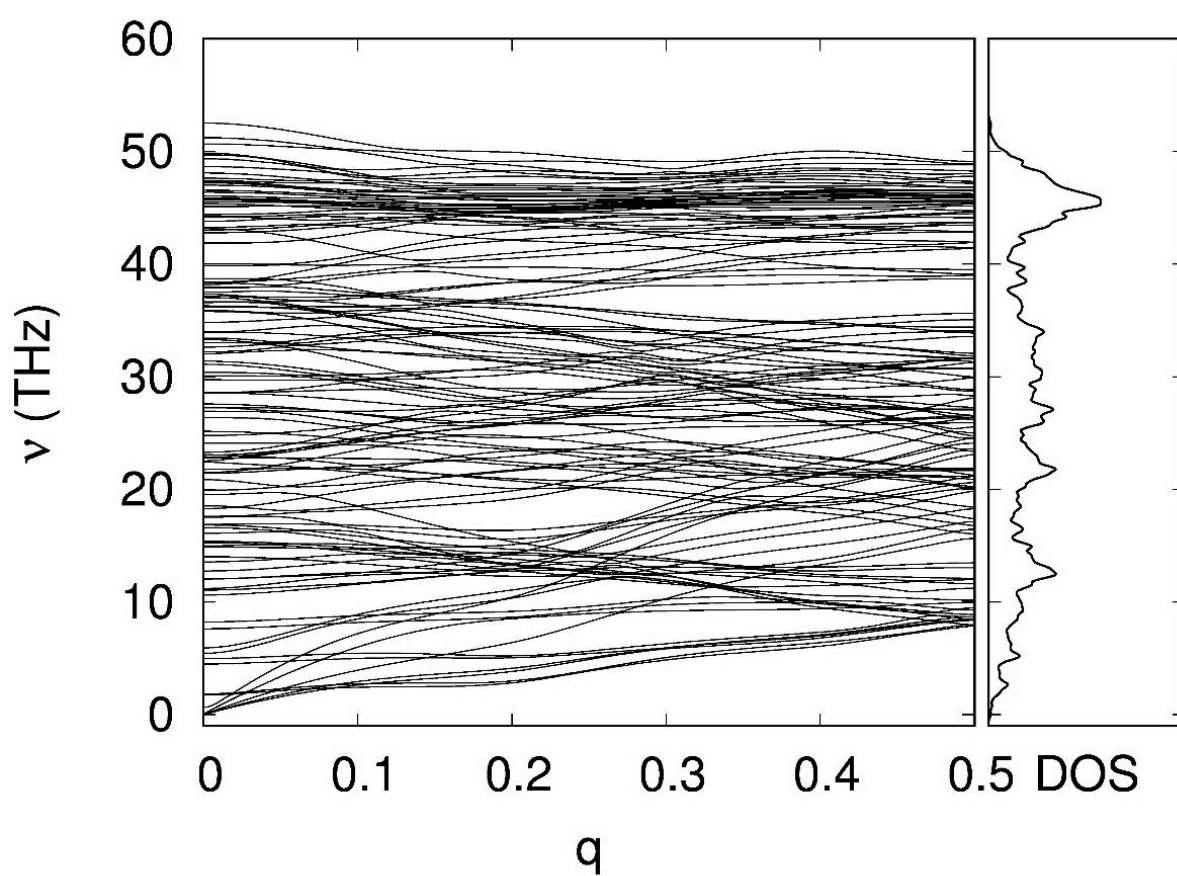


Figura 14 – Dispersão de fônon e DOS para nanotubo de carbono Zigzag (10,0) com o potencial de Lindsay.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

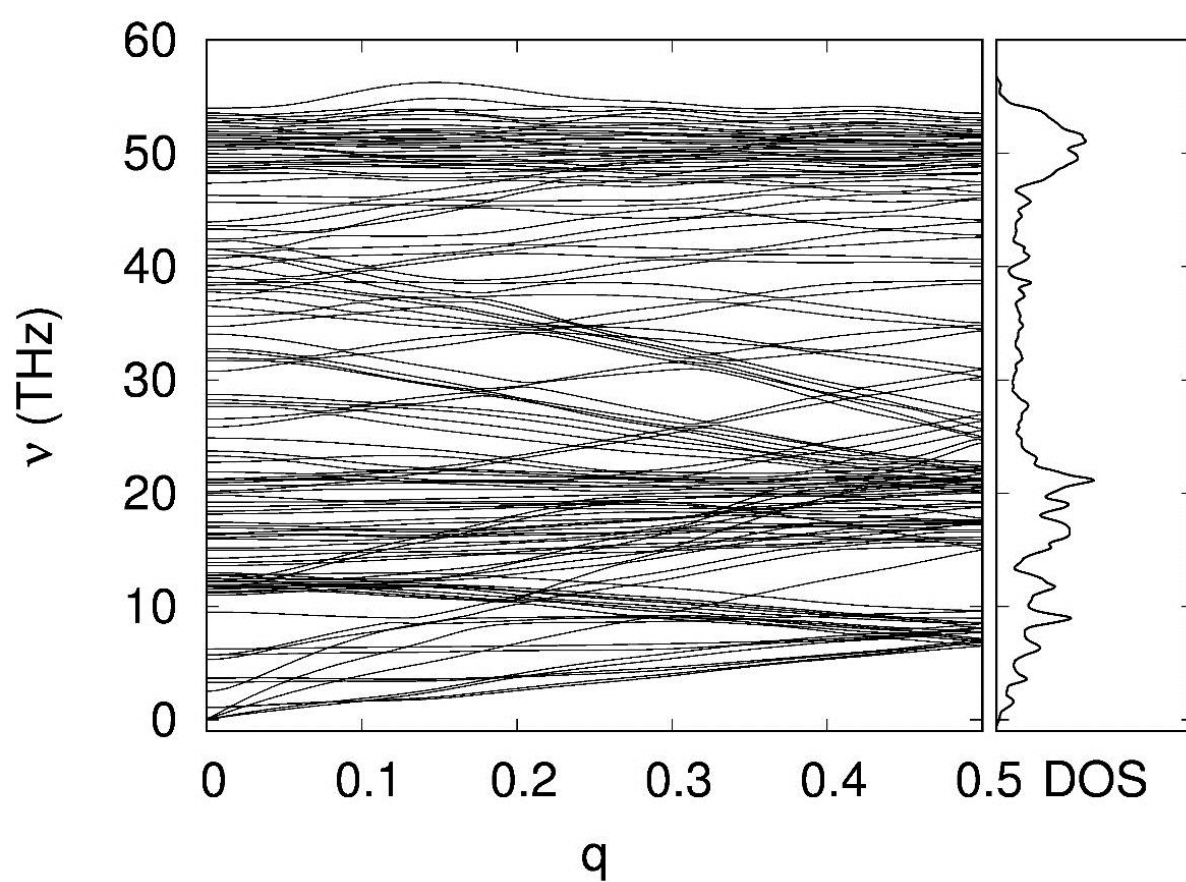


Figura 15 – Dispersão de fônons e DOS para nanotubo de carbono zigzag (10,0) com o potencial AIREBO.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

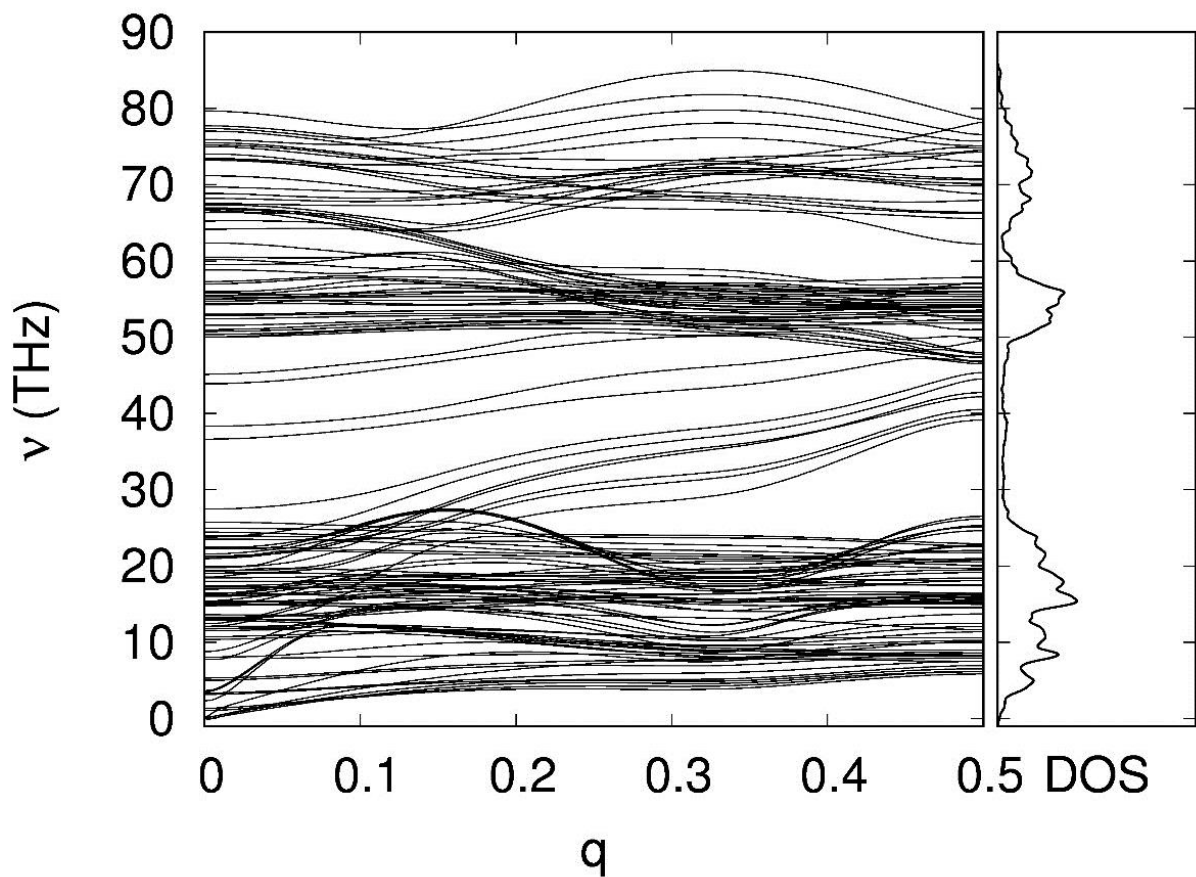


Figura 16 – Dispersão de fônons e DOS para nanotubo de carbono zigzag (10,0) com o potencial ReaxFF.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Tabela 4 – Propriedades vibracionais e elásticas CNT (10,0). Comparação com os dados calculados para o grafeno.

CNT (10,0)				GRAFENO			
Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF	Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF
V_{ZA} (m/s)	7925.29	5030.90	9844.76	V_{ZA} (m/s)	1126.63	4269.91	7986.92
V_{TA} (m/s)	9619.01	6093.22	10665.40	V_{TA} (m/s)	15110.93	25068.30	49533.20
V_{LA} (m/s)	11231.60	11057.20	12762.30	V_{LA} (m/s)	21728.19	28544.60	56881.30
B_{2D} (N/m)	24.85	66.88	36.24	B_{2D} (N/m)	180.80	143.40	584.40
ν_{2D}	-0.46	0.39	-0.39	ν_{2D}	0.03	-0.54	-0.51
G_{2D} (N/m)	68.38	29.17	83.92	G_{2D} (N/m)	169.30	483.40	183.40
E_{2D} (N/m)	72.91	81.24	101.20	E_{2D} (N/m)	169.30	442.30	1773.00

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Para o CNT (10,10) *armchair*, as dispersões são apresentadas nas figuras 17, 18 e 19, e as propriedades vibracionais e elásticas na tabela 5. As velocidades do ramo *TA* são 34%, 66% e 58% menores e para o ramo *LA* 49%, 70% e 56% menores comparados com as velocidades obtidas para o grafeno de acordo com os respectivos potenciais. Os módulos de Young são 84%, 98% e 79% menores.

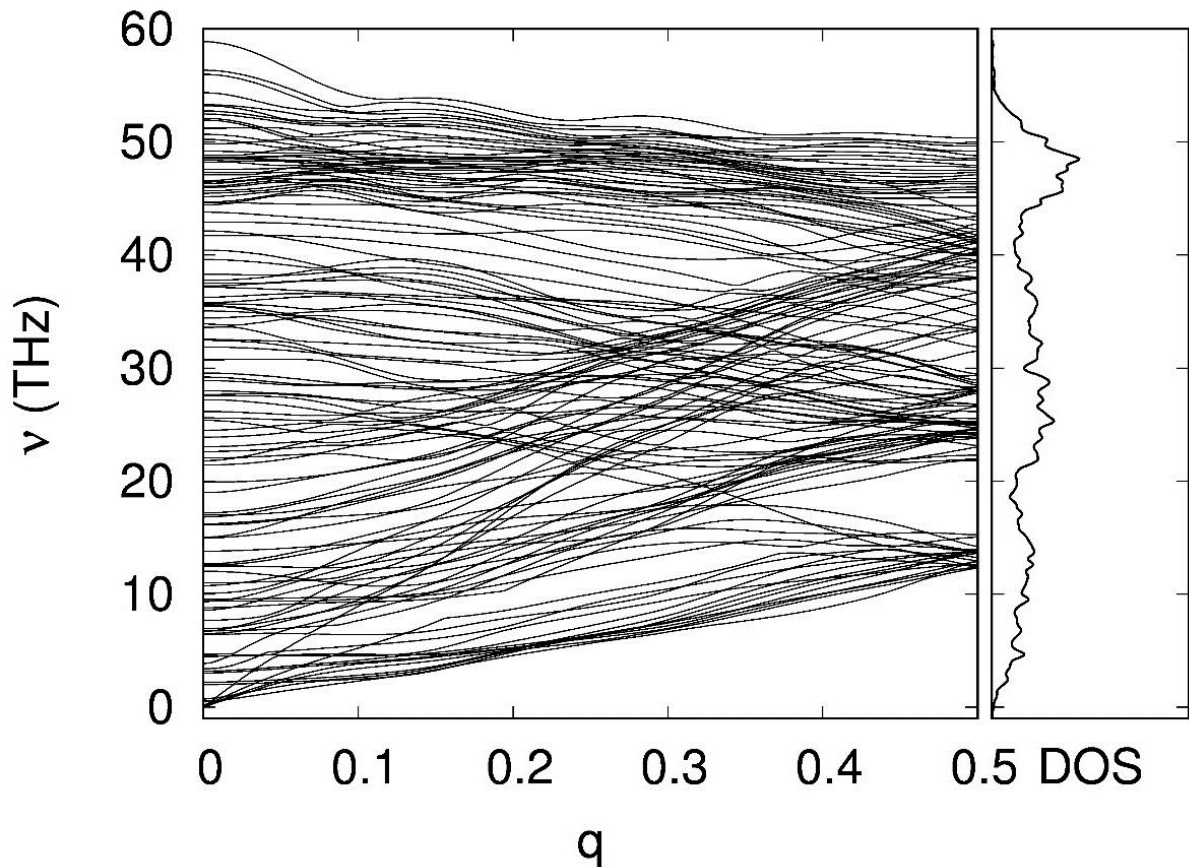


Figura 17 – Dispersão de fônon e DOS para nanotubo de carbono *armchair* (10,10) com o potencial de Lindsay.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

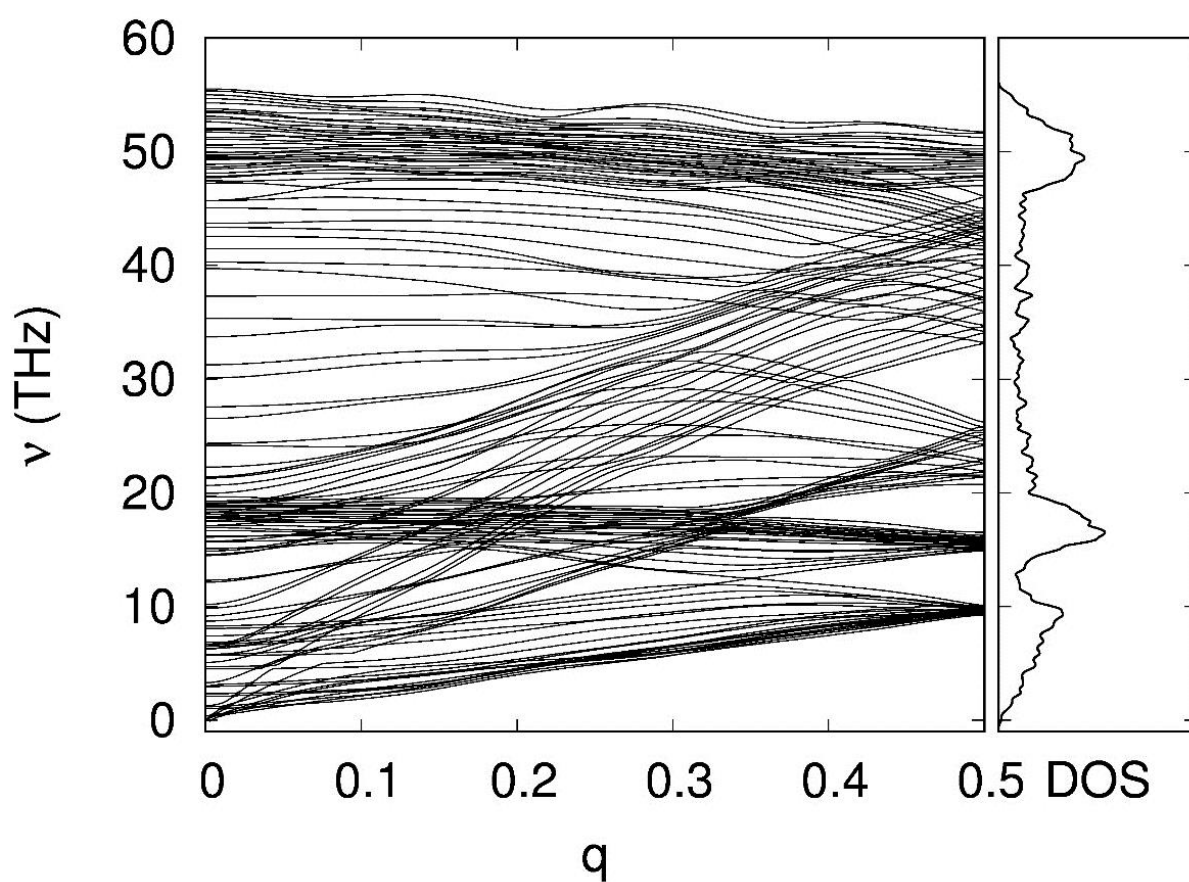


Figura 18 – Dispersão de fônons e DOS para nanotubo de carbono armchair (10,10) com o potencial AIREBO.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

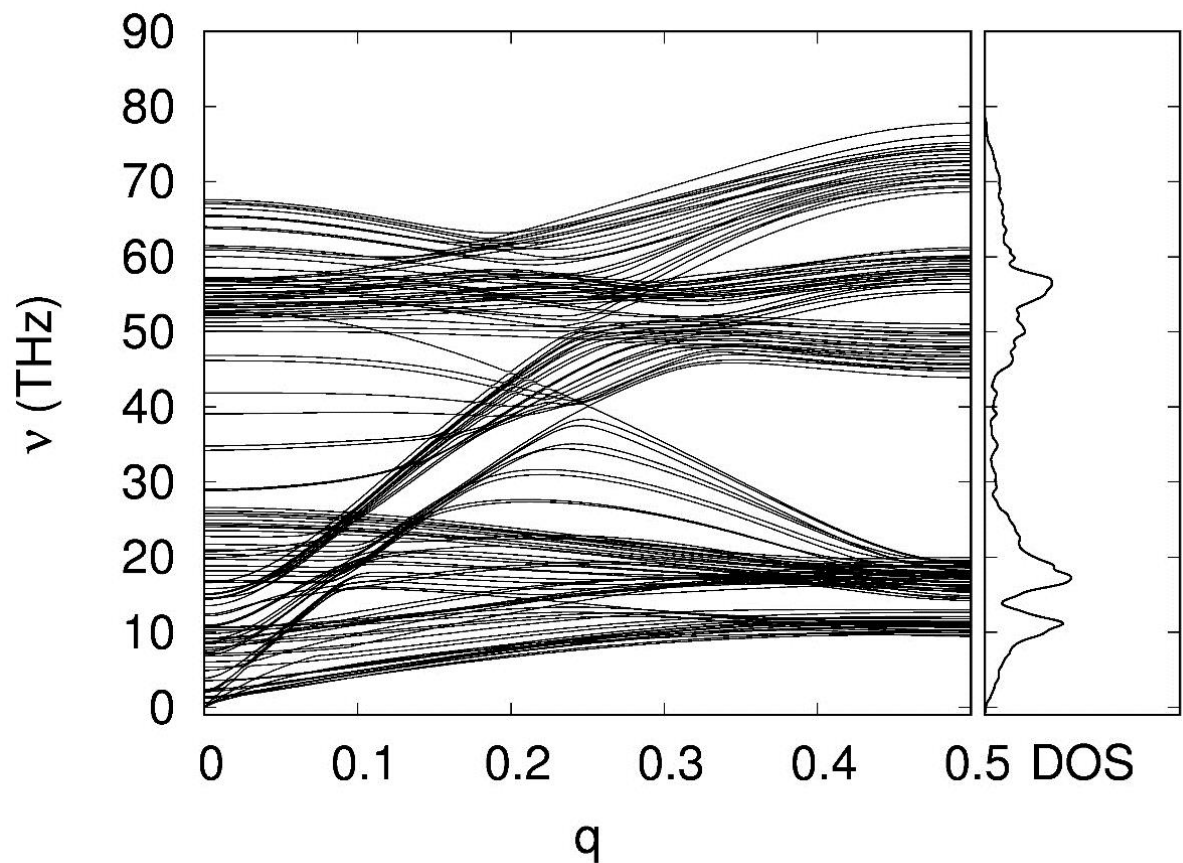


Figura 19 – Dispersão de Fônons e DOS para nanotubo de carbono armchair (10,10) com o potencial ReaxFF.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Tabela 5 – Propriedades vibracionais e elásticas CNT (10,10). Comparação com os dados calculados para o grafeno.

CNT (10,10)				GRAFENO			
Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF	Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF
V_{ZA} (m/s)	6707.37	6507.56	19712.00	V_{ZA} (m/s)	1126.63	4269.91	7986.92
V_{TA} (m/s)	9963.22	8389.70	20655.30	V_{TA} (m/s)	15110.93	25068.30	49533.20
V_{LA} (m/s)	10995.40	8536.26	24523.20	V_{LA} (m/s)	21728.19	28544.60	56881.30
B_{2D} (N/m)	15.97	1.94	129.70	B_{2D} (N/m)	180.80	143.40	584.40
ν_{2D}	-0.64	-0.93	-0.41	ν_{2D}	0.03	-0.54	-0.51
G_{2D} (N/m)	73.28	55.11	316.70	G_{2D} (N/m)	169.30	483.40	183.40
E_{2D} (N/m)	52.45	7.50	368.10	E_{2D} (N/m)	169.30	442.30	1773.00

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Para o CNT (10,5) *quiral*, as dispersões são apresentadas nas figuras 20, 21 e 22, com os respectivos potenciais e as propriedades vibracionais e elásticas na tabela 6. As velocidades do ramo *TA* são 29%, 62% e 75% menores comparadas com o grafeno, e para o ramo *LA*, são 46%, 66% e 77% menores. Os módulos de Young são 85%, 98% e 96% menores comparados com o grafeno. Podemos constatar que a mudança da forma geométrica do material, como a formação do tubo a partir de uma folha de grafeno, altera as suas propriedades vibracionais e elásticas para valores reduzidos.

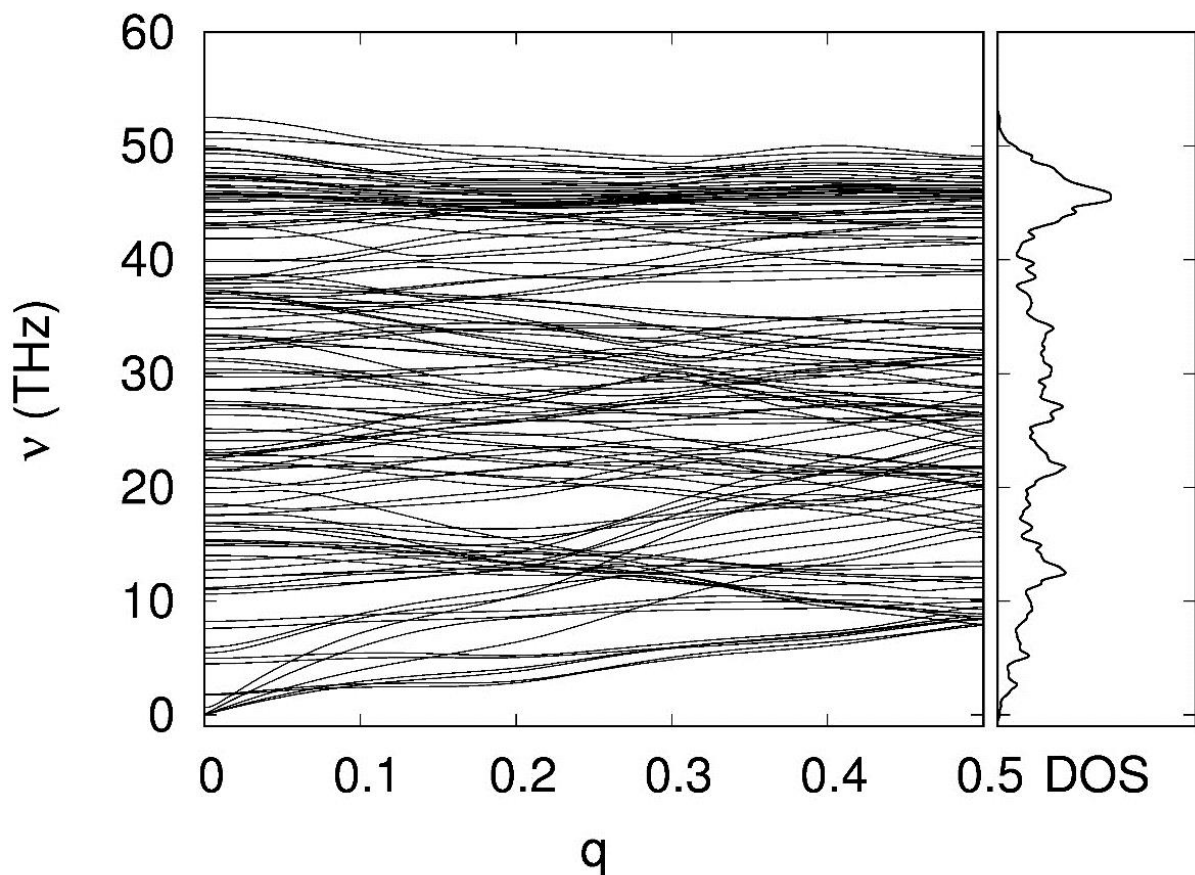


Figura 20 – Dispersão de fônon e DOS para nanotubo de carbono *quiral* (10,5) utilizando o potencial de Lindsay.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

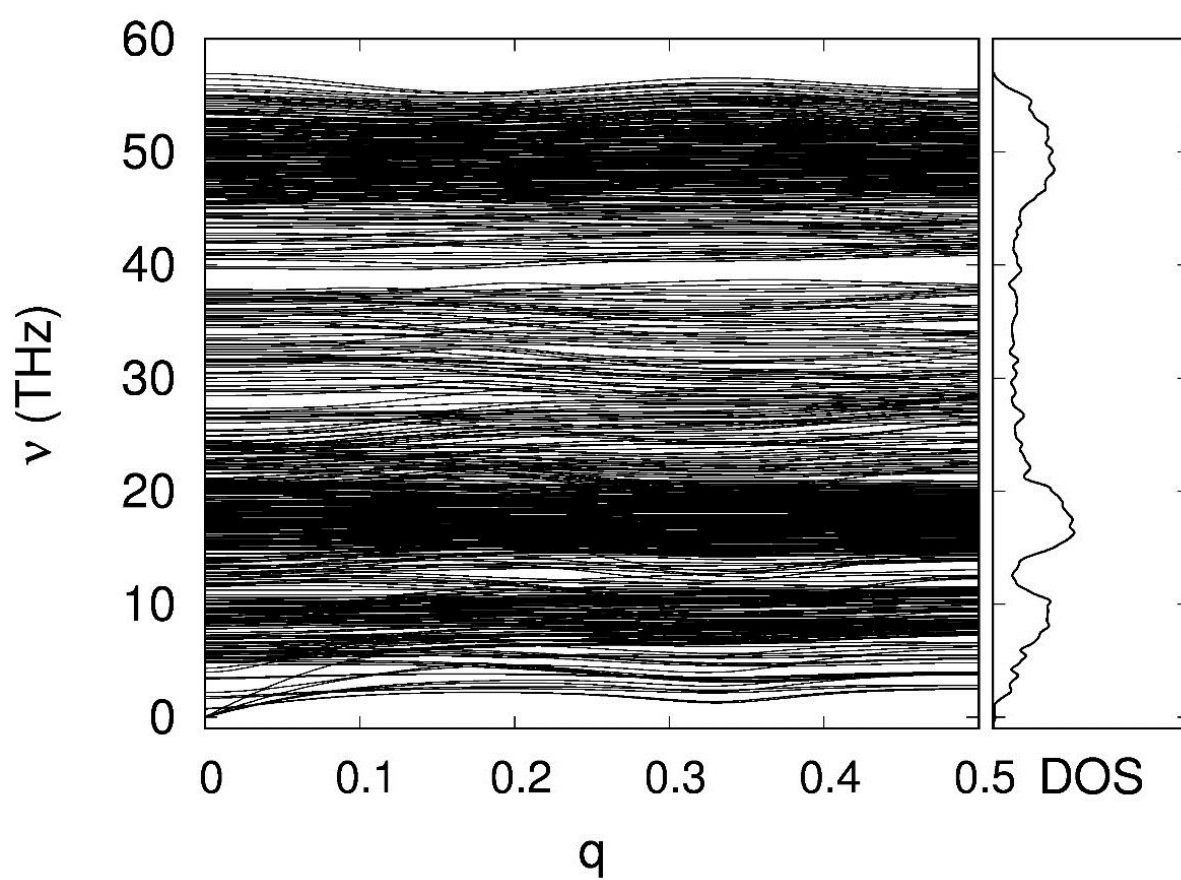


Figura 21 – Dispersão de fônons e DOS para nanotubo de carbono quiral (10,5) utilizando o potencial AIREBO.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

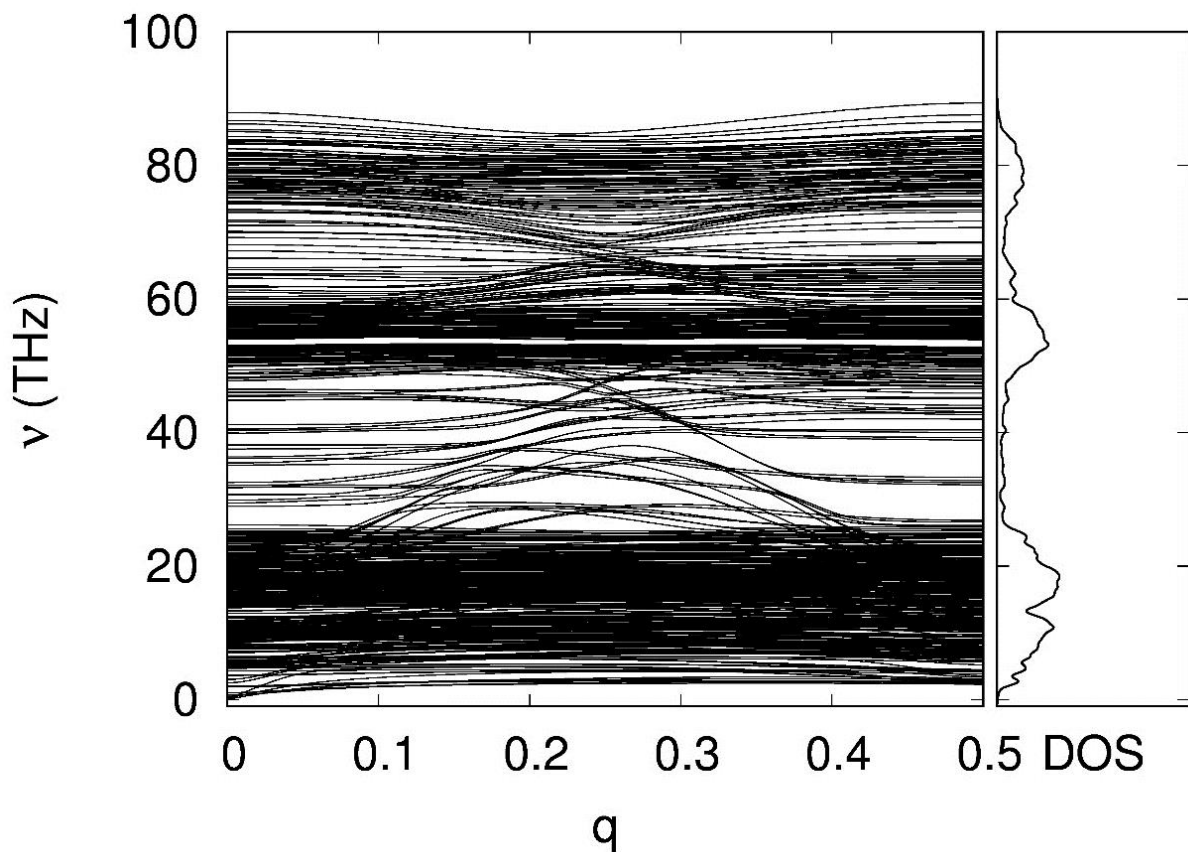


Figura 22 – Dispersão de Fônons e DOS para nanotubo de carbono quiral (10,5) com o potencial ReaxFF.

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Tabela 6 – Propriedades vibracionais e elásticas CNT (10,5). Comparação com os dados calculados para o grafeno

CNT (10,5)				GRAFENO			
Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF	Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF
V_{ZA} (m/s)	10590.20	9277.20	11543.70	V_{ZA} (m/s)	1126.63	4269.91	7986.92
V_{TA} (m/s)	10690.00	9475.14	12021.50	V_{TA} (m/s)	15110.93	25068.30	49533.20
V_{LA} (m/s)	11614.70	9594.22	12999.60	V_{LA} (m/s)	21728.19	28544.60	56881.30
B_{2D} (N/m)	15.27	1.78	18.03	B_{2D} (N/m)	180.80	143.40	584.40
ν_{2D}	-0.69	-0.95	-0.71	ν_{2D}	0.03	-0.54	-0.51
G_{2D} (N/m)	84.59	70.51	106.50	G_{2D} (N/m)	169.30	483.40	183.40
E_{2D} (N/m)	51.73	6.95	61.67	E_{2D} (N/m)	169.30	442.30	1773.00

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Os nanotubos de BPC também são possíveis de se obter pelo mesmo processo de formação aos de CNT, a partir de uma folha de BPC com os vetores de corte da figura 2. Estudamos os nanotubos *zigzag* e *armchair* de diferentes tamanhos com os potenciais Lindsay, AIREBO e ReaxFF.

As dispersões e o DOS para o nanotubo BPC *zigzag* (4,0) estudados com os respectivos potenciais são apresentadas nas figuras 23, 24 e 25, e na tabela 7 as propriedades vibracionais e elásticas foram calculadas utilizando as mesmas relações apresentadas na seção 3.3.

Comparado com o CNT *zigzag* (10,0), as velocidades são 65% 70% e 10% menores no ramo *TA*, e para o ramo *LA* são 63%, 83% e 8% menores. Os módulos de Young são 88%, 99% e 30% menores que os valores para o CNT (10,0).

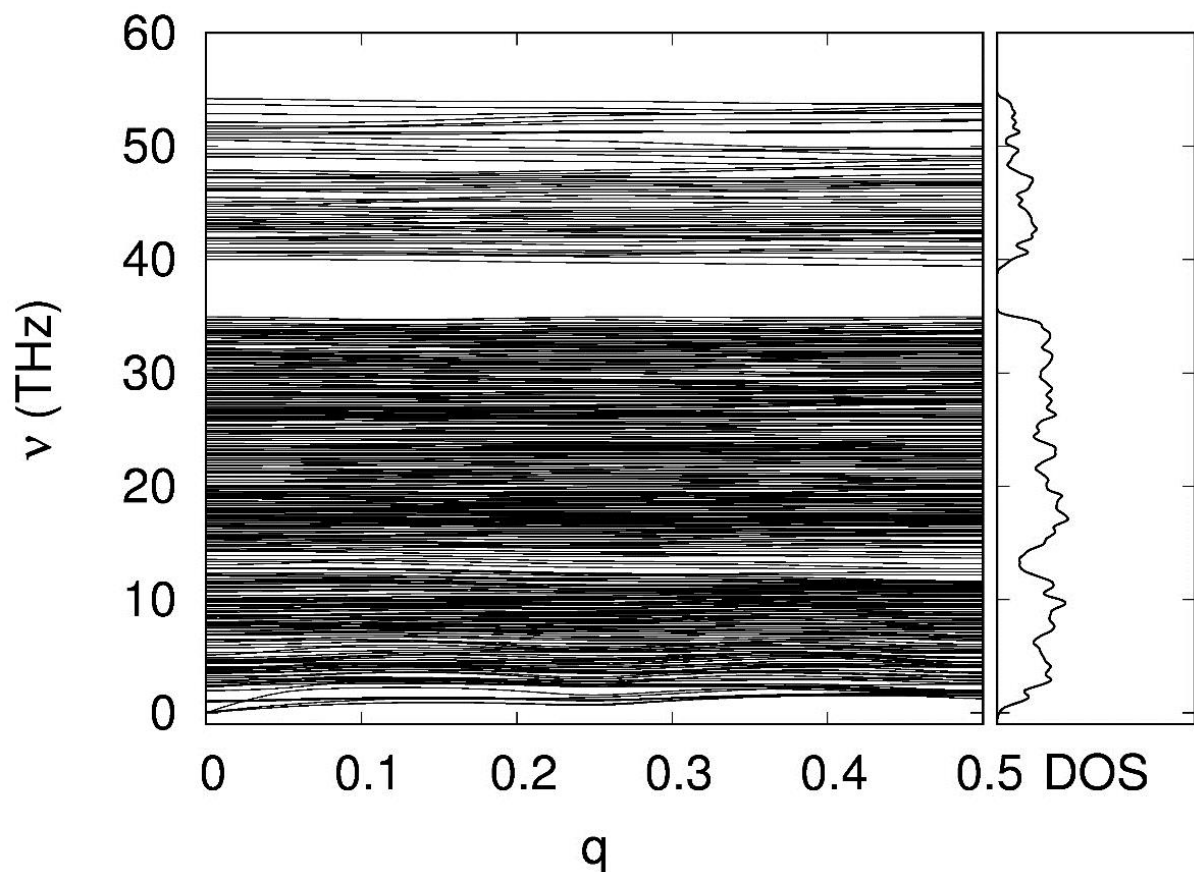


Figura 23 – Dispersão de fônon e DOS para o nanotubo BPC *zigzag* (4,0) com o potencial Lindsay.
Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

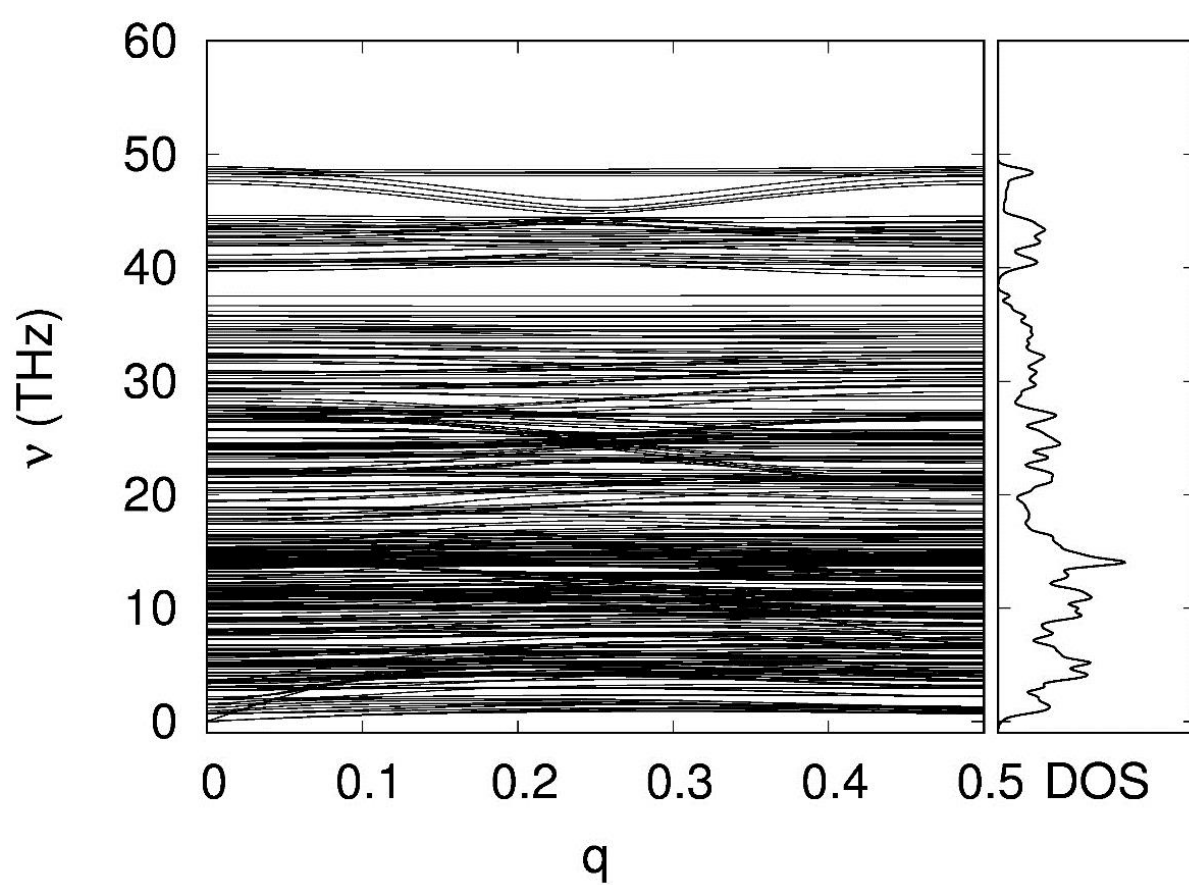


Figura 24 – Dispersão de fônons e DOS para o nanotubo BPC zigzag (4,0) com o potencial AIREBO. Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

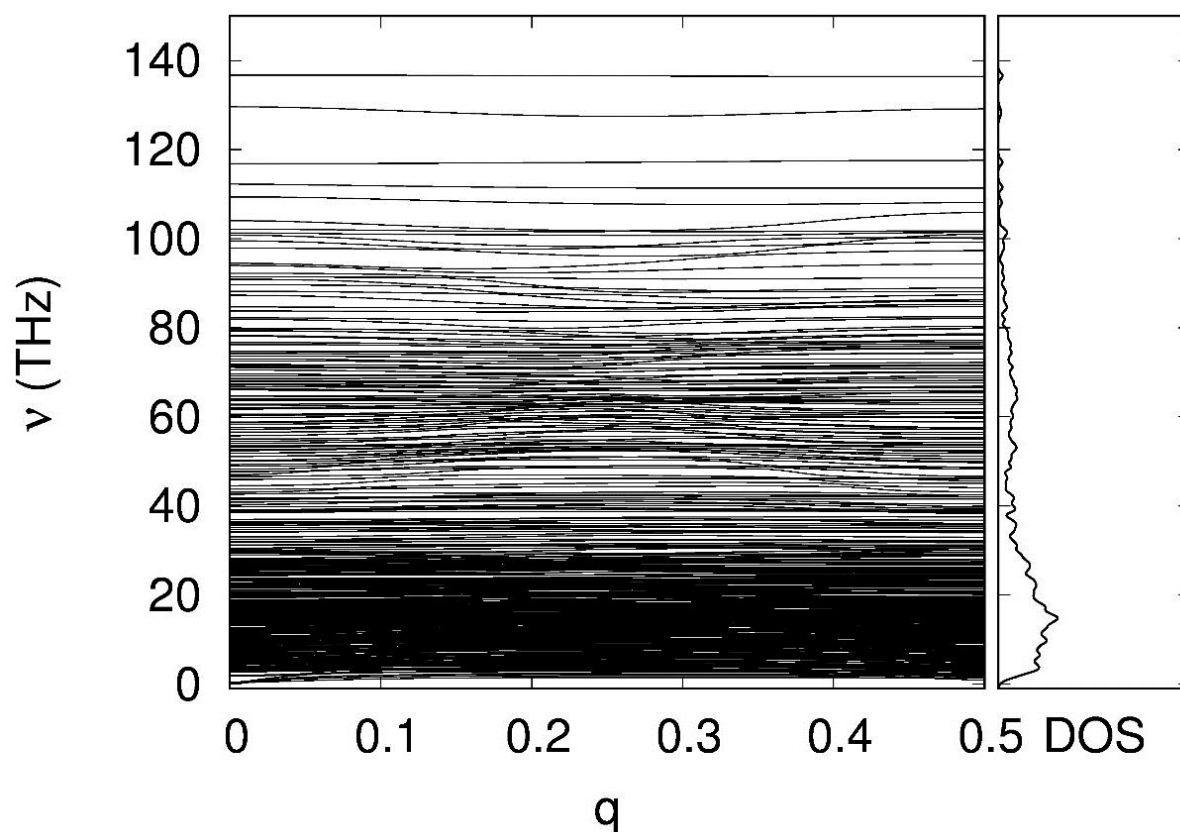


Figura 25 – Dispersão de fônon e DOS para o nanotubo BPC zigzag (4,0) com o potencial ReaxFF. Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Tabela 7 – Cálculos do nanotubo BPC (4,0). Comparação com os dados calculados para o CNT (10,0).

CNT BPC (4,0)				CNT (10,0)			
Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF	Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF
V_{ZA} (m/s)	3124.20	1767.29	8275.84	V_{ZA} (m/s)	7925.29	5030.90	9844.76
V_{TA} (m/s)	3306.11	1789.01	9553.61	V_{TA} (m/s)	9619.01	6093.22	10665.40
V_{LA} (m/s)	4081.64	1803.64	11684.4	V_{LA} (m/s)	11231.60	11057.20	12762.30
B_{2D} (N/m)	3.23	0.02	26.31	B_{2D} (N/m)	24.85	66.88	36.24
v_{2D}	-0.31	-0.96	-0.33	v_{2D}	-0.46	0.39	-0.39
G_{2D} (N/m)	6.17	1.78	53.06	G_{2D} (N/m)	68.38	29.17	83.92
E_{2D} (N/m)	8.49	0.11	70.35	E_{2D} (N/m)	72.91	81.24	101.20

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

As dispersões e DOS do nanotubo BPC *armchair* (4,4) são apresentadas nas figuras 26, 27 e 28 para os respectivos potenciais e as propriedades na tabela 8. Para as comparações das propriedades foi utilizado os valores obtidos com o CNT (10,10). As velocidades do ramo *TA* são 35% e 51% menores para os potenciais Lindsay e ReaxFF, enquanto que o potencial AIREBO descreve a velocidade 12% maior do que o CNT (10,10). Para o ramo *LA*, Lindsay e ReaxFF descrevem a velocidade 40% e 56% menores, e o potencial AIREBO descreve um aumento de 26%. Para as propriedades elásticas o AIREBO também descreve um grande valor do módulo de Young, enquanto que para os potenciais Lindsay e ReaxFF, são 95% e 92% menores comparados com os respectivos valores de cada potencial.

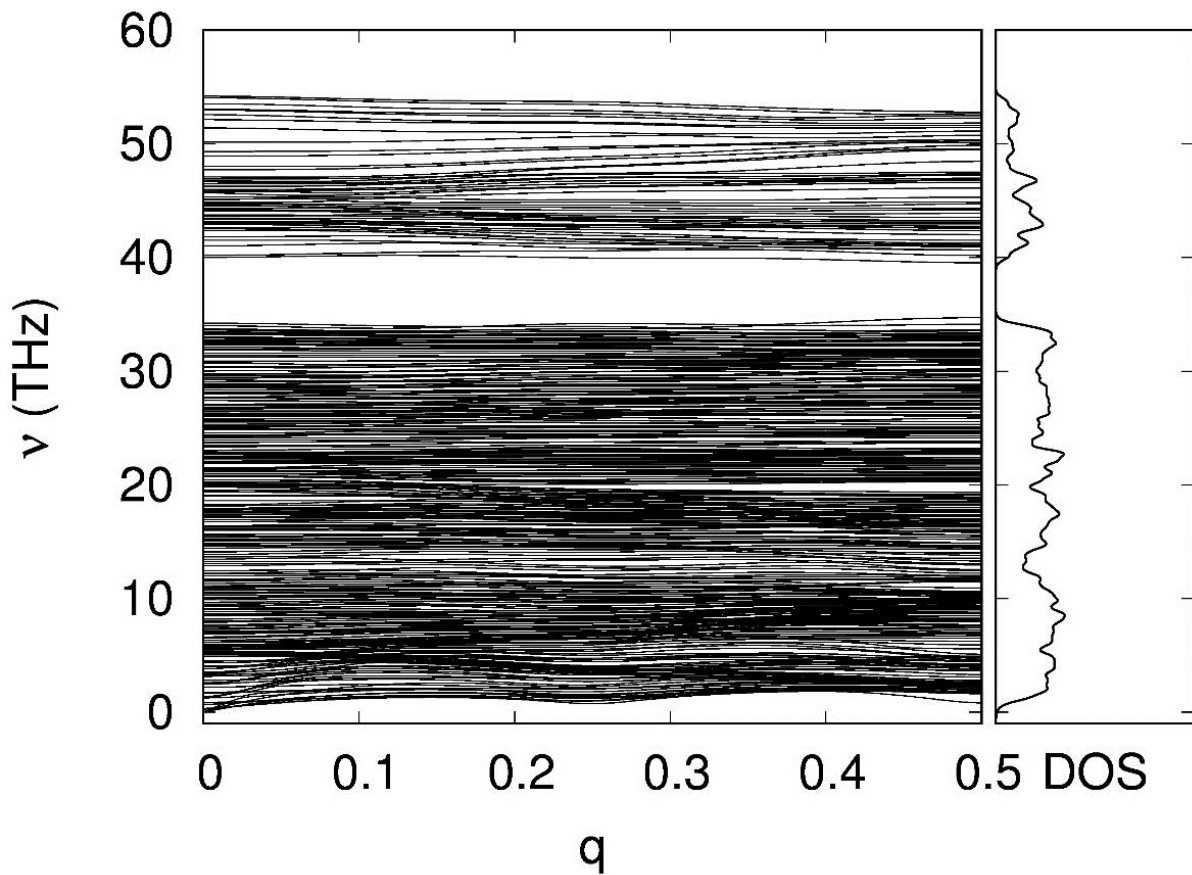


Figura 26 – Dispersão de fônons e DOS para o nanotubo BPC *armchair* (4,4) com o potencial Lindsay. Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

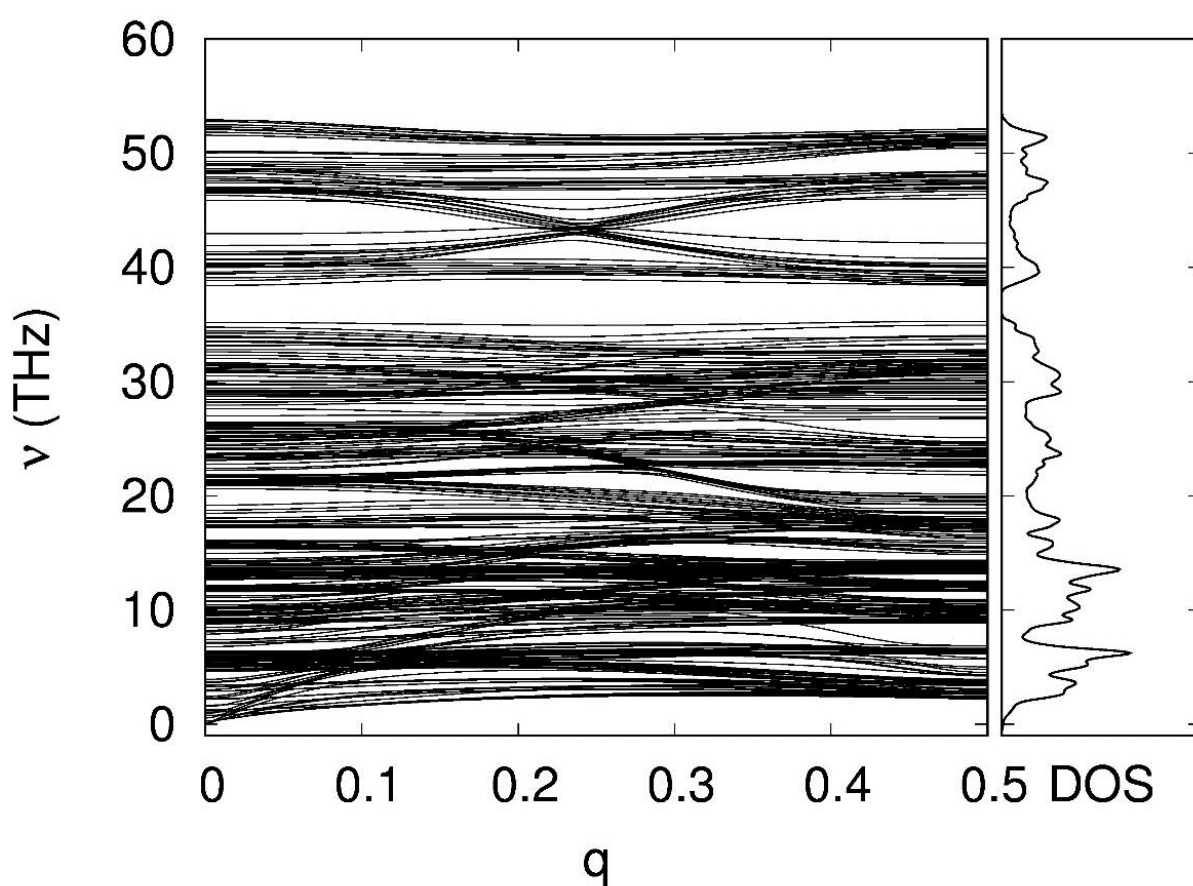


Figura 27 – Dispersão de fônon e DOS para o nanotubo BPC armchair (4,4) com o potencial AIREBO. Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

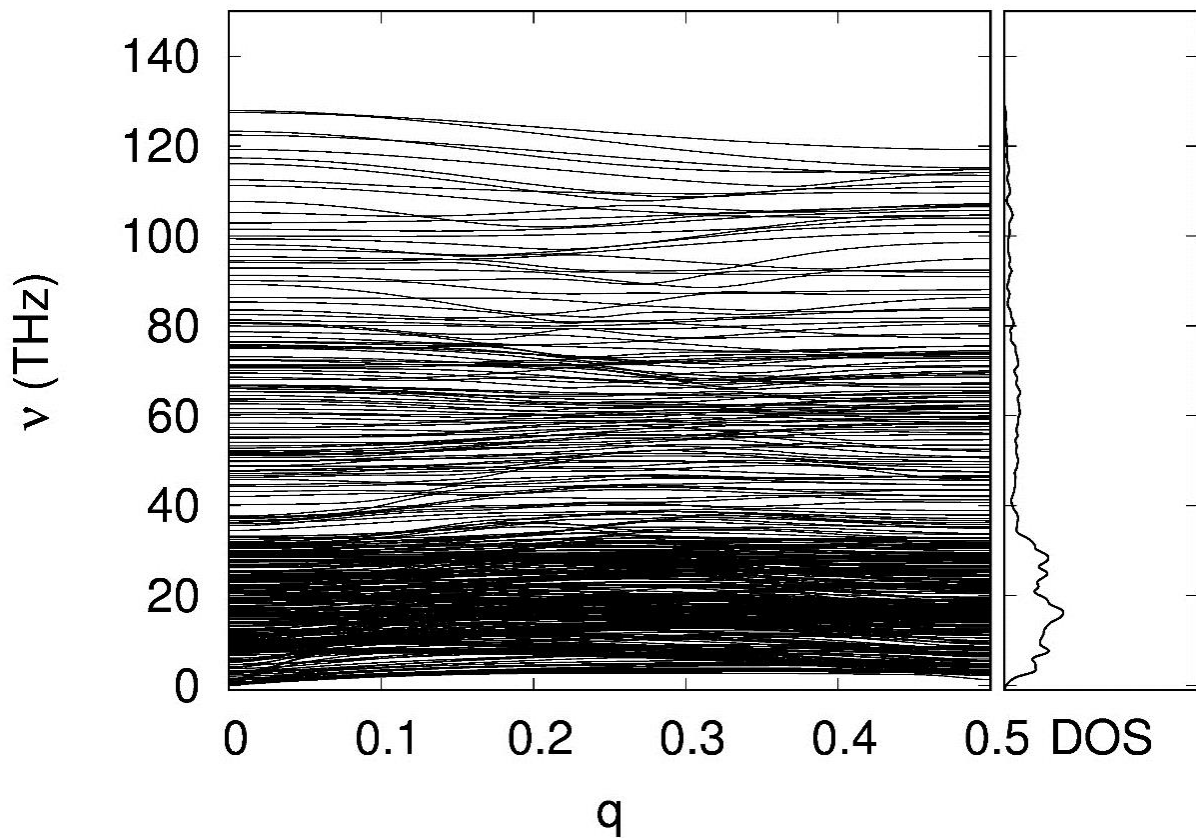


Figura 28 – Dispersão de fônons e dos para o nanotubo BPC armchair (4,4) com o potencial ReaxFF. Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Tabela 8 – Cálculos para o nanotubo BPC armchair (4,4). Comparação com os dados calculados para o CNT (10,10).

CNT BPC (4,4)				CNT (10,10)			
Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF	Potencial	Lindsay	AIREBO	ReaxFF
V_{ZA} (m/s)	6339.97	8941.75	7148.70	V_{ZA} (m/s)	6707.37	6507.56	19712.00
V_{TA} (m/s)	6402.86	9462.78	9935.21	V_{TA} (m/s)	9963.22	8389.70	20655.30
V_{LA} (m/s)	6492.80	10812.90	10613.00	V_{LA} (m/s)	10995.40	8536.26	24523.20
B_{2D} (N/m)	0.65	16.53	8.32	B_{2D} (N/m)	15.97	1.94	129.70
ν_{2D}	-0.94	-0.53	-0.75	ν_{2D}	-0.64	-0.93	-0.41
G_{2D} (N/m)	23.30	54.06	59.00	G_{2D} (N/m)	73.28	55.11	316.70
E_{2D} (N/m)	2.56	50.63	29.18	E_{2D} (N/m)	52.45	7.50	368.10

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Para os demais nanotubos não foi possível fazer as dispersões utilizando o potencial ReaxFF devido ao tempo necessário para realizar os cálculos. As dispersões para os nanotubos (8,0) e (8,8) com os potenciais Lindsay são apresentadas nas figuras 29 e 31, e com o potencial AIREBO são apresentadas nas figuras 30 e 32, respectivamente.

As propriedades vibracionais e elásticas das dispersões são apresentadas na tabela 9. As velocidades do nanotubo (8,0) para os ramos TA e LA, com potenciais Lindsay e AIREBO, respectivamente são 64%, 68%, 66% e 82% menores em relação ao CNT (10,0). Os módulos de Young são 93% e 99% menores. Para o nanotubo (8,8), as velocidades dos ramos TA e LA são 62%, 27%, 65% e 26% menores comparados com o CNT (10,10). Os módulos de Young são 99% e 27% menores.

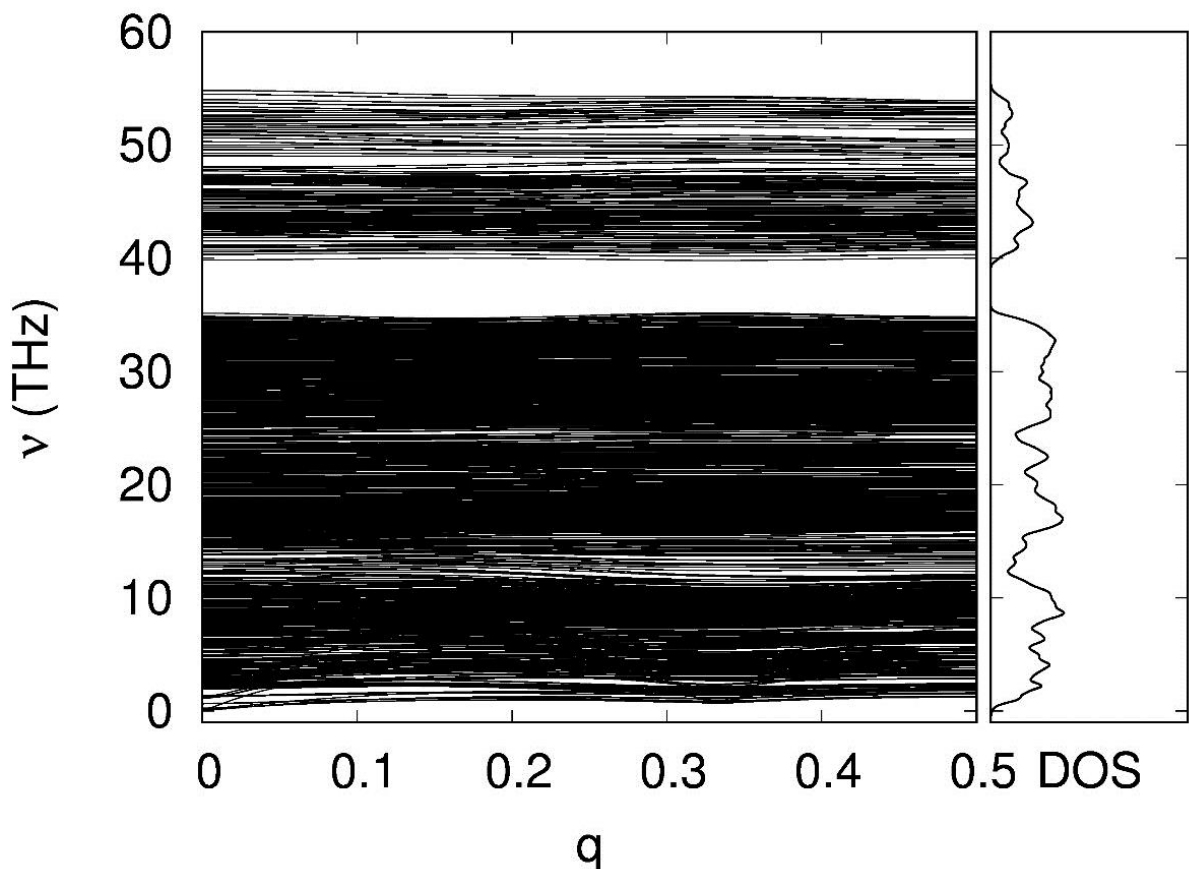


Figura 29 – Dispersão de fônons e DOS para o nanotubo BPC zigzag (8,0) com o potencial Lindsay.
Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

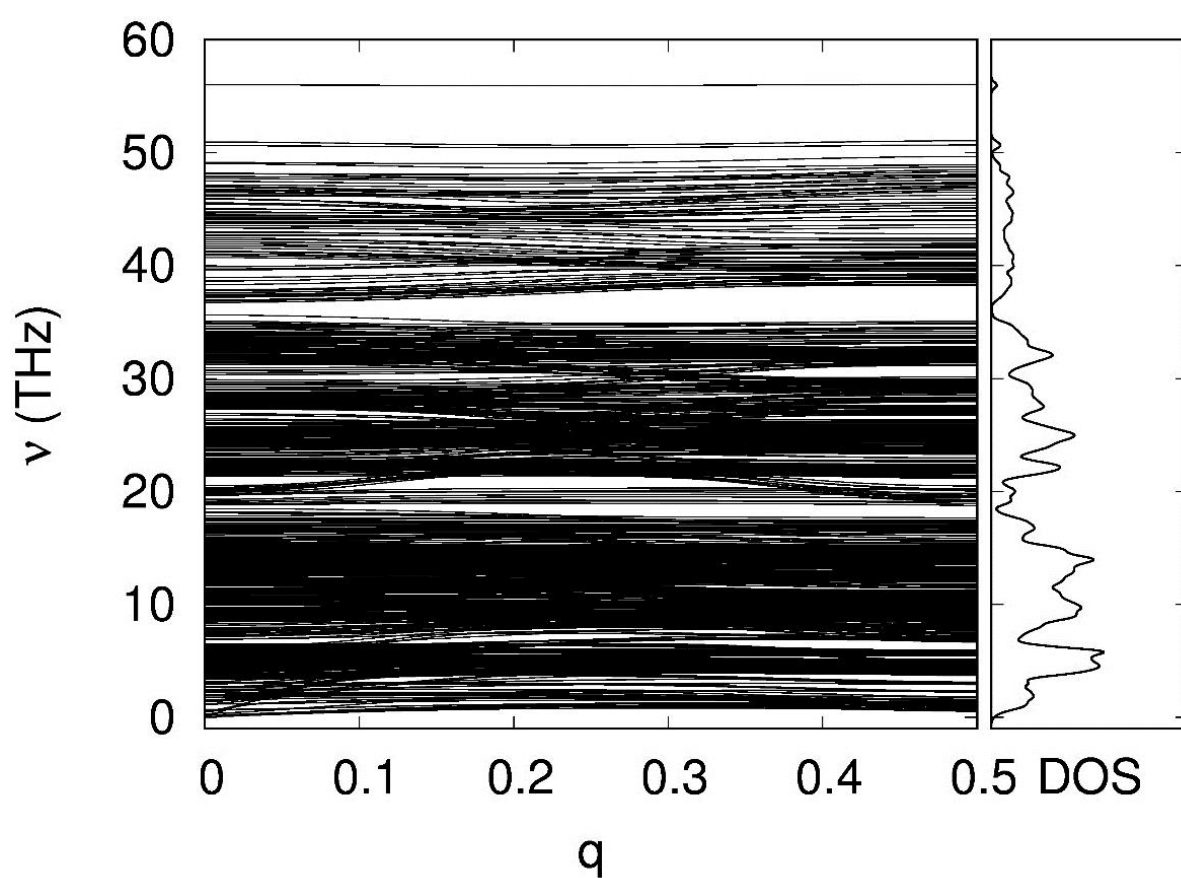


Figura 30 – Dispersão de fônons e DOS para o nanotubo BPC zigzag (8,0) com o potencial AIREBO. Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

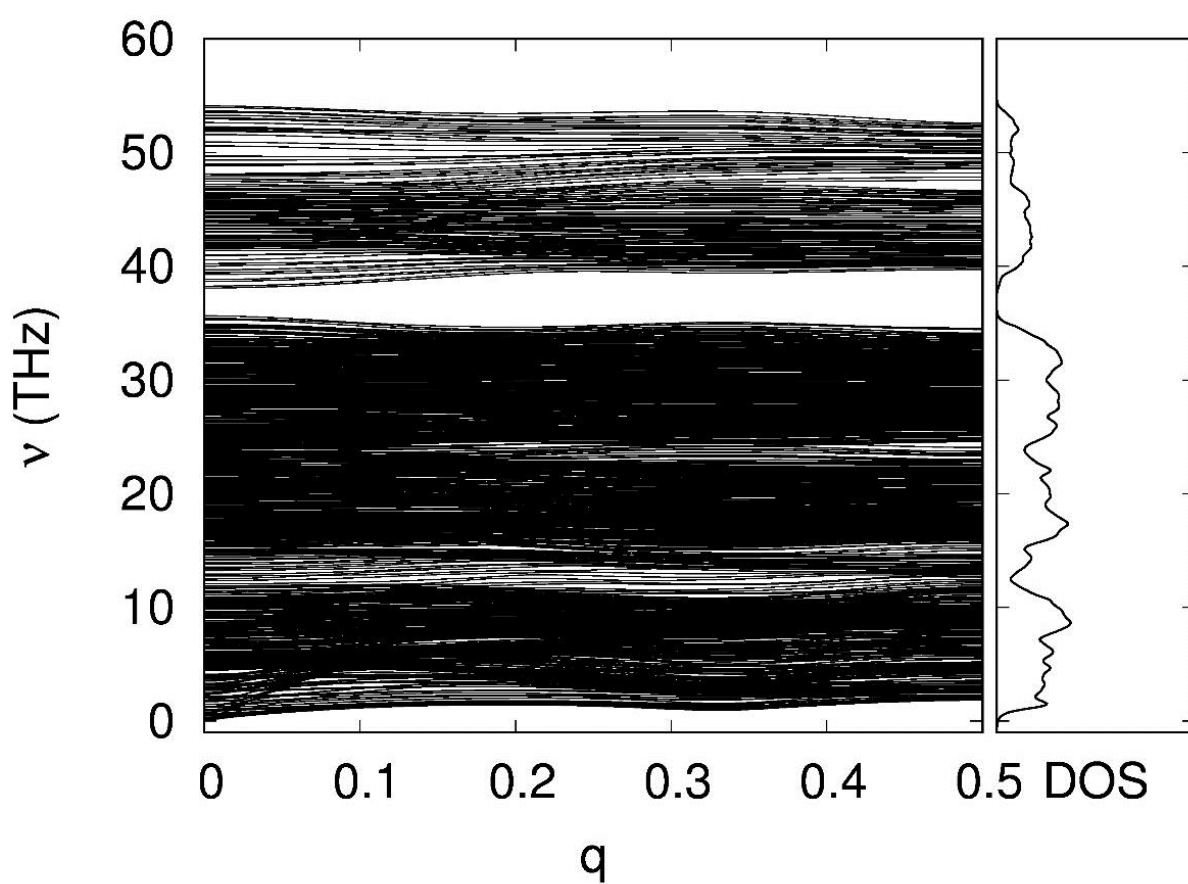


Figura 31 – Dispersão de fônon e DOS para o nanotubo BPC armchair (8,8) com o potencial Lindsay.
Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

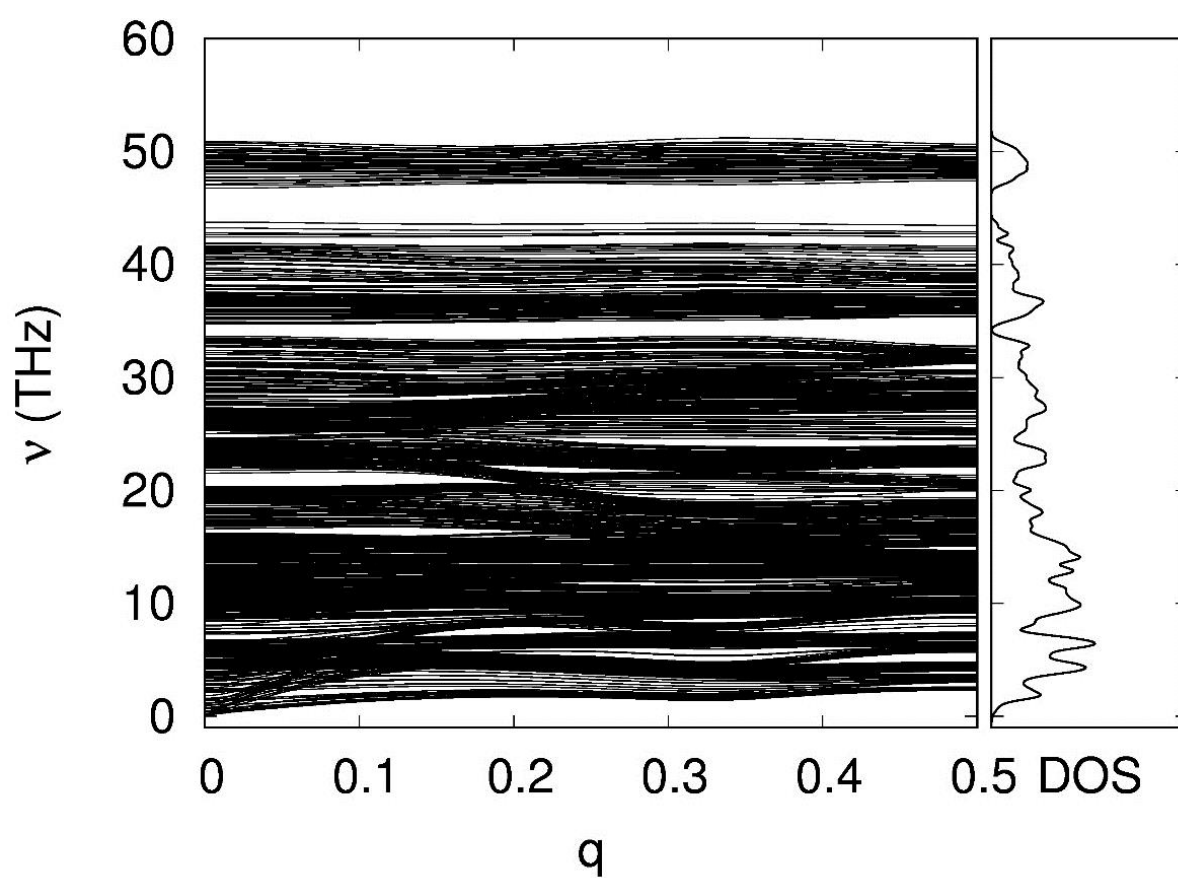


Figura 32 – Dispersão de fônon e DOS para o nanotubo BPC armchair (8,8) com o potencial AIREBO.
Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Tabela 9 – Propriedades vibracionais e elásticas para os nanotubos BPC zigzag (8,0) e armchair (8,8). Comparação com os valores calculados para os CNTs (10,0) e (10,10).

CNT BPC (8,0)			CNT (10,0)		
Potencial	Lindsay	AIREBO	Potencial	Lindsay	AIREBO
V _{ZA} (m/s)	3135.17	1633.46	V _{ZA} (m/s)	7925.29	5030.90
V _{TA} (m/s)	3427.73	1908.28	V _{TA} (m/s)	9619.01	6093.22
V _{LA} (m/s)	3801.46	1978.60	V _{LA} (m/s)	11231.60	11057.20
B _{2D} (N/m)	1.52	0.16	B _{2D} (N/m)	24.85	66.88
V _{2D}	-0.62	-0.86	V _{2D}	-0.46	0.39
G _{2D} (N/m)	6.63	2.19	G _{2D} (N/m)	68.38	29.17
E _{2D} (N/m)	4.96	0.61	E _{2D} (N/m)	72.91	81.24
CNT BPC (8,8)			CNT (10,10)		
Potencial	Lindsay	AIREBO	Potencial	Lindsay	AIREBO
V _{ZA} (m/s)	3738.49	5982.23	V _{ZA} (m/s)	6707.37	6507.56
V _{TA} (m/s)	3755.96	6096.24	V _{TA} (m/s)	9963.22	8389.70
V _{LA} (m/s)	3785.75	6293.19	V _{LA} (m/s)	10995.40	8536.26
B _{2D} (N/m)	0.12	1.36	B _{2D} (N/m)	15.97	1.94
V _{2D}	-0.96	-0.87	V _{2D}	-0.64	-0.93
G _{2D} (N/m)	7.96	20.73	G _{2D} (N/m)	73.28	55.11
E _{2D} (N/m)	0.49	5.10	E _{2D} (N/m)	52.45	7.50

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

As dispersões para os nanotubos (10,0) e (10,10) com os potenciais Lindsay e AIREBO são apresentadas nas figuras 33, 34, 35 e 36. As propriedades vibracionais e elásticas são apresentadas na tabela 10. As velocidades para os ramos TA e LA para o nanotubo (10,0) são 67%, 70%, 70% e 79% menores em relação ao CNT (10,0). Os módulos de Young são 99% e 93%. Para o nanotubo (10,10), as

velocidades dos ramos TA e LA são 52%, 50%, 56% e 47% menores comparados com o CNT (10,10). Os módulos de Young são 99% e 26% menores.

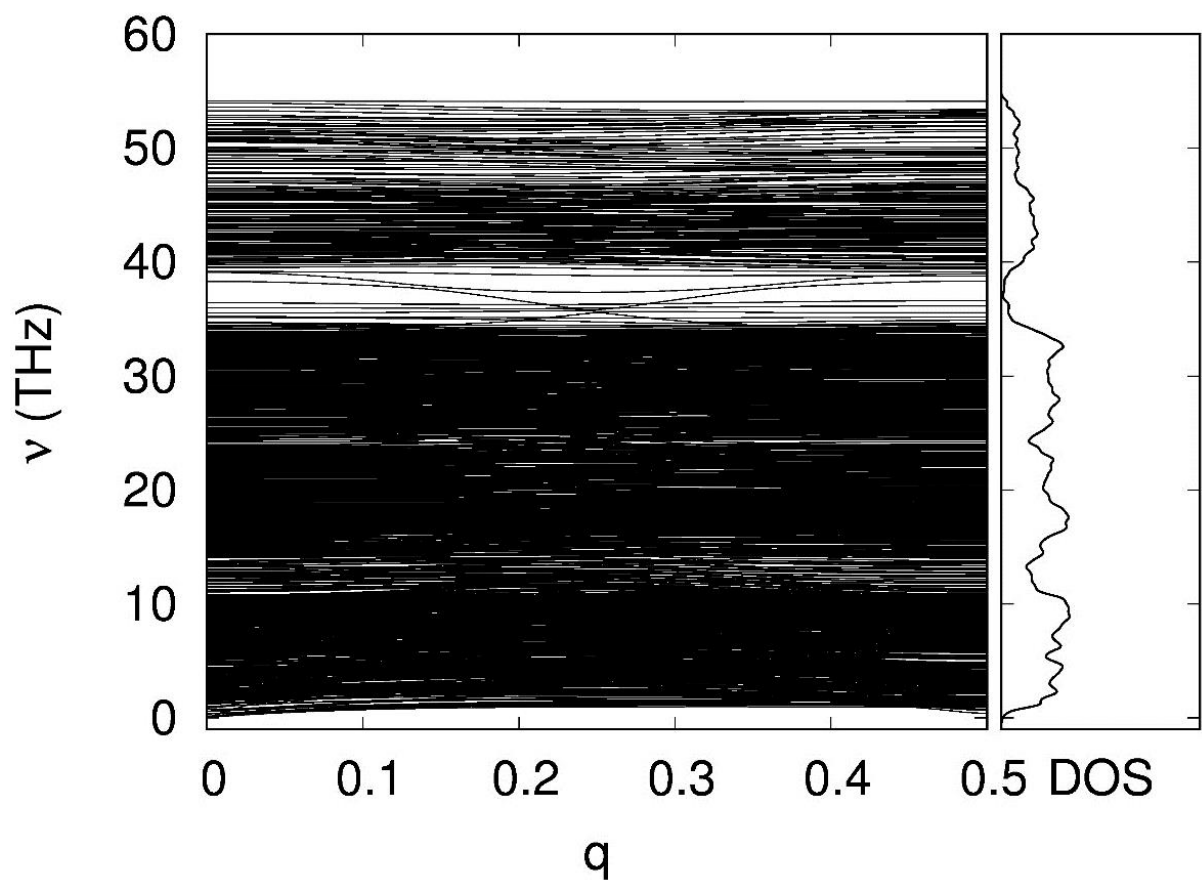


Figura 33 – Dispersão de fônons e DOS para o nanotubo BPC zigzag (10,0) com o potencial Lindsay. Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

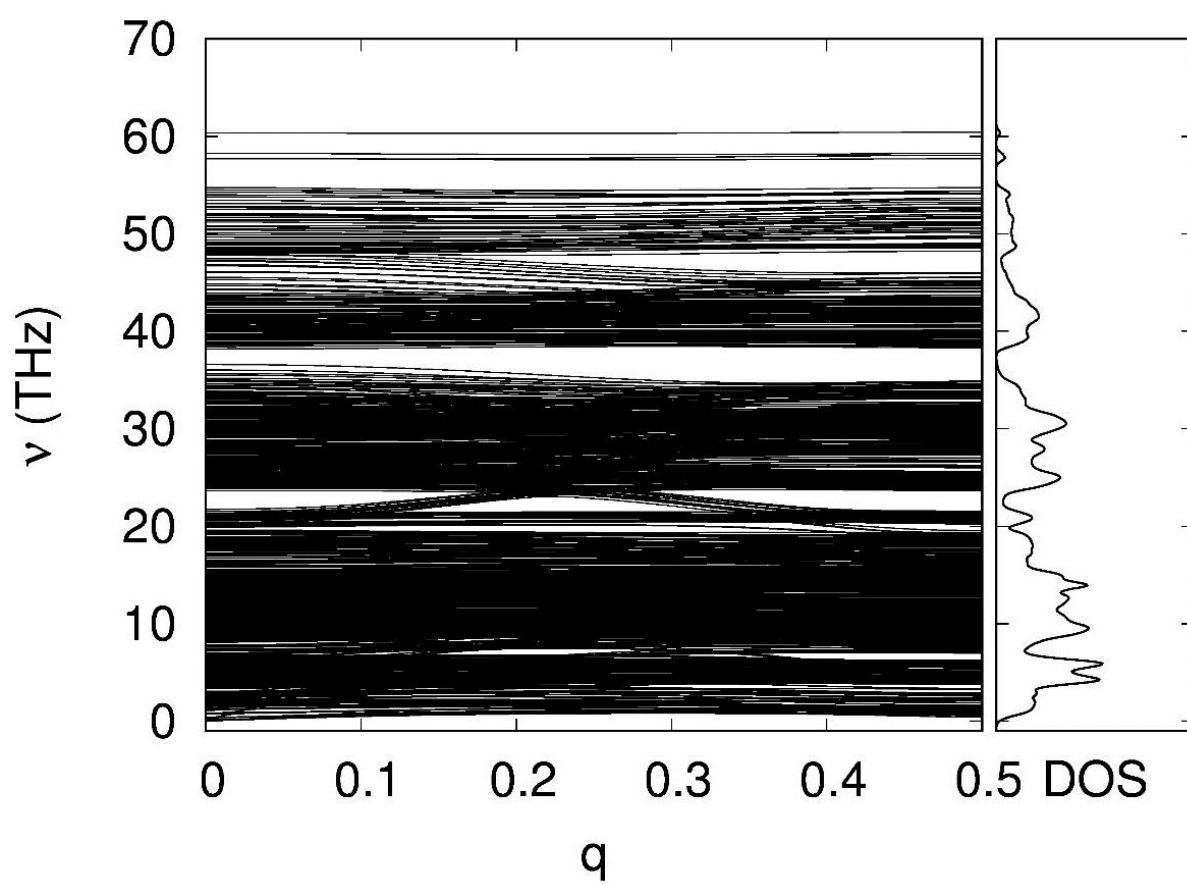


Figura 34 – Dispersão de fônons e DOS para o nanotubo BPC zigzag (10,0) com o potencial AIREBO. Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

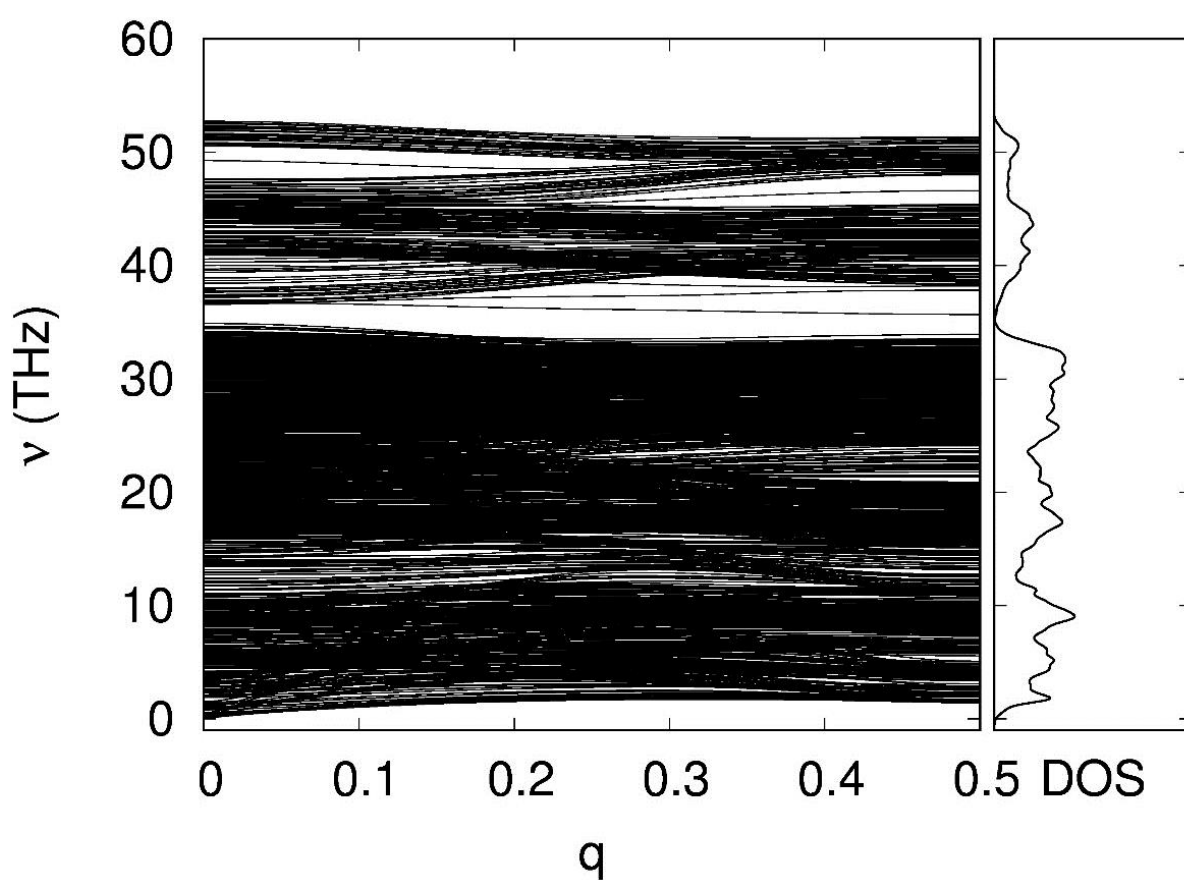


Figura 35 – Dispersão de fônon e DOS para o nanotubo BPC armchair (10,10) com o potencial Lindsay.
Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

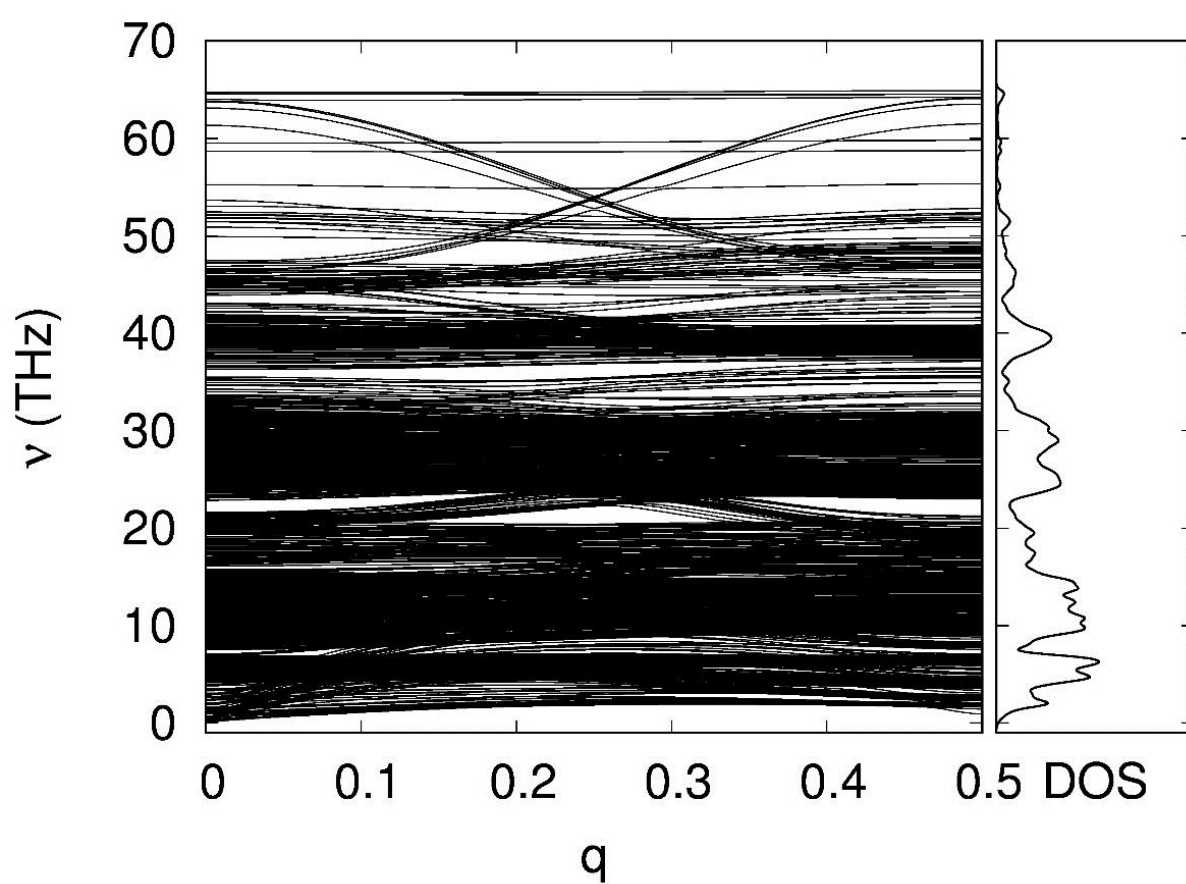


Figura 36 – Dispersão de fônons e DOS para o nanotubo BPC armchair (10,10) com o potencial AIREBO. Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

Tabela 10 – Propriedades vibracionais e elásticas para os nanotubos BPC zigzag (10,0) e armchair (10,10). Comparação com os valores calculados para os CNTs (10,0) e (10,10).

CNT BPC (10,0)			CNT (10,0)		
Potencial	Lindsay	AIREBO	Potencial	Lindsay	AIREBO
V _{ZA} (m/s)	2996.32	1704.76	V _{ZA} (m/s)	7925.29	5030.90
V _{TA} (m/s)	3109.86	1823.26	V _{TA} (m/s)	9619.01	6093.22
V _{LA} (m/s)	3338.08	2251.63	V _{LA} (m/s)	11231.60	11057.20
B _{2D} (N/m)	0.83	1.05	B _{2D} (N/m)	24.85	66.88
V _{2D}	-0.73	-0.31	V _{2D}	-0.46	0.39
G _{2D} (N/m)	5.45	2.01	G _{2D} (N/m)	68.38	29.17
E _{2D} (N/m)	2.88	2.76	E _{2D} (N/m)	72.91	81.24
CNT BPC (10,10)			CNT (10,10)		
Potencial	Lindsay	AIREBO	Potencial	Lindsay	AIREBO
V _{ZA} (m/s)	4746.73	4074.18	V _{ZA} (m/s)	6707.37	6507.56
V _{TA} (m/s)	4765.51	4184.44	V _{TA} (m/s)	9963.22	8389.70
V _{LA} (m/s)	4783.84	4477.84	V _{LA} (m/s)	10995.40	8536.26
B _{2D} (N/m)	0.09	1.46	B _{2D} (N/m)	15.97	1.94
V _{2D}	-0.98	-0.74	V _{2D}	-0.64	-0.93
G _{2D} (N/m)	12.81	10.12	G _{2D} (N/m)	73.28	55.11
E _{2D} (N/m)	0.39	5.13	E _{2D} (N/m)	52.45	7.50

Fonte: Resultados obtidos deste trabalho.

CAPÍTULO 5

Conclusão e Perspectivas

Na realização deste estudo, propomos investigar propriedades mecânicas e elásticas, através da dispersão de fônons em materiais derivados do carbono como o grafeno, bifenileno (BPC) e nanotubos (CNTS) em suas quiralidades *zigzag*, *armchair* e *quiral* utilizando o método da dinâmica molecular a uma temperatura de 300 K. Para isso, utilizamos a dispersão de fônons através de simulações computacionais com o *software* de dinâmica molecular clássica LAMMPS.

A ideia inicial deste trabalho era abordar quatro alótropos do carbono, grafeno, bifenileno, grafeno poroso e nanotubos. Contudo, para o grafeno poroso, o método utilizado neste trabalho não possibilitou obter a dispersão para materiais que possuem dois átomos de elementos diferentes como base em sua célula unitária. Apesar disso, este trabalho se baseou em verificar a estabilidade das estruturas dos materiais estudados com a descrição da interação interatômica pelos potenciais reativos Lindsay, AIREBO e ReaxFF. Dentre estes potenciais, o ReaxFF é considerado um potencial com uma grande variedade de elementos parametrizados. A parametrização de Muller, utilizada neste trabalho foi desenvolvida para descrever as reações de adsorção, decomposição, correção e dessorção de hidrocarbonetos catalisadas por superfícies de níquel, não levando em conta a descrição de vibrações dos modelos considerados, por isso, os dados calculados aqui com este potencial apresentam uma grande variação em comparação com os dados obtidos pelos demais. São necessários estudos mais aprofundados a respeito das relações entre os termos considerados no potencial de interação ReaxFF e as curvas de dispersão. Bem como, a verificação de outras versões do potencial baseados na descrição de modelos com vibrações.

Além disso, o cálculo de propriedades físicas como a velocidade do som no material, módulo volumétrico, módulo de cisalhamento, coeficiente de Poisson e módulo de Young, a partir da dispersão, reproduzem resultados apróximados com a literatura. Entre os potenciais utilizados neste trabalho, para o grafeno, o potencial Lindsay consegue proporcionar uma boa descrição destas propriedades, pois sua parametrização foi construída de acordo com resultados experimentais de dispersão de fônons.

REFERÊNCIAS

- ABELL, G. C. Empirical chemical pseudopotential of molecular and metallic bonding. **Phys Rev B**, v. 31, 15 Maio 1985. ISSN 10.
- AKTULGA, H. M. et al. Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques. **Parallel Computing**, v. 38, p. 245-259, 2012.
- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. **The Journal of Chemical Physics**, Agosto 1959. 459-466.
- ALMEIDA, C. M. et al. Giant and Tunable Anisotropy of Nanoscale Friction in Graphene. **Scientific Reports**, 2016.
- ANTROPOV, A. S.; FIDANYAN, K. S.; STEGAILOV, V. V. Phonon density of states for solid uranium: Accuracy of the embedded atom model classical interatomic potential. **Journal of Physics: Conference Series**, 2018.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, D. N. **Solid State Physics**. [S.I.]: Harcourt. Inc, 1976.
- BARON, A. Q. R. **Introduction to High-Resolution Inelastic X-Ray Scattering**. [S.I.]. 2018.
- BERINSKII, I. E.; BORODICH, F. M. On the Isotropic Elastic Properties of Graphene Crystal Lattice. In: **Surface Effects in Solid Mechanics: Models, Simulations and Applications**. Advanced Structured Materials Volume 30. ed. [S.I.]: Springer Berlin Heidelberg, p. 33-42.
- BOSAK, A. et al. Elasticity of single-crystalline graphite: Inelastic x-ray scattering study. **Phys, Rev. B**, 2007.
- BRACEWELL, R. The Fourier Transform And Its Applications, n. 3, 2000. 55-73.
- BRENNER, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor. **Phys Rev B**, v. 42, 15 Novembro 1990. ISSN 15.
- BRUNETTO, G. et al. Nonzero Gap Two-Dimensional Carbon Allotrope from Porous Graphene. **J. of Phys. Chem. C**, 2012.
- BURKEL, E. Phonon spectroscopy by inelastic x-ray scattering. **Rep. Prog. Phys**, 2000.
- CHAIKIN, P. M.; LUBENSKY, T. C. Principles of condensed matter physics. [S.I.]: Cambridge University Press, 1995.
- CHEN, Y. C. et al. Interaction of Voids and Nanoductility in Silica Glass. **Physical Review Letters**, 99, Outubro 2007. 1555061-4.

REFERÊNCIAS

CHENOWETH, K.; VAN DUIN, A. C. T.; GODDARD III, W. A. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. **J. Phys. Chem A**, v. 112, p. 1040-1053, 16 Janeiro 2008.

COHEN, M. H.; MARTIN, R. M.; PICK, R. M. Microscopic theory of force constants in solids. **The fourth IAEA symposium on neutron inelastic scattering**, copenhagen, v. 1, p. 642, Maio 1968.

DOVE, M. T. **Introduction to lattice dynamics**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, v. 4, 1993. ISBN 0 521 39293 4.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. **Carbon**, 1995. 883-891.

HAMADA, N.; SAWADA, S. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Phys Rev Letters**, 68, 9 Março 1992. 1579-1581.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. TECNOLOGIA DOS NANOTUBOS DE CARBONO: TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS DE UMA ÁREA MUTIDISCIPLINAR. **Quim, Nova**, 27, 27 Outubro 2004. 986-992.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, Novembro 1964. 864-871.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Phys. Rev. A**, 31, 1985. 1695-1697.

JASIUK, I.; CHEN, J.; THORPE, M. F. Elastic moduli of two dimensional materials with polygonal and elliptical holes. **Appl Mech Rev**, v. 48, 1994.

JIROUŠKOVÁ, Z. et al. Electronegativity Equalization Method: Parameterization and Validation for Organic Molecules using the Merz-Kollman-Singh Charge Distribution Scheme. **Journal of Computational Chemistry**, v. 30, p. 1174-1178, 5 Novembro 2008.

KADAU, K.; GERMANN, T. C.; LOMDAHL, P. S. Molecular dynamics comes of age: 320 billion atom simulation on BlueGene/L. **International Journal of Modern Physics C**, 17, n. 12, Dezembro 2006. 1755-1761.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Tradução de Adir M. Luiz e M. Se. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1978.

KONG, L. T. Phonon dispersion measured directly from molecular dynamics simulations. **Computer Physics Communications**, n. 182, 29 Abril 2011. 2201-2207.

LEONEL, E. D. **Fundamentos da Física estatística**. São Paulo: Blucher, 2015.

LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991.

REFERÊNCIAS

- LINDSAY, L.; BROIDO, D. A. Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene. **Phys. Rev. B**, n. 81, 27 May 2010.
- METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo Method. **Journal of The American Statistical Association**, 44, n. 247, Setembro 1949. 335-341.
- MICHEL, K. H.; VERBERCK, B. Theory of the evolution of phonon spectra and elastic constants from graphene to graphite. **Phys. Rev. B**, v. 78, 2008.
- MICHEL, K. H.; VERBERCK, B. Theory of elastic and piezoelectric effects in two-dimensional hexagonal boron nitride. **Phys. Rev. B**, v. 80, 2009.
- MOHR, M.; ET AL. Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering. **Phys Rev B**, v. 76, 2007.
- MUELLER, J. E.; VAN DUIN, A. C. T.; GODDARD III, W. A. Development and Validation of ReaxFF Reactive Force Field for Hydrocarbon Chemistry Catalyzed by Nickel. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 4939-4949, 26 Fevereiro 2010.
- NORD, J. et al. Modeling of compound semiconductors: analytical bond-order potential for gallium, nitrogen and gallium nitride. **J. Phys.: Condens. Matter**, Agosto 2003. ISSN 15.
- NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **Journal of Chemical Physics**, 1984. 511-519.
- NOSÉ, S. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. **Progress of Theoretical Physics Supplement**, v. 103, 1991.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.
- PARR, R. G.; CRAIG, D. P.; ROSS, I. G. Molecular Orbital Calculations of the Lower Excited Electronic Levels of Benzene, Configuration Interaction Included. **The journal of Chemical Physics**, v. 18, Dezembro 1950. ISSN 12.
- PLIMPTON, S. J. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. **Journal of Computational Physics**, 1984. 1-19. Disponível em: <<http://lammps.sandia.gov/>>.
- POP, E.; VARSHNEY, V.; ROY, A. K. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. **Materials Research Society**, v. 37, 2012.
- RAHMAN, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. **Physical Review**, 136, n. 2A, Outubro 1964. A405-A411.
- RAHMAN, A.; STILLINGER, F. H. Propagation of sound in water. A molecular-dynamics study. **Physical Review A**, 10, n. 1, Julho 1974. 368-378.

REFERÊNCIAS

RAPPÉ, A. K.; GODDARD III, W. A. Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations. **J. Phys. Chem**, v. 95, p. 3358-3363, 1991.

RODRIGUEZ, D. **Estudio de los mecanismos de generación de deñado em SiGe y SiC**. Universidad de Valladolid. Valladolid. 2017.

SIMON, S. H. **The Oxford Solid State Basics**. 1. ed. Oxford: Oxford University Press, 2013. ISBN 978-0-19-968076-4.

SLATER, J. C. Atomic Shielding Constants. **Physical Review**, 36, Julho 1930. 57-64.

STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. **Journal Of Chemical Physics**, 112, n. 14, Abril 2000. 6472-6486.

SYMON, K. R. **Mechanics**. Tradução de Gilson Brand Batista. 3ª. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1996.

TERSOFF, J. New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent System. **Physical Review B**, 37, n. 12, Abril 1988. 6991-7000.

TERSOFF, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic Potentials for Multicomponent Systems. **Phys Rev B**, v. 39, 1989-I. ISSN 8.

TORQUATO, S. et al. EFFECTIVE MECHANICAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF CELLULAR SOLIDS. **Int. J. Mech. Sci.**, p. 71-82, 1997.

van DUIN, A. C. T. et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. **J. Phys. Chem. A**, 105, Novembro 2001. 9396-9409.

VERLET, L. Computer"experiments"on classical fluids. i. thermodynamical properties of. **Physics Review**, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.

ZOU, J.; YE, Z.; CAO, B. Phonon thermal properties of graphene from molecular dynamics using different. **The Journal of Chemical Phys.**, 2016.