

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

TRANSMISSÃO DE CALOR EM SISTEMAS NANOSCÓPICOS

Aluno: Thiago Romeiro Tavares

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

Rio Claro (SP)

2016

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Thiago Romeiro Tavares

TRANSMISSÃO DE CALOR EM SISTEMAS NANOSCÓPICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção
do grau de bacharel em Física.

Rio Claro – SP 2016

Dedicatória

Dedico este trabalho a todos que o tornaram possível, desde minha formação moral até a intelectual. Agradeço veemente a Ana Paula Romeiro, Cecília de Melo Faim Romeiro, Sebastião José Romeiro e Domingos Manuel Ataíde Lopes. Esses nomes me conduziram ao patamar que hoje pleiteio e terão meu imenso respeito e gratidão para sempre.

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que conviveram comigo na república que morei, a amigos, grandes amigos, meu orientador Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos e especialmente à minha companheira, amiga e namorada Juliana Pires Civitate pelo imenso apoio, carinho e discussões totalmente necessárias.

Epígrafe

“Só é digno da liberdade, como da vida, aquele
que se empenha em conquistá-la.”

Johann Goethe

RESUMO

O interesse pelo estudo da transmissão de vibrações mecânicas em sistemas nanoscópicos, como nanotubos de carbono, grafeno ou estruturas similares, é motivado pela importância tecnológica, que existe atualmente, da compreensão dos fenômenos físicos neste tipo de sistema. Entender o comportamento do calor e das vibrações em sistemas na escala nanoscópica pode ter importância para a compreensão, também, do funcionamento de dispositivos desenvolvidos para a nanoeletrônica. Durante o desenvolvimento deste trabalho, serão estudados os mecanismos de transmissão de calor em sistemas descritos com o auxílio de modelos computacionais atomísticos. Em particular, pretendemos descrever a transmissão de calor em direções diferentes em nanodispositivos. Para este estudo, as interações entre os átomos considerados serão descritas principalmente com o potencial *Tersoff*. Além disso, serão utilizadas diversas ferramentas de simulação atomística, como o software LAMMPS. Será também avaliada a possibilidade de variar o comportamento do calor transmitido em dispositivos por meio de mudanças na geometria, como ocorre quando o sistema sofre uma deformação, por exemplo.

Palavras chave: sistemas nanoscópicos, grafeno, transmissão de calor, potencial de *Tersoff* e LAMMPS.

ABSTRACT

The interest in the study of the transmission of mechanical vibrations in nanoscale systems, such as carbon nanotubes, graphene or similar structures, is driven by the technological importance attributed to the understanding of physical phenomena in this type of system. Understanding the behavior of heat and vibrations at the nanoscale may be important to the operation of devices that will be developed in the near future for nanoelectronics. During the development of the present work, we study the mechanisms of heat transfer with the aid of completely atomistic computational models. In particular, we intend to describe the heat transmission in different directions in nanodevices. For this study, the interactions between the atoms will be described with *Tersoff* potential. Furthermore, the main atomistic simulation tool used in this work is the well known LAMMPS software. It will also be evaluated the possibility of varying the behavior of the heat transmission coefficient through changes in the geometry of the considered devices, such as deformations or different arrangements of defects, for example.

Keywords: nanoscopic systems, graphene, heat transmission, potential *Tersoff* and LAMMPS.

LISTA DE IMAGENS E TABELAS

<u>Figura 1.</u> GNR- <i>armchair</i> com dimensões 19-12 nanômetros.	29
<u>Figura 2.</u> A figura retrata o buraco, ou fenda, citado com seu respectivo diâmetro e sua dimensão.	30
<u>Figura 3.</u> Estrutura modificada com buracos dispostos em colunas alinhadas com buracos de 7,50 [Å].	30
<u>Figura 4.</u> Estrutura modificada com buracos dispostos em colunas alternadas com buracos de 7,50 [Å].	30
<u>Figura 5.</u> Estrutura modificada com buracos dispostos em colunas alinhadas com diâmetro de 7,50 [Å].	31
<u>Figura 6.</u> A figura retrata o buraco, ou fenda, citado com seu respectivo diâmetro e sua dimensão.	31
<u>Figura 7.</u> Estrutura modificada com buracos dispostos na direção horizontal com diâmetro de 17,25 [Å].	32
<u>Figura 8.</u> Estrutura modificada com buracos dispostos em colunas alinhadas com diâmetro de 17,25 [Å].	32
<u>Figura 9.</u> Estrutura modificada com buracos dispostos em colunas alinhadas com diâmetros de 27,02; 36,84 e 46,66 [Å].	32
<u>Figura 10.</u> Gráfico adaptado da tese de doutorado de <i>E. A. Walker</i> [21], que retrata o coeficiente de condução térmica, calculado pelo LAMMPS, do GNR segundo o seu tamanho, em nanômetros. Note que as estruturas que trabalhamos ficam próximas à faixa de 25 nanômetros.	33
<u>Figura 11.</u> Gráfico que retrata a condutividade térmica média em função do número de colunas de buracos, alinhadas em (a) e alternadas (b), na estrutura da figura 1 representada pelas figuras 3 e 4.	34
<u>Figura 12.</u> Gráfico que retrata a condutividade térmica na direção “x” em função do número de colunas de buracos, alinhadas em (a) e alternadas em (b), na estrutura da figura 1 representada pelas figuras 3 e 4.	35
<u>Figura 13.</u> Gráfico que retrata a condutividade térmica na direção “y” em função do número de colunas de buracos, alinhadas em (a) e alternadas em (b), na estrutura da figura 1 representada pelas figuras 3 e 4.	36

<u>Figura 14.</u> Gráfico que retrata a condutividade térmica média em função do distanciamento de duas colunas de buracos alinhados entre si, representados pela figura 5.	37
<u>Figura 15.</u> Gráfico que retrata a condutividade térmica nas direções “x”, em (a) e (b), e “y”, em (c) e (d), em função do distanciamento de duas colunas de buracos alinhados entre si, representados pela figura 5.	38
<u>Tabela 1.</u> Tabela que retrata a identificação numérica das estruturas, cujos números de buracos e suas disposições, foram modificados.	
<u>Figura 17.</u> Gráfico que retrata a condutividade térmica média variando-se o número e disposições de buracos, na estrutura da figura 1, representados pelas figuras 7, 8 e 9. Tais materiais são citados na tabela 1.....	40
<u>Figura 18.</u> Gráfico que retrata a condutividade térmica, nas direções “x” em (a) e “y” em (b), da disposição horizontal de buracos representado pela figura 7. Tais materiais são citados na tabela 1, [0-1; 1-2; 2-3; 3-4; 4-5], sendo [abscissa, nº da estrutura].	41
<u>Figura 19.</u> Gráfico que retrata a condutividade térmica, nas direções “x” em (a) e “y” em (b), da disposição vertical de buracos representado pela figura 8. Tais materiais são citados na tabela 1, [0-1; 1-2; 2-6; 3-7; 4-8], sendo [abscissa, nº da estrutura].	42
<u>Figura 20.</u> Gráfico que retrata a condutividade térmica, nas direções “x” em (a) e “y” em (b), variando-se o diâmetro do buraco, representado pela figura 9. Tais materiais são citados na tabela 1, [0-1; 1-2; 2-9; 3-10; 4-11], sendo [abscissa, nº da estrutura].	43
<u>Figura 21.</u> Comparação da visão em diferentes direções, horizontal (I, II e III) e vertical (IV) nos materiais (a), (b) e (c), representados pela figura 5.	44
<u>Figura 22.</u> Comparação da visão em diferentes direções, horizontal (I e III) e vertical (II e IV) nos materiais (a) e (b), representados pelas figuras 3 e 4.	45

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	11
1.1 Metodologia	11
1.2 Objetivos	12
DINÂMICA MOLECULAR	13
2.1 Equações Newtonianas de movimento	13
2.2 Algoritmo de <i>Verlet</i>	13
2.2.1 Algoritmo de <i>Leap-frog</i>	15
2.2.2 <i>Velocity Verlet</i>	15
2.3 <i>Ensembles</i> e termostatos	16
2.4 Potencial interatômico de <i>Tersoff</i>	17
2.5 O Software LAMMPS	19
COEFICIENTE DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA	20
3.1 Relações de <i>Green-Kubo</i>	20
3.2 Condutividade térmica	24
SIMULAÇÕES E RESULTADOS	29
4.1 Materiais analisados	29
4.1.1 Disposição de colunas	30
4.1.2 Disposição de buracos	31
4.2 Análises da condução térmica	32
4.2.1 Monitoramento da condução térmica: disposição de colunas	34
4.2.2 Monitoramento da condução térmica: disposição de buracos	39
4.3 Discussões dos resultados	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, houve uma intensa busca por materiais com características interessantes do ponto de vista tecnológico, especialmente as que facilitem a criação de dispositivos eletrônicos de tamanho reduzido, na escala nanométrica. O entendimento das propriedades de condução eletrônica e de calor para sistemas nesta escala constituem um desafio teórico bastante interessante [1-3].

Para o estudo destes sistemas, o acesso a equipamentos computacionais com expressiva capacidade de processamento é bastante importante. Felizmente, este tipo de equipamento tem se tornado cada vez mais acessível nos últimos anos, o que impulsiona o uso da simulação computacional como importante ferramenta no estudo de sistemas com dimensões moleculares. Neste panorama, modelos atomísticos cada vez maiores e complexos podem ser estudados com dinâmica molecular clássica ou quântica, aumentando o alcance da análise teórica para os fenômenos de adsorção.

Pretendemos investigar a configuração atômica e processos de propagação de calor em estruturas derivadas do grafeno, e também, propriedades de condutividade térmica de sistemas nanoscópicos compostos, principalmente de grafeno, nanotubos e estruturas similares.

1.1 Metodologia

A proposta foi estudar as técnicas mais utilizadas atualmente no estudo atomístico de propriedades estruturais e de transporte térmico, em diversos meios. Quando o sistema estudado tem um número muito grande de átomos, ou quando a escala de tempo que se pretende simular é grande demais, o custo computacional de cálculos usando técnicas quânticas, como a DFT (*Density Functional Theory*) pode tornar inviável sua realização. Nesta situação, é interessante lançar mão de uma ferramenta que possa atingir escalas maiores de tempo e/ou de tamanho do sistema. Neste sentido, há diversos potenciais clássicos que são relativamente confiáveis e têm sido extensivamente utilizados na descrição de uma grande

gama de compostos, como MM3, *Universal Force Field*, CHARMM, etc (a referência [4] contém uma discussão sobre estes potenciais). Geralmente eles não descrevem quebra ou criação de ligações entre os átomos interagentes, não sendo adequados à descrição de reações químicas. Como tentativa de resolver esta dificuldade, alguns potenciais reativos já foram propostos, como o de *Brenner*, que prevê com boa precisão geometrias para hidrocarbonetos no estado fundamental, ou o método BEBO (*Bond Energy Bond Order*) [4]. O sucesso destes potenciais varia bastante, dependendo do tipo de sistema utilizado e dos parâmetros escolhidos para sua parametrização. Por outro lado, também devemos lançar mão de técnicas de cálculo semi-empírico para determinar a estrutura eletrônica de alguns sistemas. A metodologia citada já foi aplicada também, com relativo sucesso, à descrição das interações de moléculas com superfícies de Ouro [5], Alumínio [6], Platina [7], catalizadores [8] e no crescimento de nanotubos [9].

Para o caso de simulações de maior escala, onde seja necessário considerar grande número de átomos (tipicamente milhares) e/ou precisarmos atingir grandes escalas de tempo de simulação, uma ferramenta preciosa será o software LAMMPS [10], concebido para simulações atomísticas massivamente paralelizadas. Entre os diversos potenciais implementados, o LAMMPS contempla inúmeros potenciais reativos, entre eles está o *Tersoff*, o qual embasou todas as simulações desenvolvidas neste trabalho.

1.2 Objetivos

Como objetivo geral, temos o estudo do transporte térmico em sistemas nanoscópicos. De maneira mais específica, as investigações incluirão a influência da geometria interna da amostra sobre as medidas de transporte térmico.

CAPÍTULO 2

DINÂMICA MOLECULAR

A dinâmica molecular estuda os movimentos dos átomos e moléculas considerando suas especificidades através de simulações computacionais. Nessas simulações, átomos e moléculas interagem em um sistema virtual por um determinado período proporcionando a visualização da evolução dinâmica do sistema. As forças entre as partículas e energias são estabelecidas utilizando potenciais interatômicos e suas trajetórias são calculadas a partir da resolução numérica das equações de movimento de *Newton* para um sistema de N partículas que interagem entre si.

2.1 Equações Newtonianas de movimento

As trajetórias atômicas são estimadas pela resolução da segunda lei de Newton do movimento. Tal resolução torna-se complexa em sistemas dinâmicos de N partículas, de modo que há uma solução da equação de movimento para cada átomo. A forma geral da segunda lei de *Newton* para um sistema com N partículas é escrita como

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.1)$$

onde F_{ij} representa a força exercida sobre o átomo i causada pelo átomo j , e m_i e $\mathbf{r}_i$ são a massa e a posição do átomo i [11].

2.2 Algoritmo de Verlet

Em todo programa de dinâmica molecular as equações de movimento das partículas, que seguem uma trajetória, são integradas por um algoritmo de integração temporal. Um

algoritmo frequentemente utilizado para esse tipo de sistema é o de *Verlet* [12-14]. Tal integrador é adequado para descrever sistemas físicos e a ideia principal parte da aplicação de duas expansões de *Taylor* de ordem três, uma para frente

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.7)$$

e outra para trás no tempo,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.8)$$

nas posições $r(t)$ das partículas, onde v são as velocidades, a são as acelerações, e b a derivada de terceira ordem de $r(t)$. Após a expansão somamos as equações (2.7) e (2.8) e então obtemos o algoritmo básico de *Verlet*:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (2.9)$$

O erro atribuído à evolução temporal do sistema, no intervalo determinado por Δt , é da ordem de Δt^4 . Ao integrarmos as equações de *Newton*, dividimos a força, que tem dependência em $r(t)$, pela massa e obtemos $a(t)$,

$$\mathbf{a}(t) = -\frac{1}{m}\nabla(\mathbf{r}(t)). \quad (2.10)$$

Na versão do algoritmo (2.9) as velocidades não são geradas diretamente, porém são necessárias para calcular a energia cinética (K) e por meio dela testar se a energia total do sistema se conserva $E = K + V$. Tal procedimento é essencial para verificar se o procedimento aplicado à dinâmica molecular está correto. Já que as posições das partículas são conhecidas podemos calcular as velocidades por

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}, \quad (2.11)$$

que por sua vez, está associada ao erro da ordem de Δt^2 , superior a Δt^4 atrelado à posição.

2.2.1 Algoritmo de *Leap-frog*

Esse algoritmo [13] calcula as velocidades diferentemente de (2.11), aplicando um tempo $t + \frac{1}{2}\Delta t$ e estas são utilizadas no cálculo das posições r no tempo $t + \Delta t$ da seguinte maneira:

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + a(t)\Delta t, \quad (2.12)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t. \quad (2.13)$$

Contudo as velocidades não são calculadas simultaneamente em relação às posições. A equação (2.12) pode ser aproximada para

$$v(t) = \frac{1}{2}\left[v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right)\right]. \quad (2.14)$$

2.2.2 *Velocity Verlet*

Tal algoritmo retrata um método mais eficiente que o algoritmo básico de *Verlet* [12], no qual as posições, velocidades e acelerações, no tempo $t + \Delta t$, são dadas por

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2, \quad (2.11)$$

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\Delta t, \quad (2.12)$$

$$a(t + \Delta t) = -\left(\frac{1}{m}\right)\nabla(r(t + \Delta t)), \quad (2.13)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} + \frac{1}{2}a(t + \Delta t)\Delta t. \quad (2.14)$$

2.3 Ensembles e termostatos

O conceito de *ensemble*, atrelado à dinâmica molecular, é definido como a representação de todas as partes de um material, de modo que cada parte seja considerada uma unidade do todo. Em um conjunto ou *ensemble* canônico, a quantidade N representa o número de partes, no caso partículas, o volume V o espaço que ocupam e a temperatura T o quão agitadas estão, de modo que os três parâmetros sejam conservados.

É possível controlar a temperatura do conjunto utilizando um termostato. Há uma grande variedade de algoritmos de termostatos utilizados em dinâmica molecular e, um bom exemplo é o termostato de *Nose-Hoover* [15-17]. Tal algoritmo tem como objetivo estabilizar a temperatura de um determinado local. A temperatura é estimada através do monitoramento da energia cinética de cada partícula presente na dinâmica. Caso a energia média ultrapasse um limiar determinado, o termostato corrige a variação adicionando ou removendo energia do sistema, permitindo assim a estabilização da temperatura do *ensemble*. Desse modo, o termostato reproduz o comportamento das velocidades das partículas de sistemas com estatística clássica, como uma distribuição de *Maxwell-Boltzmann* [18].

Este termostato é descrito pela Lagrangeana

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{m_i}{2} s'^2 \dot{\mathbf{r}}_i'^2 - U(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} Q s'^2 - g k_B T_0 \ln(s') , \quad (2.19)$$

sendo

$$dt' = s' dt \quad , \quad \mathbf{r}' = \mathbf{r} \quad , \quad \dot{\mathbf{r}}' = s'^{-1} \dot{\mathbf{r}} \quad , \quad s' = s \quad e \quad \dot{s}' = s'^{-1} \dot{s} . \quad (2.20)$$

onde variável s' é denominada virtual e está associada com a “massa” $Q > 0$, assim como a velocidade $\dot{s}'$, g representa o número de graus de liberdade, e k_B a constante de *Boltzmann*. A magnitude de Q determina o acoplamento entre o sistema virtual e real, influenciando nas flutuações de temperatura.

2.4 Potencial interatômico de *Tersoff*

As simulações de sistemas moleculares contendo inúmeras espécies, com diferentes configurações, são essenciais na interpretação dos dados experimentais de alguns sistemas complexos. A qualidade da simulação atomística depende do quão precisa é a reprodução das forças interatômicas de alguns elementos específicos. Tal campo de força é simulado por um potencial interatômico que descreve a interação entre dois átomos.

Potenciais interatômicos empíricos permitem calcular propriedades estruturais e energéticas de sistemas complexos. Uma nova abordagem para a construção de tais potenciais, incorporando explicitamente a dependência da ordem de ligação no ambiente local, permite uma descrição melhorada de materiais covalentes [19].

Em sistemas reais, a força (ordem) de cada ligação depende do ambiente local. Em particular, um átomo com muitos vizinhos formam ligações mais fracas do que um átomo com poucos vizinhos. Para materiais covalentes, esta dependência é suficiente para estabilizar estruturas com baixo número de coordenação atômica.

O potencial interatômico é assumido como tendo a forma

$$E = \sum_i E_i = \sum_{i \neq j \neq k} V_{ijk}, \quad (2.21)$$

$$V_{ijk} = f_C(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ijk}f_A(r_{ij})], \quad (2.22)$$

de modo que E representa a energia total do sistema, sendo E_i a energia da i -ésima partícula, V_{ij} a energia de ligação e r_{ij} a distância entre as partículas i e j . As funções f_R e f_A representam os potenciais de repulsão e atração, e f_C trata-se de uma atenuação ou blindagem, que mantém a interação entre as partículas conforme o afastamento das partículas. Já b_{ijk} na medida da ordem de ligação. Tais funções são determinadas por

$$f_R(r_{ij}) = A \exp(-\lambda_1 r_{ij}), \quad (2.23)$$

$$f_A(r_{ij}) = -B \exp(-\lambda_2 r_{ij}), \quad (2.24)$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{(r_{ij} - R)}{D}\right), & R - D < r_{ij} < R + D, \\ 0, & r_{ij} > R + D \end{cases} \quad (2.25)$$

sendo R e D , parâmetros escolhidos para incluir apenas a primeira camada de partículas vizinhas. O parâmetro que prevê a ordem de ligação

$$b_{ijk} = (1 + \beta^n \xi_{ijk}^n)^{-\frac{1}{2}n}, \quad (2.26)$$

sendo

$$\xi_{ijk} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3], \quad (2.27)$$

e

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{\left[d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2\right]}, \quad (2.28)$$

onde θ_{ijk} representa o ângulo de ligação entre as ligações ij e ik . Visto que o ângulo de ligação agora parte de três corpos, diferente dos potenciais de dois corpos, o potencial de Tersoff [19] possui um nível de descrição de interações atômicas mais preciso comparado aos de Lennard-Jones e Coulomb.

2.5 O Software LAMMPS

Instrumento que simula sistemas moleculares de larga escala, manuseando cálculos paralelos com expressiva carga de dados. Este software possui diversas rotinas que, em conjunto, promovem virtualmente a evolução temporal de sistemas moleculares dinâmicos [20].

É uma poderosa ferramenta de simulação, capaz de criar experimentos virtuais e expor materiais a diversas situações naturais e críticas. Tais situações são confeccionadas a partir de manipulações do sistema como um todo, promovendo nos materiais secções, aquecimentos e resfriamentos lentos e rápidos, podem-se fixar as coordenadas de algumas partículas, ou seja, pode-se manipular a estrutura de inúmeras formas. Através dela pode-se controlar o ambiente virtual e materiais dispostos nele seccionando-o, aquecendo-o, resfriando-o, esticando-o, contraindo-o, pode-se fixar coordenadas de determinados locais, ou seja, há uma infinidade de ferramentas capazes de simular um experimento a determinadas condições.

CAPÍTULO 3

COEFICIENTE DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA

3.1 Relações de *Green-Kubo*

Em simulações de dinâmica molecular podem ser calculados os coeficientes de transporte, como a viscosidade e, como de interesse neste trabalho, a condutividade térmica. É corriqueiro o uso das relações de *Green-Kubo* [21-22], em sistemas de dinâmica molecular no estado estacionário, na determinação destes coeficientes de transporte. Tal relação define um coeficiente de transporte em termos da integral da função de correlação temporal entre duas variáveis aleatórias.

Partiremos da aplicação da equação de difusão a uma molécula em um volume $d\mathbf{r}$ em $\mathbf{r}$ no tempo t . A equação macroscópica é governada pela probabilidade $G(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ de a partícula estar localizada em um elemento de volume $d\mathbf{r}$ no tempo t , dado que inicialmente estava localizada na origem,

$$G(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

onde a equação de difusão aplicada é

$$\frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 G(\mathbf{r}, t). \quad (3.2)$$

A transformada de Fourier [23] será utilizada na resolução da equação diferencial parcial (3.2).

$$F(\mathbf{k}, t) = \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (3.3)$$

Empregando a condição inicial de G em F , temos que:

$$F(\mathbf{k}, 0) = \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r} = \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1. \quad (3.4)$$

Aplicando à (3.2) a expressão generalizada para transformada de Fourier aplicada as derivadas de enésima ordem (3.5), conseguimos transformar uma equação diferencial parcial em uma equação diferencial ordinária de primeira ordem (3.6):

$$F^{(n)}(\mathbf{k}, t) = (-ik)^n F(\mathbf{k}, t), \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} F(\mathbf{k}, t) = -k^2 D F(\mathbf{k}, t), \quad (3.6)$$

dessa maneira, a solução é

$$F(\mathbf{k}, t) = F(\mathbf{k}, 0) e^{-k^2 D t} = e^{-k^2 D t}. \quad (3.7)$$

Diferenciamos as equações (3.3) e (3.7), chegando a

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} F(\mathbf{k}, t) \right]_{k=0} = -\frac{1}{3} \int_0^\infty 4\pi r^4 G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = -\frac{1}{3} \langle r^2(t) \rangle \quad (3.8)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} F(\mathbf{k}, t) \right]_{k=0} = -2Dt \quad (3.5)$$

Obtidos os resultados (3.8) e (3.9) podemos então igualá-los, assim teremos a média quadrática da posição em função do tempo. Esta pode ser escrita de forma mais completa por (3.11) com o termo da posição inicial, adicionado à posição na média quadrática.

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = 6Dt \quad (3.10)$$

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = 6Dt \quad (3.11)$$

A função $G(\mathbf{r}, t)$, interpretada como a probabilidade condicional particular, descreve a chance de a molécula estar situada no volume $d\mathbf{r}$, na posição $\mathbf{r}$ e no tempo t , dado que a origem esteja em $t = 0$. Nós podemos interpretá-la como uma fração das partículas localizadas em um volume $d\mathbf{r}$ em $\mathbf{r}$ no tempo t . Então podemos escrevê-la segundo uma distribuição em (3.12):

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \delta\{\mathbf{r} - [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]\} \right\rangle, \quad (3.12)$$

sendo a transformada de *Fourier* correspondente

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]} \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_j(0)]} e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_j(t)]} \right\rangle. \quad (3.13)$$

A partir da expressão acima descrevemos a correlação da quantidade dinâmica $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(t)}$. A quantidade pertence ao conjunto dos complexos, portanto pode ser generalizada pela média $\langle A^*(t)A(0) \rangle$. Voltando à (3.11), se derivarmos a posição chegamos às seguintes expressões:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{d}{dt} [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_0] = \mathbf{v}(t), \quad (3.14)$$

$$\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_0 = \int_0^t dt' \mathbf{v}(t'). \quad (3.15)$$

Elevamos (3.15) à segunda potência na forma

$$[\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_0]^2 = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t''), \quad (3.16)$$

de modo que sua média quadrática seja

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle. \quad (3.17)$$

Podemos manipular a equação (3.17) utilizando a reversibilidade das equações de movimento da mecânica clássica

$$\langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{v}(t'') \rangle = \langle \mathbf{v}(t' - t'') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \langle \mathbf{v}(t'' - t') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (3.18)$$

já que se trata de uma média no *ensemble* no estado estacionário.

Agora, com essa relação podemos implicar uma substituição de variável $\tau = t' - t''$ nas médias dos *ensembles* das velocidades, tal que o desenvolvimento nos leva a

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = 2t \int_0^t d\tau \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle. \quad (3.19)$$

Observamos que, a função de correlação temporal decai rapidamente, e que para $\tau \rightarrow \infty$ o termo $\frac{\tau}{t} \rightarrow 0$, ficando no formato

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = 2t \int_0^t d\tau \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (3.20)$$

Por fim, igualamos (3.20) com (3.11) e determinamos assim a relação de correlação de duas variáveis aleatórias, no caso a velocidade

$$6Dt = 2t \int_0^\infty d\tau \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle, \quad (3.21)$$

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty d\tau \langle \mathbf{v}(\tau) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle. \quad (3.22)$$

Enfim, decompomos a equação (3.22) chegando à relação de *Green-Kubo*, que descreve um coeficiente de transporte macroscópico

$$\begin{aligned} D &= \int_0^\infty d\tau \langle v_x(t) \cdot v_x(0) \rangle; D = \int_0^\infty d\tau \langle v_y(t) \cdot v_y(0) \rangle; D \\ &= \int_0^\infty d\tau \langle v_z(t) \cdot v_z(0) \rangle, \end{aligned} \quad (3.23)$$

chegando a $D = \gamma$, onde

$$\gamma = \int_0^\infty d\tau \langle \dot{A}(t) \cdot \dot{A}(0) \rangle. \quad (3.24)$$

3.2 Condutividade térmica

Determinada a relação de *Green-Kubo* o mesmo método é aplicado para a equação diferencial parcial (3.24) que descreve o transporte de calor em sistemas macroscópicos. Ela será manipulada da mesma forma que (3.2), lembrando que ambas têm o mesmo formato, ou seja, são análogas. Começaremos resolvendo a equação da condução de calor (3.24) transformando-a em uma EDO de primeiro grau. Através de transformadas de *Fourier* em

termos de variáveis microscópicas, como as posições e momentos das moléculas do sistema, aplicadas a derivadas (3.6), encontramos uma solução para a mesma. Enfim, expandimos ambas as representações macroscópicas e microscópicas das funções de correlação em potências de transformadas de na variável k e comparar com os coeficientes de k^2 . Dessa maneira, é obtido um coeficiente macroscópico em termos de uma média do *ensemble* de variáveis microscópicas descrito por

$$\rho C_v \frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} = \kappa \nabla^2 \tilde{E} . \quad (3.24)$$

Rearranjando, fica no mesmo formato de (3.2)

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{\kappa}{\rho C_v} \nabla^2 \tilde{E}(\mathbf{r}, t) , \quad (3.25)$$

que por sua vez, aplicado a transformada de *Fourier* e solucionando a equação diferencial de primeiro grau resultante, chegamos a

$$L(\mathbf{k}, t) = L(\mathbf{k}, 0) e^{\frac{-\kappa k^2}{\rho C_v} t} , \quad (3.26)$$

sendo $L(\mathbf{k}, t)$ a transformada de Fourier de $\tilde{E}(\mathbf{r}, t)$.

A função energia $\tilde{E}(\mathbf{r}, t)$, contudo, tem uma representação microscópica descrita pela seguinte distribuição

$$\tilde{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \tilde{E}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) , \quad (3.27)$$

com dependência no termo

$$\tilde{E}_j = E_j - \langle E_j \rangle . \quad (3.28)$$

Utilizamos (3.3) em (3.27) chegando a

$$L(\mathbf{k}, t) = \sum_{j=1}^N \tilde{E}_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} , \quad (3.29)$$

e a escrevemos, por conveniência, em termos da componente $\mathbf{z}$, como

$$L(\mathbf{k}, t) = \sum_{j=1}^N \tilde{E}_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{z}_j} . \quad (3.30)$$

Agora, poderemos usar $L(\mathbf{k}, t)$ como variável dinâmica multiplicando-o por $L^*(\mathbf{k}, t)$ em (3.26), e posteriormente aplicando a média do *ensemble* à multiplicação.

$$\left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \tilde{E}_j(0) \tilde{E}_i(t) e^{i\mathbf{k}[\mathbf{z}_i(t) - \mathbf{z}_j(0)]} \right\rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \tilde{E}_j(0) \tilde{E}_i(0) e^{i\mathbf{k}[\mathbf{z}_i(0) - \mathbf{z}_j(0)]} \right\rangle e^{\frac{-\kappa k^2}{\rho c_v} t} \quad (3.31)$$

O próximo passo será expandir ambas as médias em série de *Taylor* das duas médias relacionadas a seguir. Seguido da expansão iremos comparar os coeficientes que acompanham k e k^2 . Após a expansão, podemos comparar, primeiramente, os coeficientes que conduzem as potências de ordem zero de k , e verificamos que

$$\sum_{i=1}^N \tilde{E}_i(t) = \sum_{i=1}^N \tilde{E}_i(0) , \quad (3.32)$$

que nos leva a

$$\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \tilde{E}_i \tilde{E}_j \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle, \quad (3.33)$$

e portanto podemos concluir que há conservação de energia no modelo.

A expressão (3.33) é chamada de variância σ_E , e para isso devemos considerar flutuações em um conjunto canônico com N , V e T fixos. Esta situação torna possível o estudo das flutuações na energia, na pressão e em propriedades relacionadas, tal que no sistema, sejam as únicas variáveis. Analiticamente, utilizamos (3.34) para descrever a distribuição [14] da seguinte forma

$$\sigma_E^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \sum_j E_j^2 P_j - \bar{E}^2, \quad (3.34)$$

sendo P_j a probabilidade

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q(N, V, \beta)}. \quad (3.36)$$

Aplicando (3.35) a (3.34) chegamos a

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = k_B T^2 C_v \quad (3.37)$$

Comparando os termos de segundo grau

$$\kappa = \frac{1}{2V k_B T^2 t} \langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \tilde{E}_j(0) \tilde{E}_i(t) [z_i(t) - z_j(0)]^2 \rangle, \quad (3.38)$$

que, por conservação da energia, pode ser reescrita como

$$\kappa = \frac{1}{2Vk_B T^2 t} \left\langle \sum_{j=1}^N [x_j(t)\tilde{E}_j(t) - x_j(0)\tilde{E}_j(0)]^2 \right\rangle. \quad (3.39)$$

Por fim, sendo a quantidade dinâmica dada por $x_j(t)\tilde{E}_j(t)$, o resultado (3.39) pode ser entregue como o coeficiente de condução térmica direcional. Comparando-o com (3.24) concluímos que

$$\kappa = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^\infty \langle J(t) \cdot J(0) \rangle dt. \quad (3.40)$$

Lembrando que $J(t)$ representa o fluxo de calor [24] com dependência temporal, de maneira que trocaremos o índice j por i , para que não haja confusão entre o índice e o fluxo

$$J(t) = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N x_i \tilde{E}_i. \quad (3.41)$$

CAPÍTULO 4

SIMULAÇÕES E RESULTADOS

As simulações foram desenvolvidas utilizando-se rotinas de controle, empregadas em dinâmica molecular, implementadas no *software* LAMMPS [10]. Tais rotinas criam situações virtuais onde materiais, em escala nanométrica, possam ser equilibrados termicamente, e sua condução térmica avaliada. Através de condições iniciais, como posição e velocidade, evoluímos o sistema no tempo, prevendo a trajetória de cada partícula e a interação delas com as vizinhas, a partir do potencial interatômico de *Tersoff* [19].

Ao citar a palavra sistema, nos referimos aos materiais analisados, e estes submetidos a condições de temperatura e pressão controladas. Essas estruturas tiveram suas geometrias modificadas a fim de avaliar o coeficiente de condução térmica em função da variação da geometria interna do GNR (*graphene nanoribbon*) [25].

4.1 Materiais analisados

Todas as modificações de geometria interna foram confeccionadas em um GNR *arm-chair* com dimensões 19-12 nanômetros conforme mostrado na figura 1.

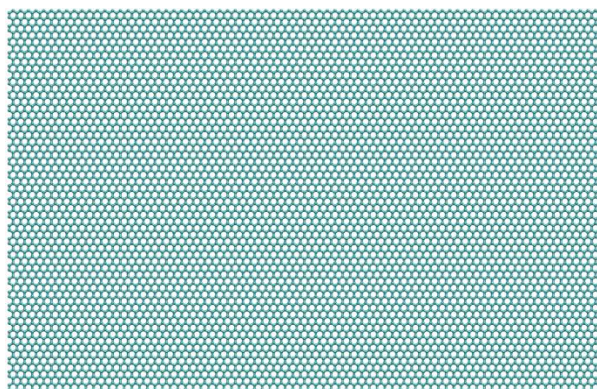


Figura 1. GNR-*armchair* com dimensões 19-12 nanômetros.

Tal modificação baseou-se em diferentes disposições e tamanhos de buracos no interior das estruturas. Especificamente, essas disposições se resumem em colunas de buracos

alinhadas e alternadas, e também disposições de um a quatro buracos horizontais, verticais e de quatro diâmetros diferentes.

4.1.1 Disposição de colunas

As estruturas com buracos dispostos em colunas possuem dois tipos de disposição, alinhadas e alternadas, representadas nas figuras 3 e 4, sendo as alinhadas com nove buracos e as alternadas com oito. Os buracos têm simetria hexagonal e 7,50 [Å] de diâmetro como retratado na figura 2.

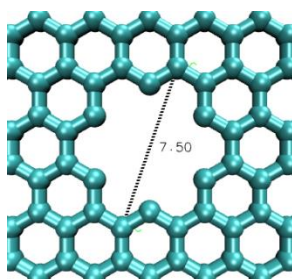


Figura 2. A figura retrata o buraco, ou fenda, citado com seu respectivo diâmetro e sua dimensão.

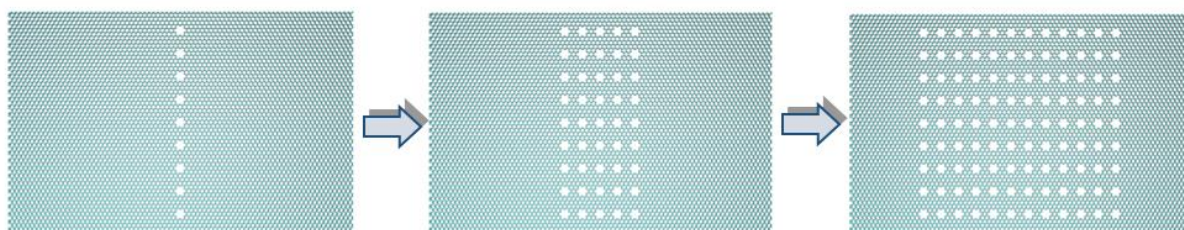


Figura 3. Estrutura modificada com buracos dispostos em colunas alinhadas com buracos de 7,50 [Å].

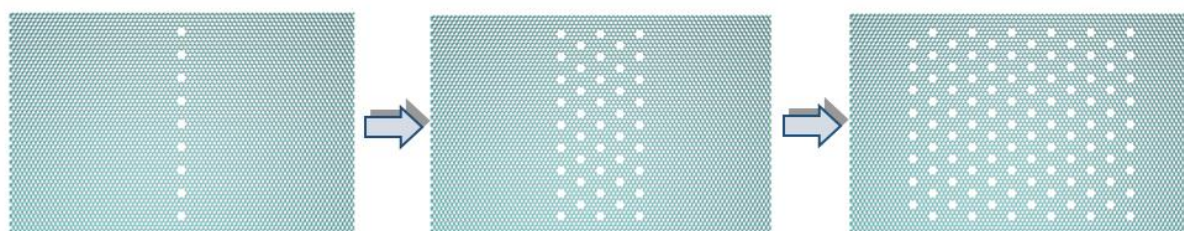


Figura 4. Estrutura modificada com buracos dispostos em colunas alternadas com buracos de 7,50 [Å].

O monitoramento da condução térmica foi avaliado também no afastamento de duas colunas alinhadas como mostrado na figura 5.

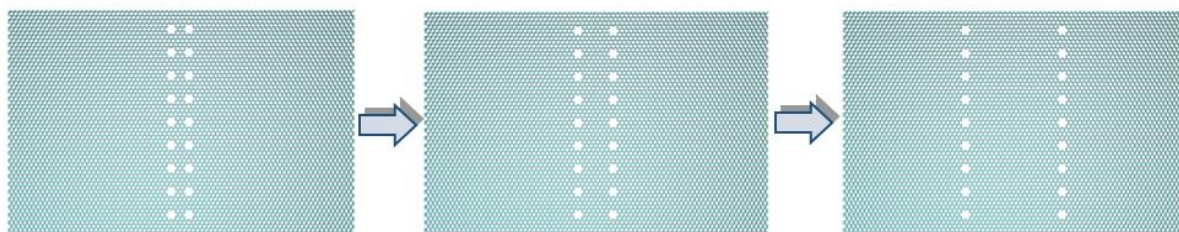


Figura 5. Estrutura modificada com buracos dispostos em colunas alinhadas com diâmetro de 7,50 [Å].

4.1.2 Disposição de buracos

As estruturas com buracos dispostos na direção horizontal (figura 7) e vertical (figura 8) foram montadas fixando-se o diâmetro dos defeitos hexagonais em 17,25 [Å] representados pela figura 6.

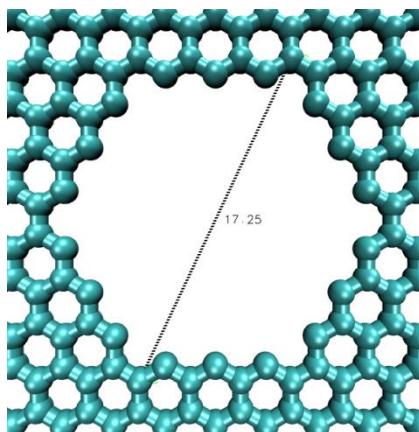


Figura 6. A figura retrata o buraco, ou fenda, citado com seu respectivo diâmetro e sua dimensão.

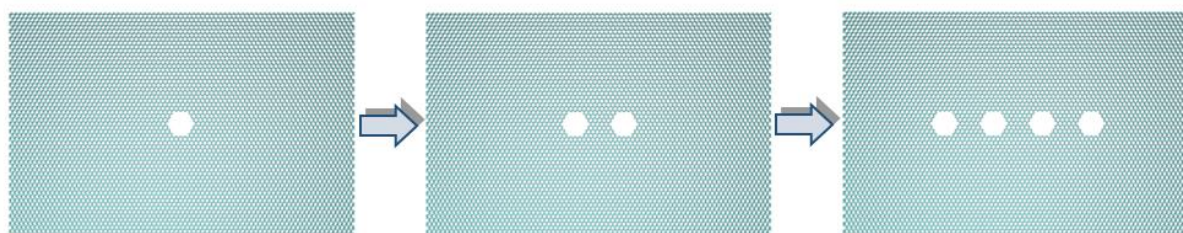


Figura 7. Estrutura modificada com buracos dispostos na direção horizontal com diâmetro de 17,25 [Å].

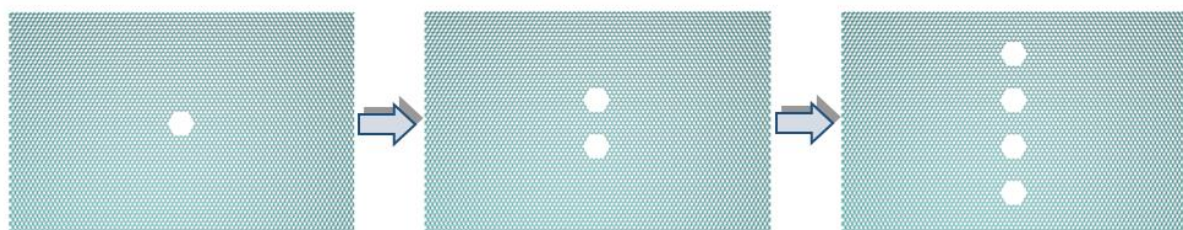


Figura 8. Estrutura modificada com buracos dispostos em colunas alinhadas com diâmetro de 17,25 [Å].

O monitoramento da condução térmica foi avaliado também variando o diâmetro do buraco retratado no primeiro material da esquerda das figuras 7 e 8. A variação foi representada pela figura 9.

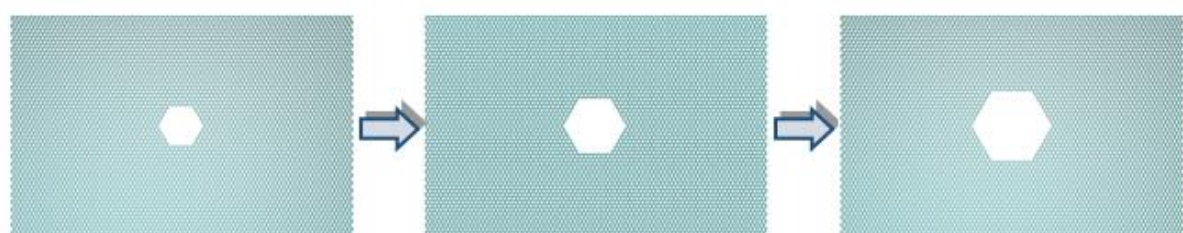


Figura 9. Estrutura modificada com buracos dispostos em colunas alinhadas com diâmetros de 27,02; 36,84 e 46,66 [Å].

4.2 Análises da condução térmica

O alicerce da análise resume-se na variação da disposição das vacâncias, ou buracos, de modo que, a influência da geometria interna na condução térmica dos materiais estudados seja examinada. Todas as simulações foram avaliadas a temperatura constante de 300 [K] e

todos os demais parâmetros fixados, variando-se apenas a geometria interna e, portanto, a mesma dinâmica molecular foi aplicada as estruturas de GNR *arm-chair* modificadas.

O coeficiente de condução térmica foi calculado a partir da equação (3.40), que por sua vez, relaciona-se com a relação de *Green-Kubo*. Tal relação é alimentada pela correlação entre duas variáveis aleatórias, no caso, o fluxo de calor atrelado a um grupo, este estabelecido pelo LAMMPS.

As simulações foram validadas a partir dos valores obtidos, na figura 10, para o coeficiente de condução térmica do GNR, em condições específicas, do trabalho de *Ebonee Alexis Walker* [26].

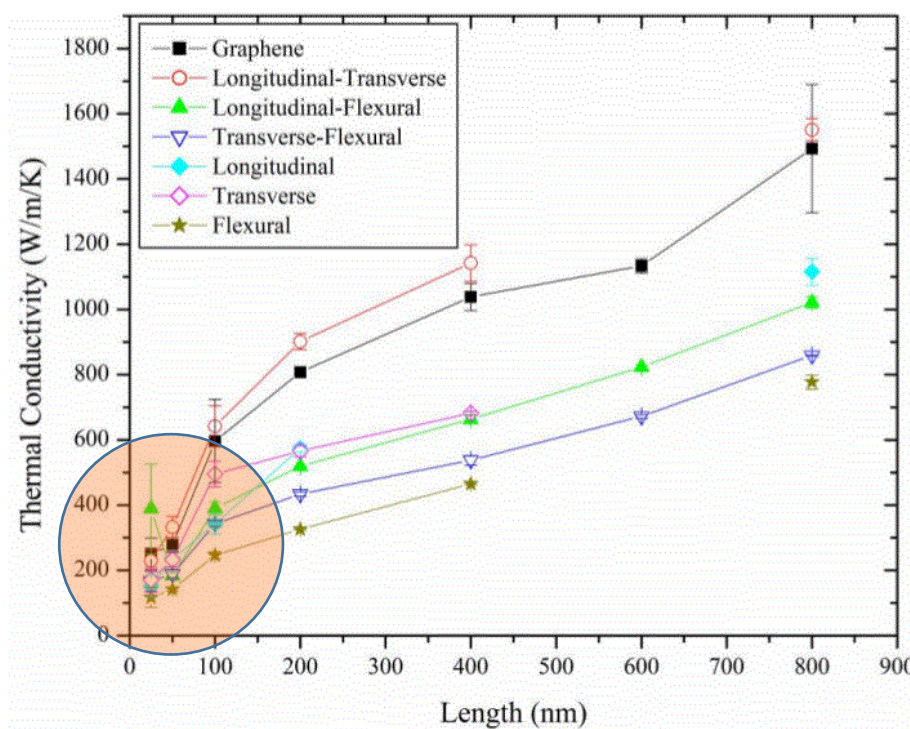


Figura 10. Gráfico adaptado da tese de doutorado de *E. A. Walker* [21], que retrata o coeficiente de condução térmica, calculado pelo LAMMPS, do GNR segundo o seu tamanho, em nanômetros. Note que as estruturas que trabalhamos ficam próximas à faixa de 25 nanômetros.

4.2.1 Monitoramento da condução térmica: disposição de colunas

Obtivemos os seguintes resultados para a condutividade térmica ($kappa$) variando-se o número de colunas alinhadas e alternadas mostrados nas figuras 11, 12 e 13.

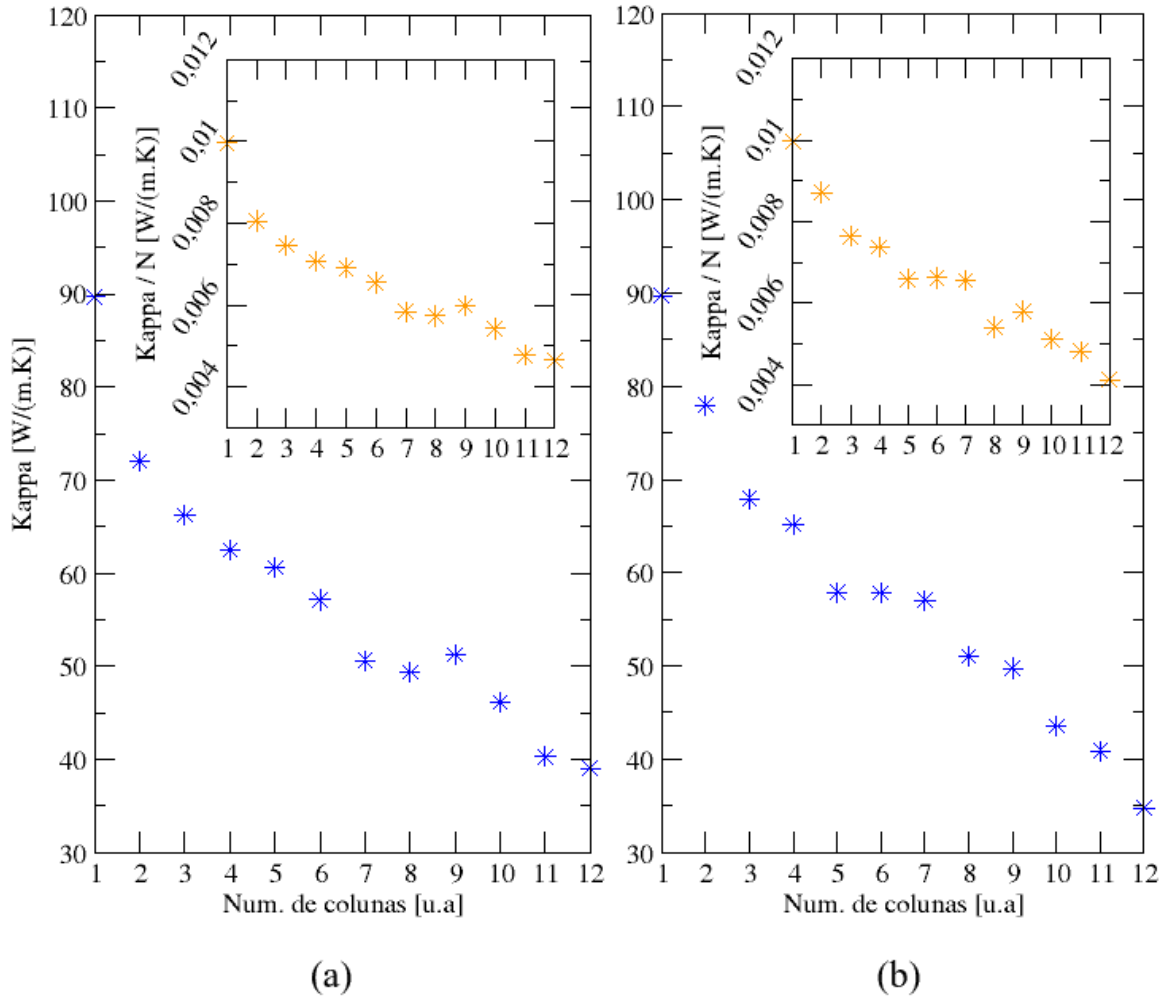


Figura 11. Gráfico que retrata a condutividade térmica média em função do número de colunas de buracos, alinhadas em (a) e alternadas (b), na estrutura da figura 1 representada pelas figuras 3 e 4.

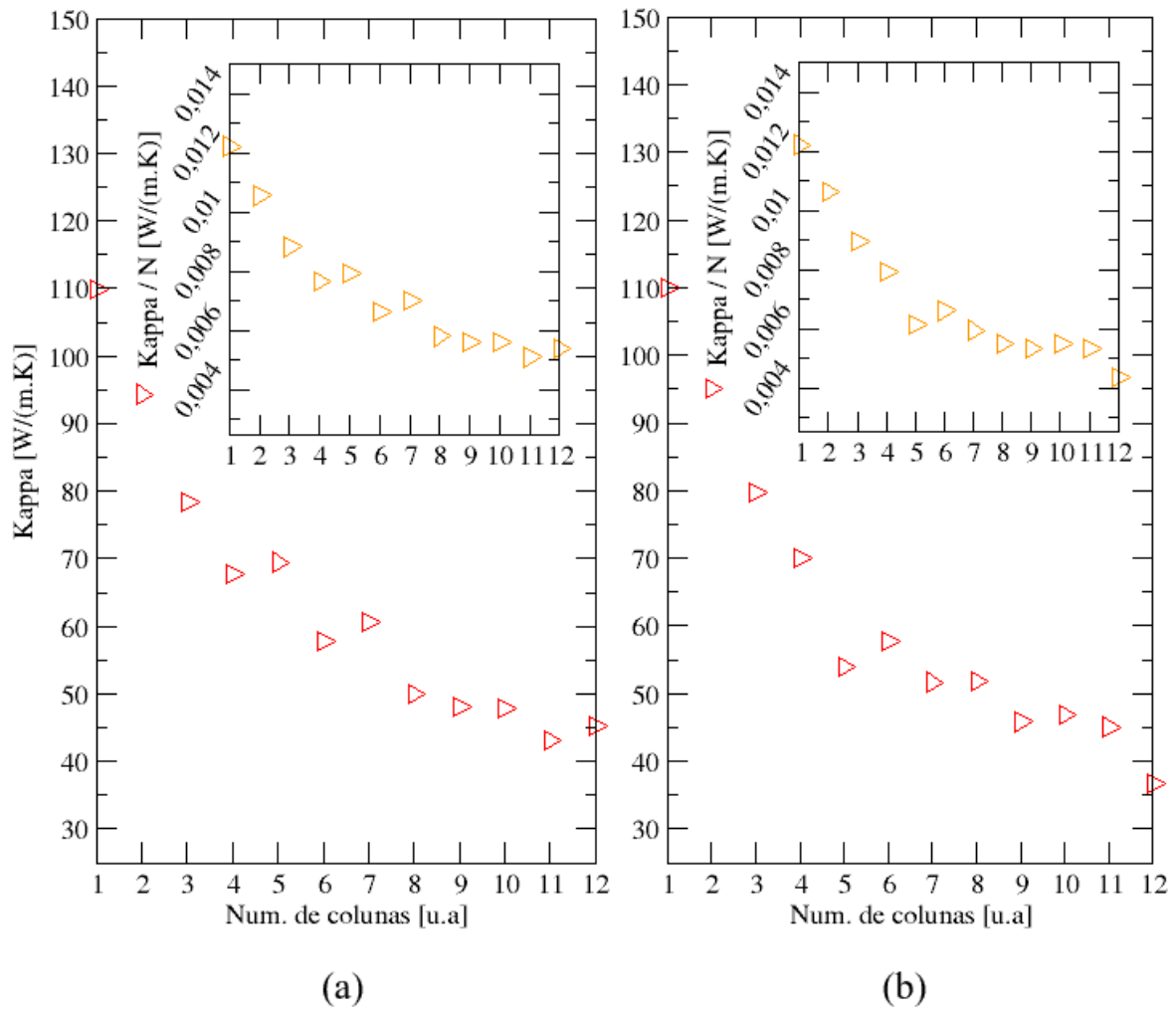


Figura 12. Gráfico que retrata a condutividade térmica na direção “x” em função do número de colunas de buracos, alinhadas em (a) e alternadas em (b), na estrutura da figura 1 representada pelas figuras 3 e 4.

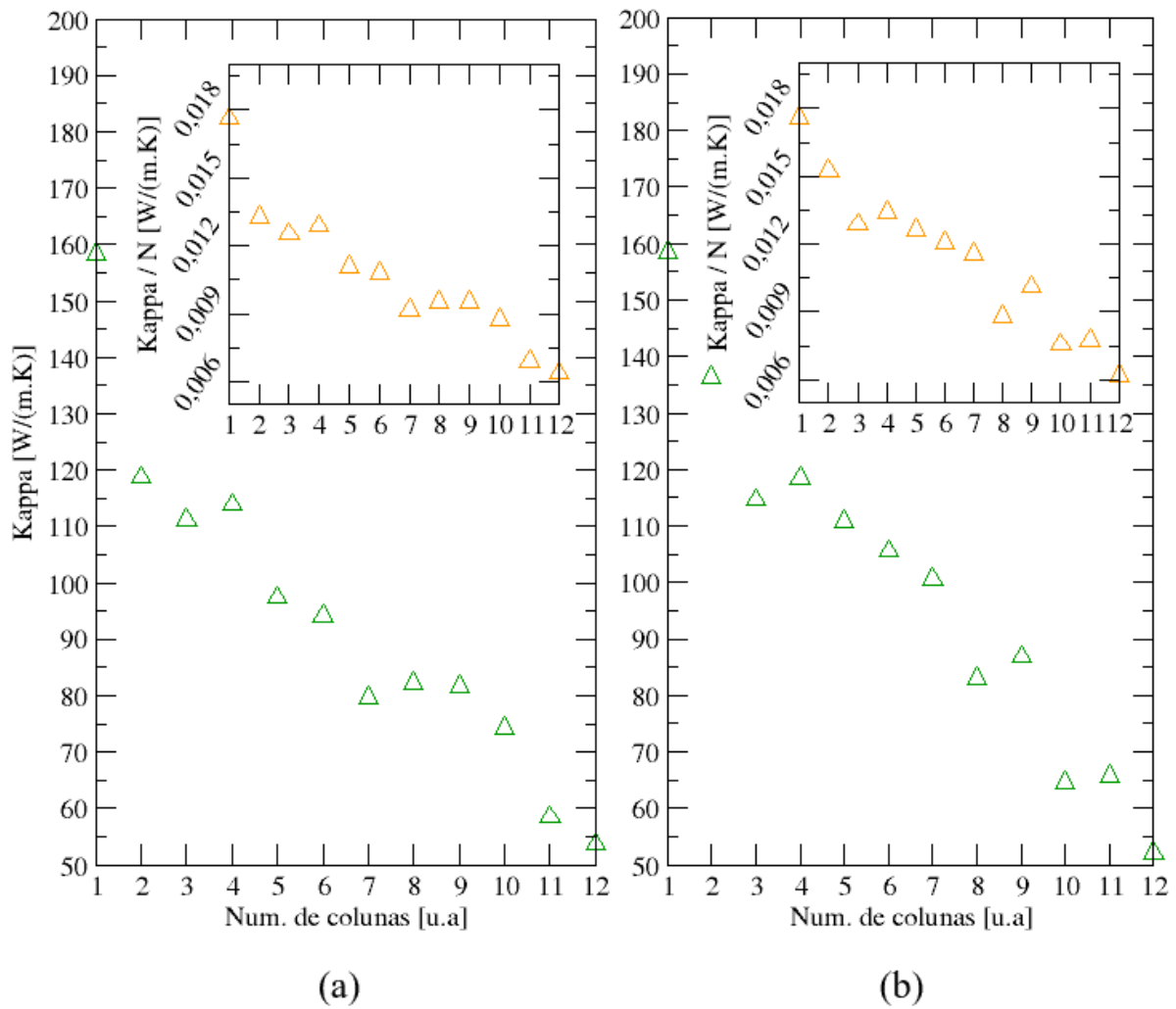


Figura 13. Gráfico que retrata a condutividade térmica na direção “y” em função do número de colunas de buracos, alinhadas em (a) e alternadas em (b), na estrutura da figura 1 representada pelas figuras 3 e 4.

Obtivemos também resultados para a condutividade térmica (κ) monitorando o afastamento de duas colunas de buracos alinhados entre si (figuras 14 e 15). Estes materiais correspondem aos representados na figura 5.

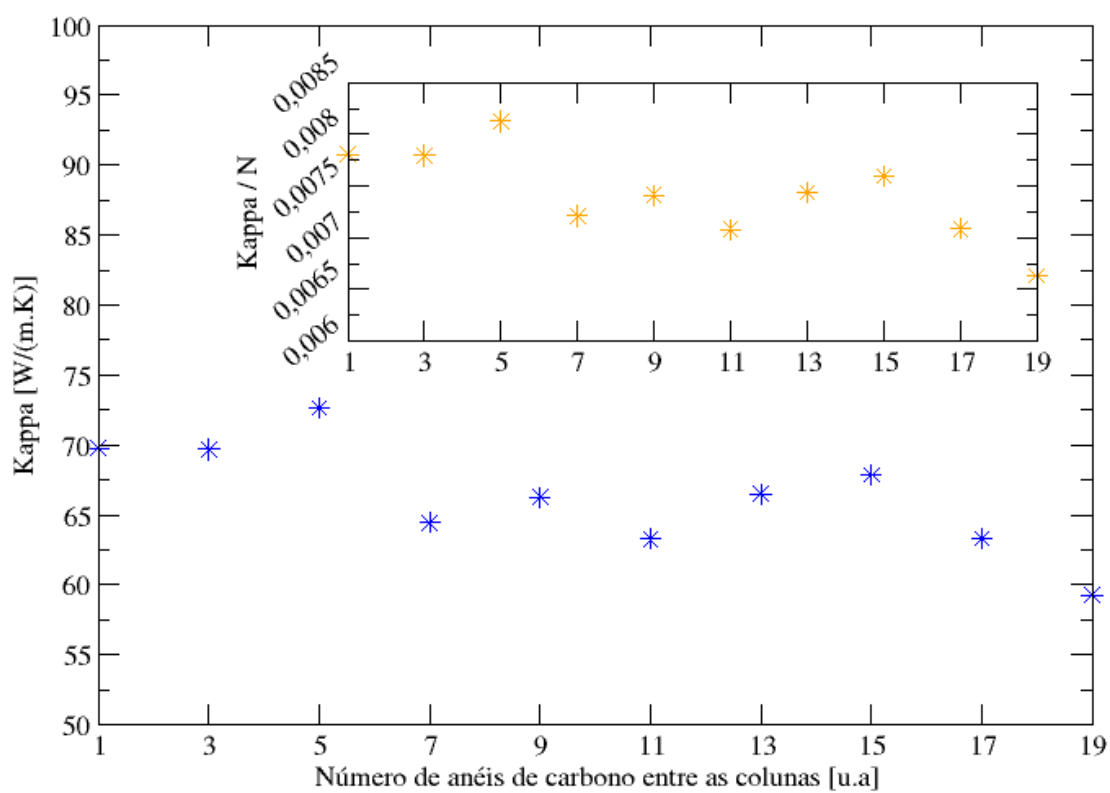


Figura 14. Gráfico que retrata a condutividade térmica média em função do distanciamento de duas colunas de buracos alinhados entre si, representados pela figura 5.

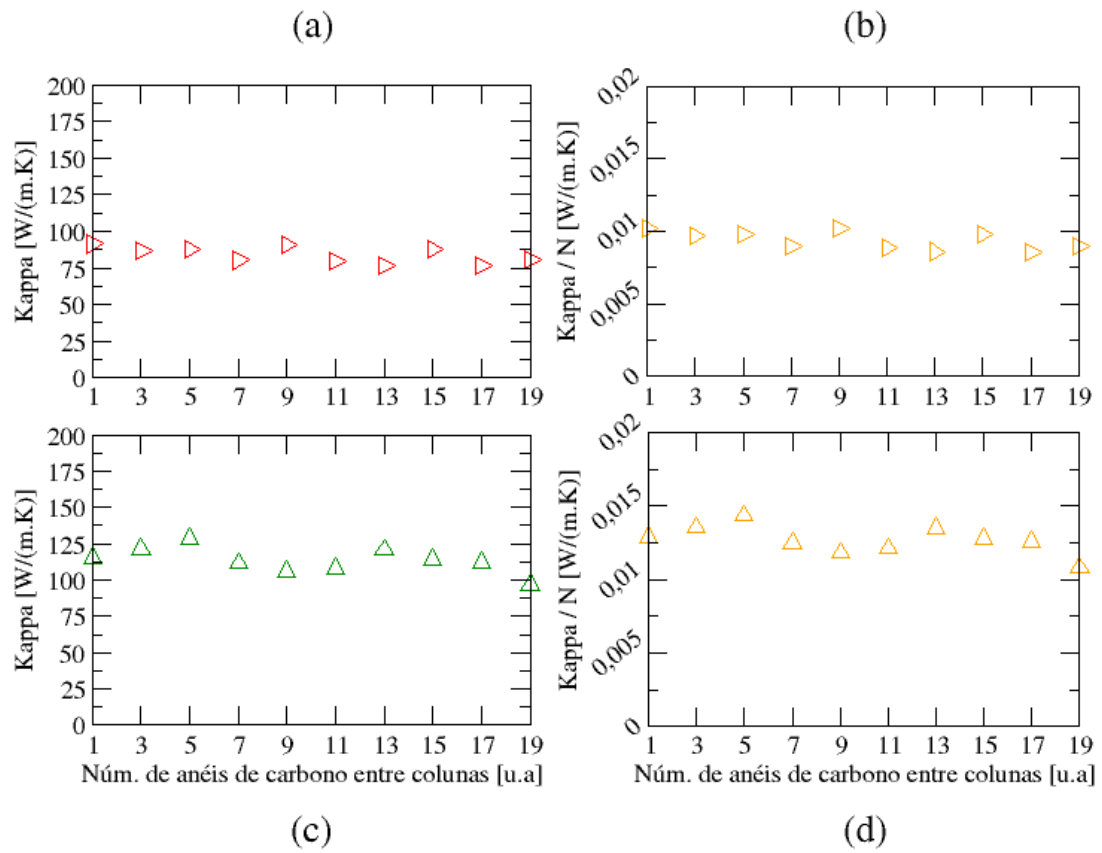


Figura 15. Gráfico que retrata a condutividade térmica nas direções “x”, em (a) e (b), e “y”, em (c) e (d), em função do distanciamento de duas colunas de buracos alinhados entre si, representados pela figura 5.

4.2.2 Monitoramento da condução térmica: disposição de buracos

Obtivemos os seguintes resultados (figuras 16, 17, 18 e 19) para a condutividade térmica ($kappa$) variando-se o número e disposições dos buracos. Os materiais analisados foram enumerados e descritos segundo a tabela 1.

Tabela 1. Tabela que retrata a identificação numérica das estruturas, cujos números de buracos e suas disposições, foram modificados.

1	GNR <i>arm-chair</i> com dimensões 19-12 nm.
2	Estrutura 1, com 1 buraco de diâmetro 17,25 [Å].
3	Estrutura 2, com 2 buracos dispostos horizontalmente.
4	Estrutura 2, com 3 buracos dispostos horizontalmente.
5	Estrutura 2, com 4 buracos dispostos horizontalmente.
6	Estrutura 2, com 2 buracos dispostos verticalmente.
7	Estrutura 2, com 3 buracos dispostos verticalmente.
8	Estrutura 2, com 4 buracos dispostos verticalmente.
9	Estrutura 2, com buraco de diâmetro 27,02 [Å].
10	Estrutura 2, com buraco de diâmetro 36,84 [Å].
11	Estrutura 2, com buraco de diâmetro 46,66 [Å].

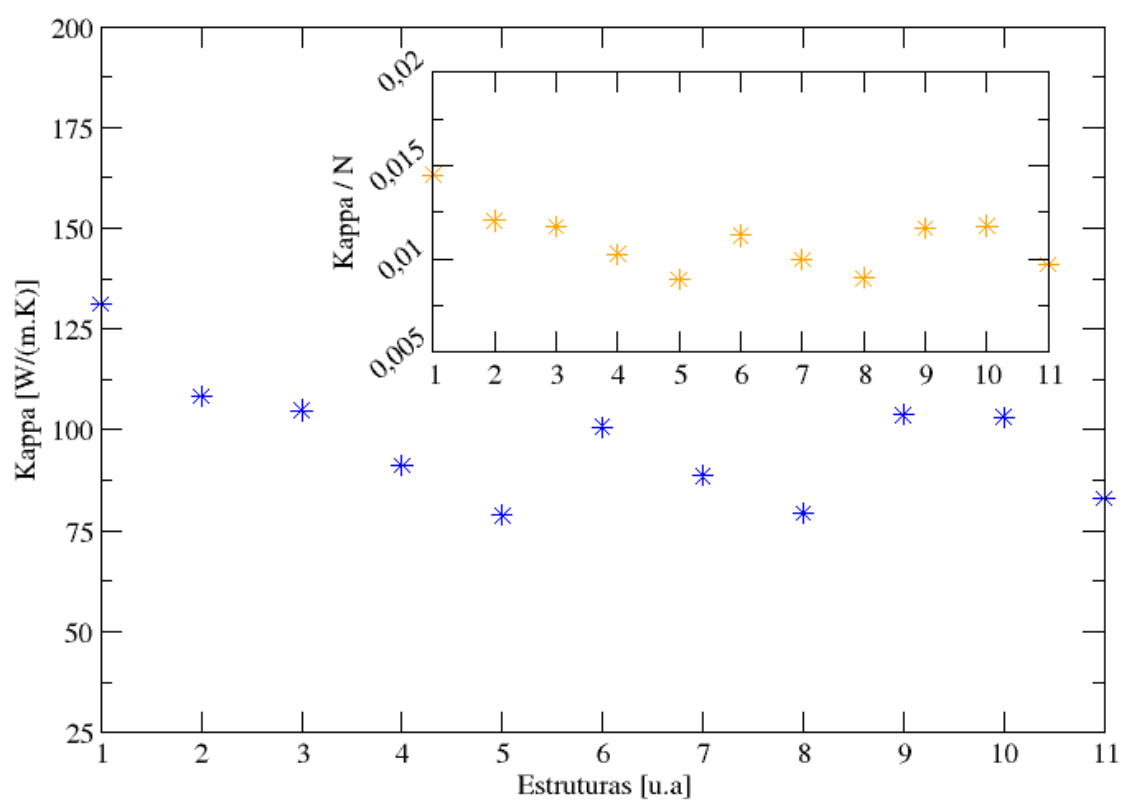


Figura 16. Gráfico que retrata a condutividade térmica média variando-se o número e disposições de buracos, na estrutura da figura 1, representados pelas figuras 7, 8 e 9. Tais materiais são citados na tabela 1.

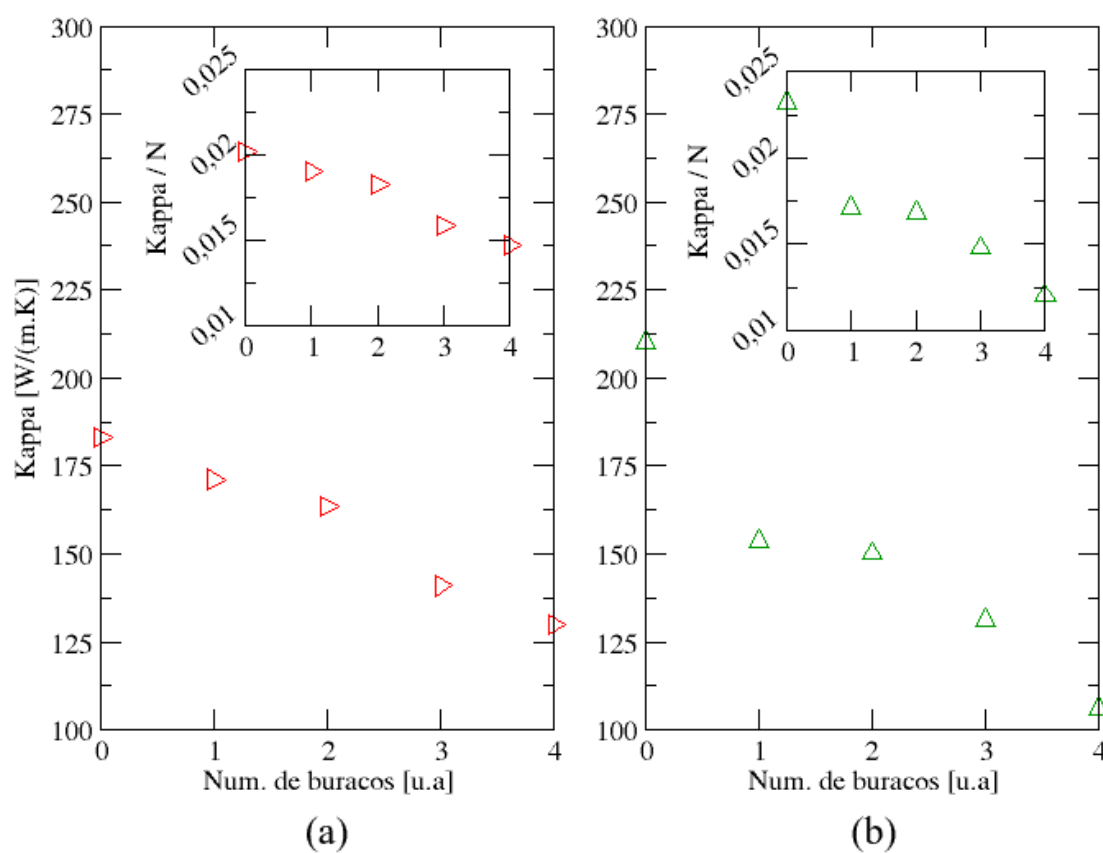


Figura 17. Gráfico que retrata a condutividade térmica, nas direções “x” em (a) e “y” em (b), da disposição horizontal de buracos representado pela figura 7. Tais materiais são citados na tabela 1, [0-1; 1-2; 2-3; 3-4; 4-5], sendo [abcissa, nº da estrutura].

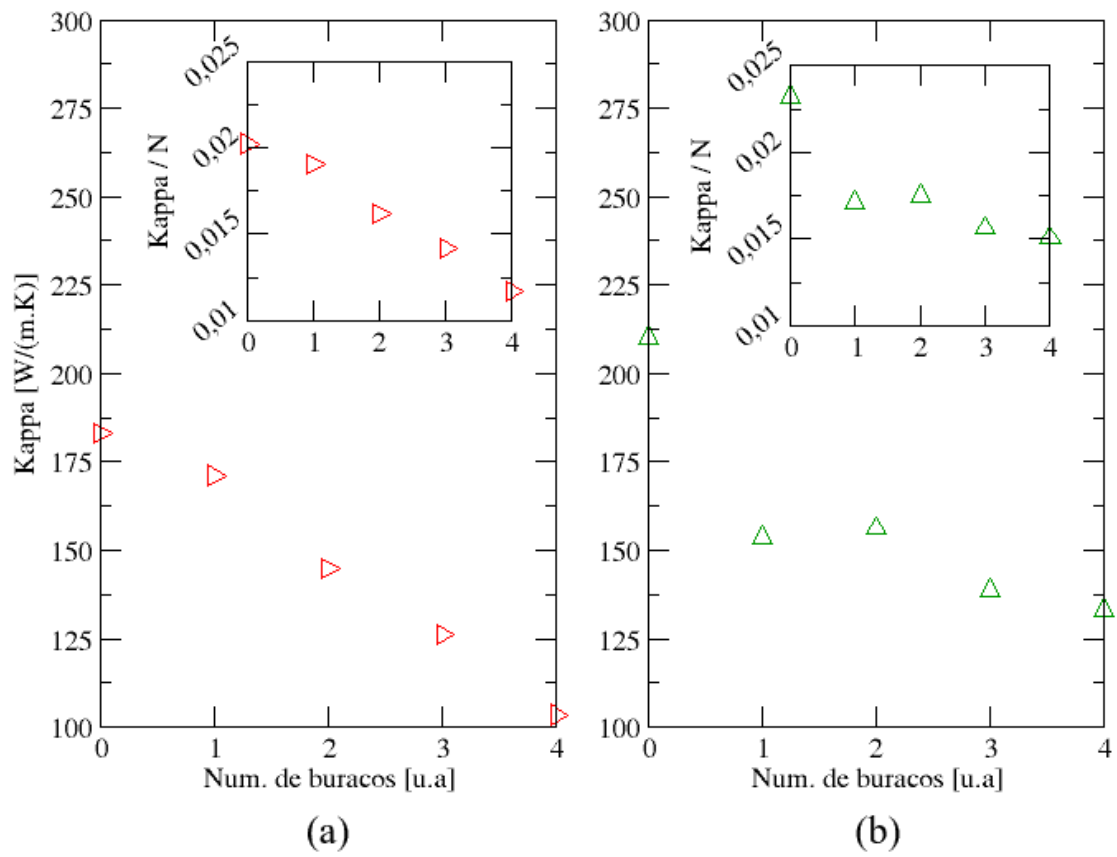


Figura 18. Gráfico que retrata a condutividade térmica, nas direções “x” em (a) e “y” em (b), da disposição vertical de buracos representado pela figura 8. Tais materiais são citados na tabela 1, [0-1; 1-2; 2-6; 3-7; 4-8], sendo [abscissa, nº da estrutura].

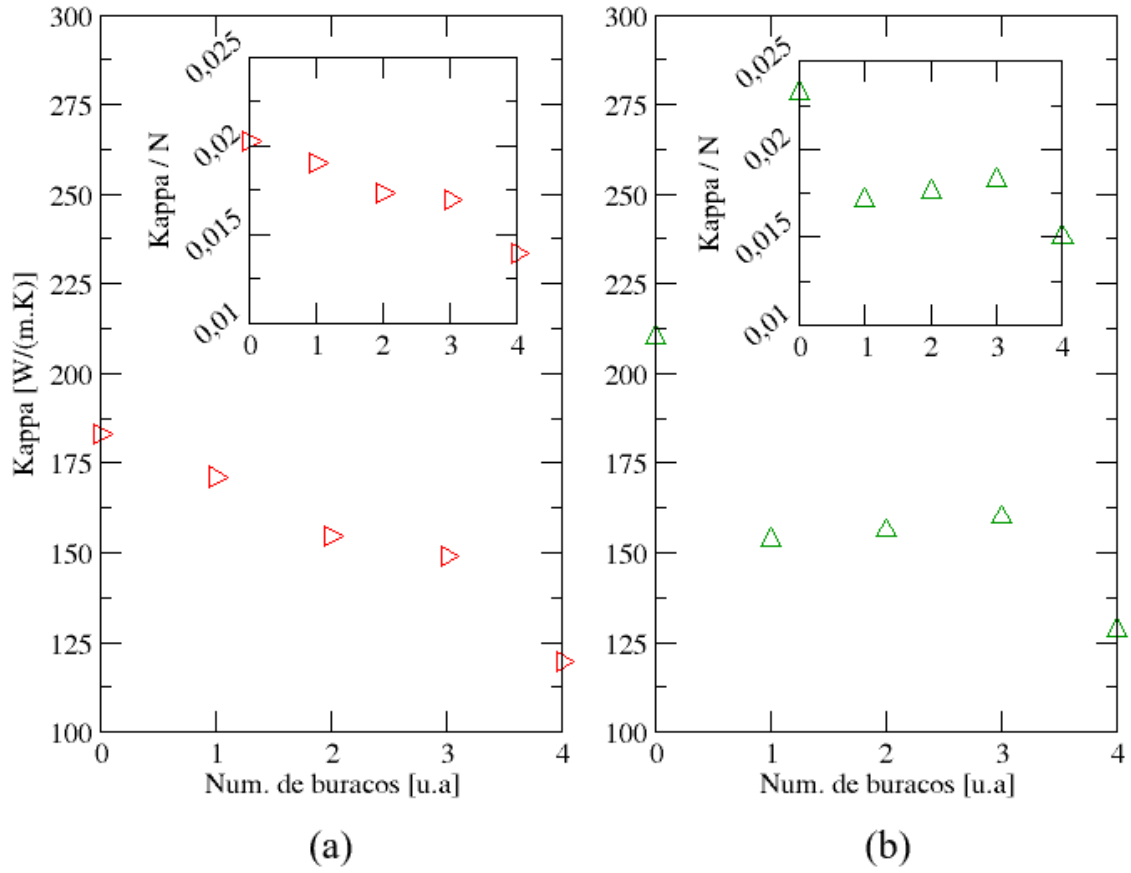


Figura 19. Gráfico que retrata a condutividade térmica, nas direções “x” em (a) e “y” em (b), variando-se o diâmetro do buraco, representado pela figura 9. Tais materiais são citados na tabela 1, [0-1; 1-2; 2-9; 3-10; 4-11], sendo [abscissa, nº da estrutura].

4.3 Discussões dos resultados

Comparamos a condutividade térmica (CT) das estruturas com disposições semelhantes, representadas pelas figuras 1, 3, 4, 5, 7, 8 e 9, e verificamos que diminui quando o número de buracos é aumentado. Proporcionalmente, com isso, o espalhamento de vibrações ocorre mais vezes, devido à amplificação de reflexões nas bordas, ou seja, quanto mais bordas no interior dos materiais, mais reflexões dificultam a propagação do calor no interior da estrutura.

Detectamos que, independente das diferenças entre os números de átomos (N) de cada estrutura modificada, o perfil dos gráficos do coeficiente de condução térmica divididos por

N , não muda. Tal fato nos garante que, mesmo com a diminuição de N ao inserir cada vez mais fendas, N acaba não interferindo na comparação geométrica das disposições. Portanto, a modificação da geometria interna dos materiais estudados influencia o valor medido para CT. Tal redução foi averiguada em todas as comparações, entre os materiais tratados, tanto do coeficiente médio, como nas direções horizontais (x) e verticais (y).

No caso da comparação de afastamento de duas colunas de fendas, representada pela figura 5, N foi mantido constante, e mesmo assim houve uma leve redução da CT média (figura 14). Se olharmos para os resultados das direções “x” e “y” (figura 15), verificamos que apenas em “y” o coeficiente diminui conforme o distanciamento das colunas. O afastamento ocorre na direção “x”, logo, é observado apenas na direção “y”. Tal efeito comprova a influência da geometria interna na CT da estrutura, mesmo com N constante, variou-se a disposição das deformações, e o coeficiente reduziu de valor. O calor se propaga diferente na visão (IV) nos materiais, comparado a (I), (II) e (III).

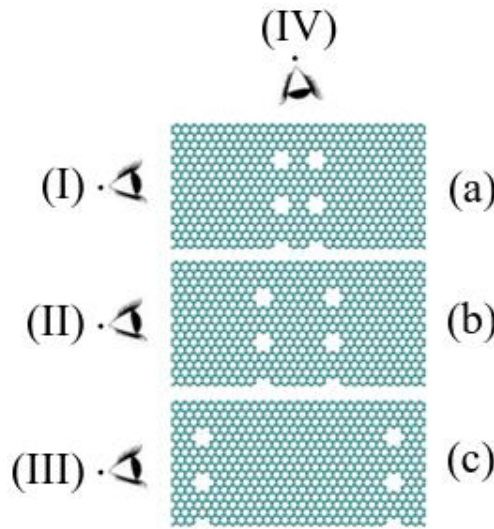


Figura 20. Comparação da visão em diferentes direções, horizontal (I, II e III) e vertical (IV) nos materiais (a), (b) e (c), representados pela figura 5.

Outro resultado importante, que nos levou a essa conclusão, está relacionado às estruturas, cujo número de colunas de buracos, foi variado de forma alinhada e alternada. As disposições alinhadas possuem colunas de nove buracos, já as alternadas variam entre oito e nove buracos, ou seja,

$$N_{alinhadas} < N_{alternadas} \quad , \quad (4.1)$$

porém,

$$\langle \kappa \rangle_{\text{alinhadas}} > \langle \kappa \rangle_{\text{alternadas}} \quad . \quad (4.2)$$

No material de disposição alternada, assim como o retratado pela figura 21, o calor se propaga diferente na visão (I) em (a) comparado a (III) em (b). Já em (II) em (a), se propaga quase da mesma forma que (IV) em (b).

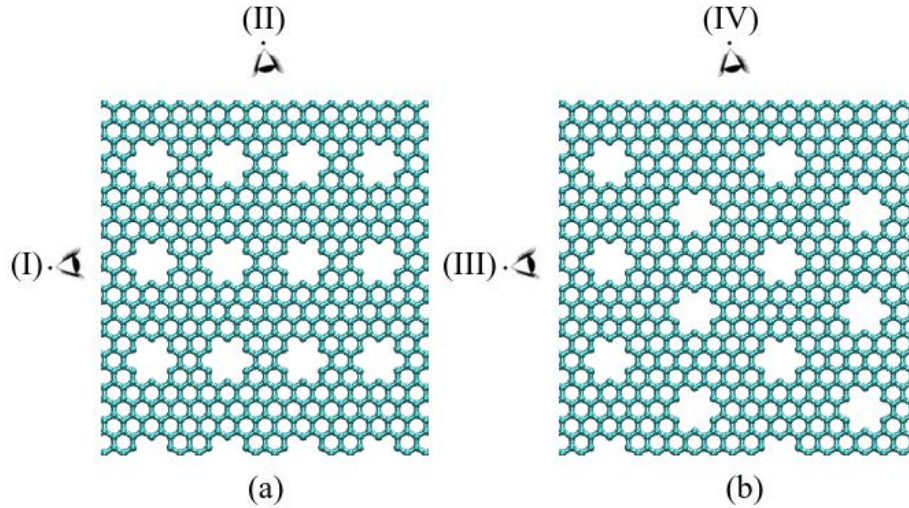


Figura 21. Comparação da visão em diferentes direções, horizontal (I e III) e vertical (II e IV) nos materiais (a) e (b), representados pelas figuras 3 e 4.

Através da análise acerca da influência da mudança da geometria interna na CT dos materiais estudados, podemos concluir que sim, a modificação, no caso, buracos interveem no coeficiente de condução térmica.

Estudos, vinculados ao coeficiente de CT, e com alterações da geometria interna de materiais, devem se estender cada vez mais. Tais pesquisas, junto à nanotecnologia, colaboram com a minimização da dissipação térmica em dispositivos eletrônicos. O aprimoramento destes dispositivos, em relação à condutividade térmica, muda o cenário da informática, tornando sistemas eletrônicos mais eficazes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Akturk and N. Goldsman. Single-walled zig-zag carbon nanotube steady-state transport characteristics. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 5(6):1138-1144, 2008.
- [2] A. M. J. Chaves and J. Del Nero. Toroidal carbon nanotube as molecular motor. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 4(1):107-110, 2007.
- [3] W. Z. Liang, J. Sun, and J. L. Yang. Electronic structures and optical properties of fullerene and organic molecule nanotube peapods. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 3(5):843-851, 2006. International Workshop on Theoretical and Computational Chemistry of Complex Systems JAN 03-07, 2005 Hong Kong, PEOPLES R CHINA.
- [4] A. C. T. et al van Duin. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(41):9396-9409, 2001.
- [5] T. T. et al Jarvi. *European Physical Journal B*, 66(1):75-79, 2008.
- [6] J. G. O. et al Ojwang. *Journal of Chemical Physics*, 132(8), 2010.
- [7] P. et al Valentini. *Journal of Chemical Physics*, 133(8), 2010. Valentini, Paolo Schwartzentruber, Thomas E. Cozmuta, Ioana.
- [8] W. A. et al Goddard. *Catalysis Today*, 157(1-4):71-76, 2010. Goddard, William A., III Mueller, Jonathan E. Chenoweth, Kimberly van Duin, Adri C. T.
- [9] K. D. et al Nielson. *Journal of Physical Chemistry A*, 109(3):493-499, 2005.
- [10] S. Plimpton. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1-19, 1995.
- [11] WALKER, Ebonee Alexis. Influence of Phonon Modes on the Thermal Conductivity of Single-Wall, Double-Wall, and Functionalized Carbon Nanotubes. 2012. 90 f. Tese (Doutorado) - Curso de Interdisciplinary Materials Science, Vanderbilt University, Nashville, Te, 2012.
- [12] L Verlet. Verlet algorithm. *Physics Review Letters*, 159(98), October 1967.
- [13] R. P. Feynman and Leighton R. B. Description of leap-frog algorithm. *The Feynman Lectures on Physics*, 1(9), September 1963.
- [14] MCQUARRIE, Donald A. *Statistical Mechanics*. Indiana, US: Harper & Row, 1973. 641 p.

- [15] MOREIRA, Rodrigo Felipe Cruz. Potenciais Reativos e Simulação de Sistemas Nanoscópicos. 2015. 61 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro, SP, 2015.
- [16] S. Nose. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular-dynamics methods . The Journal of Chemical Physics, 1(81):511–519, 1984.
- [17] Hoover, William G. (Mar 1985). Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. Phys. Rev. A. American Physical Society. 31 (3): 1695–1697.
- [18] MÜLLER-KIRSTEN, H.J.W.. Statistical Mechanics of an Ideal Gas (Maxwell). Basics of Statistical Physics. 2. ed. Kaiserslautern, Germany: World Scientific, 2013. Cap. 2. p. 11-25.
- [19] TERSOFF, J.. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. Physical Review B. New York, US, p. 6991-7000. 15 abr. 1988.
- [20] S. J. Plimpton. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, LAMMPS: <http://lammps.sandia.gov/> acesso em 22/09/2016. Journal of Computational Physics, 1(117):1–19, 1984.
- [21] M. S. Green, Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids, J. Chem. Phys 22 (1954), pp. 398–413.
- [22] R. Kubo, Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems, J. Phys. Soc. Jpn. 12 (1957), pp. 570–586.
- [23] ARFKEN, George B.; WEBER, Hans J.; HARRIS, Frank E.. Mathematical Methods for Physicists: A comprehensive guide. 7. ed. Massachusetts, Us: Elsevier, 2013. 1205 p.
- [24] J. Fourier, The Analytical Theory of Heat . London: Cambridge, 1878.
- [25] J. Hu, X. Ruan, and Y. P. Chen, “Thermal Conductivity and Thermal Rectification in Graphene Nanoribbons: A Molecular Dynamics Study,” Nano Lett. , vol. 9, no. 7, pp. 2730–2735, 2009.
- [26] WALKER, Ebonee Alexis. Influence of Phonon modes on the Thermal Conductivity of Single-Wall, Double-Wall, and Functionalized Carbon Nanotubes. 2012. 90 f. Tese (Doutorado) - Curso de Interdisciplinary Materials Science, Vanderbilt University, Nashville, Te, 2012.