

Trabalho de Conclusão de Curso.

Curso de Graduação em Física.

Vibrações em sistemas Bidimensionais.

Renato De Oliveira Peixoto.

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos.

Rio Claro (SP)

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro.

RENATO DE OLIVEIRA PEIXOTO.

Vibrações em sistemas bidimensionais.

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 Bacharelado em Física.

Rio Claro - SP

2015

531.32 Peixoto, Renato de Oliveira  
P379v Vibrações em sistemas bidimensionais / Renato de  
Oliveira Peixoto. - Rio Claro, 2016  
45 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -  
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas

Orientador: Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

1. Vibração. 2. Grafeno. 3. Simulações. 4. Potencial  
reativo. 5. Difração. I. Título.

Renato De Oliveira Peixoto.

## VIBRAÇÕES EM SISTEMAS BIDIMENSIONAIS.

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da  
Universidade Estadual Paulista Júlio de  
Mesquita Filho, para obtenção do grau de  
Bacharel ou Licenciado em Física.

Comissão Examinadora.

\_\_\_\_\_ (orientador)

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Rio Claro, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

## **AGRADECIMENTOS.**

À minha família.

Aos meus amigos.

Ao meu orientador e todos os professores do departamento.

Ao CNPq.

## **RESUMO.**

Vibrações e oscilações estão presentes no nosso cotidiano, em estruturas microscópicas até macroscópicas. Motivado por essas características, este trabalho propõe a analisar por meio de simulações de dinâmica molecular clássica, com o auxílio do potencial AIREBO, os efeitos das vibrações e ondas progressivas, em estruturas bidimensionais, em escala nanométrica utilizando grafeno. Inicialmente pretendemos estudar os sentidos de propagação longitudinal e transversal através de perturbações mecânicas e examinar a ocorrência de deformações assim como, se há características de difração em materiais ideais e materiais com defeitos.

Palavra – chaves: Grafeno. Simulações. Vibrações. Potencial reativo, Difração.

## **ABSTRACT.**

Vibrations and oscillations are present in our daily lives, in microscopic structures to macroscopic. Motivated by these characteristics, is proposes to analyze through classical molecular dynamics simulations, with the aid of AIREBO potential, the effects of vibrations and traveling waves in two-dimensional structures at the nanoscale using graphene and its derivatives. Initially we intend to study the directions of longitudinal and transverse propagations through mechanical derangement and examining the occurrence of deformations and, if there are diffraction characteristics in optimum materials and materials with defects.

Keywords: Graphene. Simulations. Vibration. Reactive potential, Diffraction.

## **Sumário.**

Introdução.....	8
Ondas e vibrações.....	10
Dinâmica Molecular.....	19
Simulações.....	23
Conclusões.....	43
Referencias.....	44

## Introdução.

No estudo de dinâmicas atomísticas podemos empregar diversos métodos eficientes, um deles é a dinâmica molecular, que possibilita uma abordagem de uma análise clássica como também um estudo quântico, a partir de simulações computacionais. Possibilitando assim estudos aprofundados sobre as interações moleculares e avanços tecnológicos em nano escala.

O capítulo 1 aborda o estudo das propagações de ondas nos materiais e suas propriedades. A motivação mais importante de propormos analisar as vibrações advém da difração de ondas nas estruturas propostas (estruturas com defeito). O uso da dinâmica molecular nos fornece uma excelente aproximação da dinâmica do sistema. Com o intuito de estudar as propriedades vibracionais de sistemas nanométricos, no presente trabalho optamos por utilizar o método clássico.

Com o avanço da tecnologia, a evolução dos processadores e a capacidade de análise de dados cada vez mais eficientes, possibilita o estudo de diversos sistemas cada vez maiores, podendo chegar na ordem de  $10^6$  átomos, necessitando de uma grande variedade de potenciais para aplicar de acordo com o problema abordado por meio das integrações numéricas. O método de integração numérica utilizado neste trabalho, é o método de Verlet. No capítulo 2 discutimos a dinâmica molecular utilizada, as ferramentas usadas na realização do estudo, os softwares e métodos de análise de dados.

Para este trabalho utilizamos o potencial AIREBO[1] (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) e ReaxFF (Reactive Force Field)[2] em algumas situações. O potencial AIREBO foi desenvolvido por Stuart, Tutein e Herrisson para tratar de ligações covalentes em sistemas de carbono e hidrocarbonetos em geral[1], sendo desenvolvido a partir do potencial REBO (Reactive Empirical Bond Order Potential), proposto por Brenner[3]. O AIREBO permite a ligação e quebra de ligações covalentes, interações de longo alcance e considerações do ângulo diedral, onde as partículas individuais não são forçadas a permanecerem ligadas com vizinhos específicos, assim sendo considerado como um potencial reativo. O potencial ReaxFF foi desenvolvido por Duin, Goddard III e colaboradores[2] sendo um potencial empírico dependente da ordem de ligação,

permitindo a criação e quebra de ligações químicas. As implementações neste trabalho são as disponíveis no software LAMMPS (Large-scale atomic molecular massively parallel simulator)[4] um software onde existe diversos potenciais a serem empregados dependendo do sistema abordado.

Foram estudados sistemas nanométricos para este trabalho, um ótimo exemplo de nanosistema é o grafeno, umas das formas cristalinas do carbono, assim como o diamante e grafite, formado por uma única camada de carbono, com espessura de um átomo, fortemente ligados entre si em uma rede hexagonal bidimensional, podendo servir como base para a obtenção de inúmeros materiais como, nanotubos de carbono, nanofitas e buckyballs, além de possuir propriedades eletrônicas e mecânicas de interesse tecnológico. A geometria hexagonal é possível quando há hibridização  $sp^2$  entre um orbital s e dois orbitais p de cada átomo da rede de carbono. Em 2004 o grafeno foi isolado sobre um substrato pela primeira vez, na Universidade de Manchester, por Geim e colaboradores[5]. A aplicabilidade tecnológica do grafeno é limitada pois possui características de semicondutor com gap nulo, contudo deformações em sua estrutura podem transformá-lo em semicondutor com gap nulo, sua característica pode ser um semicondutor ou um condutor. No caso das nanofitas, a largura e a quiralidade (zigzag ou armchair) caracterizam suas propriedades elétricas.

Neste trabalho estudamos materiais estruturalmente relacionados ao grafeno como as nanofitas e os nanotubos. Estudamos o comportamento das vibrações e propagação de onda em cada tipo de sistemas através da dinâmica molecular clássica, utilizando o potencial AIREBO e ReaxFF. No capítulo 3 é descrito como foi realizado o trabalho, os resultados e os métodos utilizados.

## Ondas e vibrações.

Vibrações são movimentos alternados em torno de um ponto de equilíbrio e assim como ondas, são classificadas como movimentos oscilatórios periódicos no tempo, que se propagam de um ponto a outro em um meio material ou vácuo, com velocidade definida[6]. De modo geral ondas são caracterizadas por não haver transporte direto de matéria entre dois pontos quaisquer, somente informação.

Quando atiramos uma pedra em um lago notaremos uma agitação na superfície da água, que irá se espalhar em direção a margem do lago, essa agitação que se forma é uma onda simples, com uma elevação máxima de água na frente de onda formada. A onda está transportando energia e momento, e não necessariamente transportando matéria conforme se desloca, se houver uma folha boiando na superfície da água, ela sentirá a onda percorrendo-a e permanecerá no mesmo local de início após a onda ter passado[6].

Há dois tipos de ondas, diferenciadas por seu modo de propagação, longitudinais e transversais. Nas ondas transversais a vibração se caracteriza por ser na perpendicular em relação a direção de propagação. Considere uma corda com uma das extremidades fixas, figura 1, ao causar um pulso na corda agitando-a de cima pra baixo, vemos que o pulso caminha com uma certa amplitude perpendicularmente para a direita à direção de vibração. Se considerarmos um ponto P da corda, vemos que ele sofre um deslocamento na vertical e retorna a sua posição de equilíbrio após o pulso passar pelo ponto.

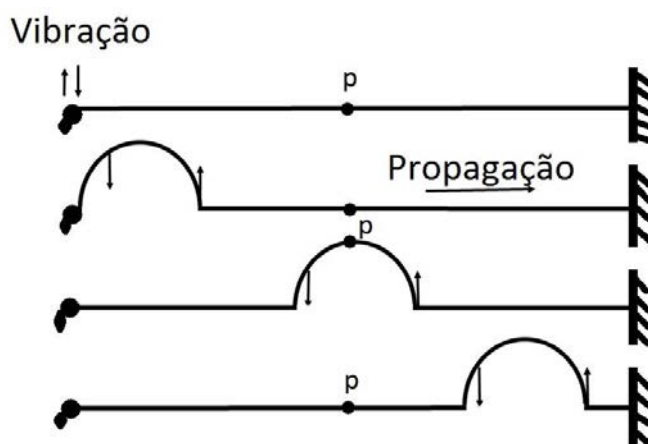


Figura 1- Pulso em uma corda com extremidade fixa. Onda transversal, indicando o sentido de propagação para a direita com a vibração ocorrendo verticalmente. O ponto p permanece no mesmo ponto na horizontal após a passagem da onda, sofrendo apenas um deslocamento na vertical.

As ondas longitudinais descrevem seu movimento no mesmo sentido da agitação inicial. Temos uma mola em repouso na figura 2, ao comprimir a mola um pouco a perturbação se movimentará no mesmo sentido que comprimimos a mola, gerando zonas de compressão e rarefação. Se acompanharmos uma espira notaremos que ela se move para a direita e para a esquerda e retorna a sua posição de equilíbrio[6].

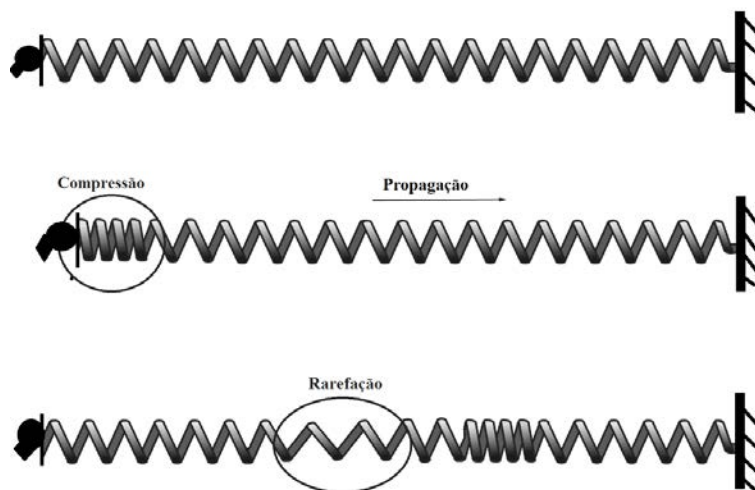


Figura 2 – Pulso em uma mola, onda longitudinal. Ao comprimir a mola, o pulso se desloca no mesmo sentido da compressão. As áreas de compressão e rarefação estão circunscritas.

Para descrever matematicamente uma onda, ou uma propagação de uma onda, considere a equação 1.1,

$$\xi=f(x), \quad (1.1)$$

onde  $\xi$  é uma função da posição, agora se trocamos o argumento da função de  $x$  por  $x-b$ , teremos,

$$\xi=f(x-b), \quad (1.2)$$

a equação 1.2 representa uma função deslocada de uma quantidade  $b$  para a sua direita, o mesmo ocorre se somarmos uma quantidade  $+b$ , a função sofre um deslocamento de uma quantidade  $b$  para a esquerda. Trocando  $b$  por  $vt$  sendo  $v$  a velocidade de fase,  $t$  o tempo, teremos uma propagação de movimento no tempo “uma função caminhante”. Logo considerando os sentidos de propagação das

ondas, os sinais de + e de -, a equação 1.3 é adequada para descrever uma função de propagação.

$$\xi(x,t)=f(x\pm vt). \quad (1.3)$$

A quantidade  $\xi(x,t)$  pode representar diversas grandezas físicas, como a deformação em um sólido, um campo elétrico ou magnético, etc[7]. Um caso interessante é quando  $\xi(x,t)$  é uma função senoidal ou cossenoidal, onde a perturbação num dado ponto  $x$  qualquer corresponde a uma oscilação harmônica simples, onde são conhecidas como ondas harmônicas[6][7].

$$\xi(x,t)=\xi_0 \sin k(x-vt). \quad (1.4)$$

A quantidade  $k$  é número de onda, para mostrar podemos substituir  $x$  por  $x + \frac{2\pi}{k}$  e teremos a equação 1.4 novamente, logo podemos concluir que  $k$  representa quantos comprimentos de onda  $\lambda$  cabem em uma distância de  $2\pi$ ,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (1.5)$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}. \quad (1.6)$$

Da equação 1.4, podemos definir a frequência angular  $\omega$ ,

$$\omega=kv=\frac{2\pi v}{\lambda}=\frac{2\pi}{T}, \quad (1.7)$$

em função do período  $T$  ou da frequência  $\nu$ , no qual segue a relação de que a frequência é o inverso do período.

Agora, se fizermos a razão entre a frequência angular e o número de onda, encontraremos a velocidade de fase, no qual podemos considerar a velocidade da onda se deslocando[6],

$$v=\frac{\omega}{k}. \quad (1.8)$$

Entretanto, a equação 1.8 nem sempre pode ser considerada como a velocidade real da onda que observamos. Ondas contínuas não são muito adequadas para a transmissão de sinais, pois são ondas simples podendo ter apenas um comprimento de onda e apenas uma frequência, o ideal para a transmissão de

sinais é um pulso de onda[7]. Esse pulso não possui uma amplitude constante ao longo de sua envoltória, e não é harmônico, por isso devemos fazer uma Análise de Fourier (AF)<sup>1</sup> do pulso. Ao fazer a análise, verificaremos que o pulso é formado por diversas frequências e comprimentos de onda. Para o caso em que não há dispersão, a velocidade independe da frequência e a equação 1.8 é válida, mas se há dispersão cada componente de Fourier tem sua própria velocidade, assim, medindo o pulso estaremos medindo a velocidade de grupo, equação 1.9[7].

$$v_g = v + k \frac{dv}{dk}. \quad (1.9)$$

As funções progressivas ou ondas nem sempre são fáceis de analisar, pois podem ser formadas por superposição de várias ondas, para isso é usado AF. Nos estudos das vibrações, a decomposição da função periódica que descreve a onda, em senos e cossenos é chamada de AF. Sendo uma superposição de onda, ou seja, uma soma de diversas frequências. Ao aplicar AF conseguimos separar cada frequência dominante de cada onda que constitui a superposição de onda, gerando um espectro da forma das ondas que formam a superposição, com linhas discretas de cada frequência[8], figura 3.

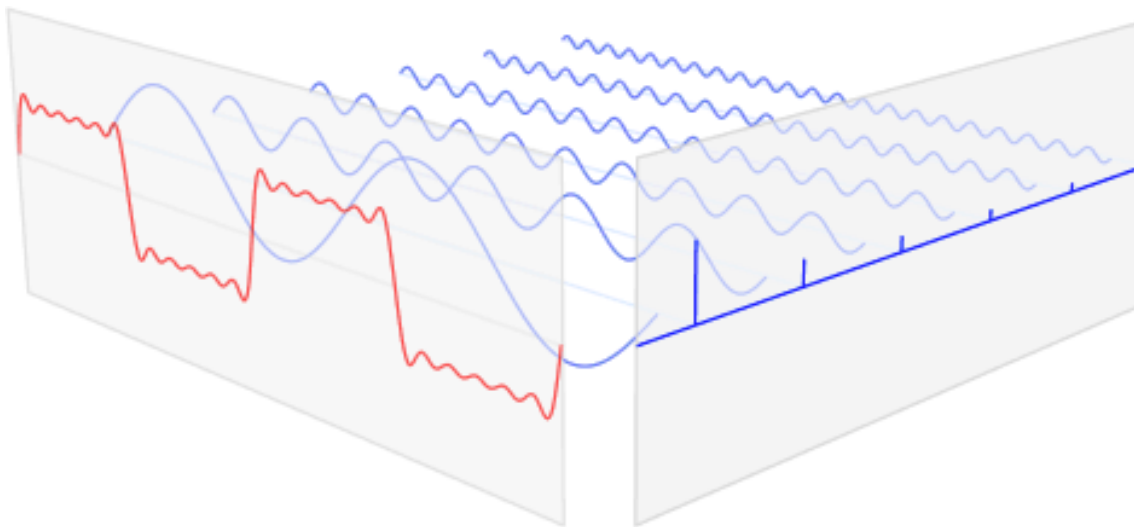


Figura 3 - Análise de Fourier de uma superposição de ondas. As frequências correspondentes a cada onda é vista na lateral a onda correspondente da superposição (onda em vermelho). Figura adaptada - [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Fourier\\_transform\\_time\\_and\\_frequency\\_domains\\_\(small\).gif](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Fourier_transform_time_and_frequency_domains_(small).gif)

<sup>1</sup> Análise de Fourier, em homenagem ao matemático Jean-Baptiste Joseph Fourier. Também conhecida como as transformadas de Fourier ou séries de Fourier.

Para movimentos ondulatórios periódicos ou aperiódicos (considerando de  $-\infty$  a  $+\infty$ )[7], podemos descreve-los como a superposição de movimentos harmônicos simples, figura 3, múltiplos da frequência fundamental, ou, por períodos. Desta maneira é possível construir uma decomposição de Fourier da forma:

$$\begin{aligned} \xi=f(x-vt)= & a_0+a_1 \cos(kx-\omega t)+a_2 \cos 2(kx-\omega t) + \dots + \\ & a_n \cos n(kx-\omega t) + \dots + b_1 \sin(kx-\omega t)+b_2 \sin 2(kx-\omega t) + \dots + \\ & b_n \sin n(kx-\omega t) + \dots \end{aligned} \quad (1.10)$$

Sendo  $\omega$  a frequência fundamental e  $n\omega$  as frequências harmônicas.

Uma combinação linear de seno e cossenos. A frequência dos seno e cossenos, mostrado na lateral direita da figura 3, representado por picos, é encontrada a partir da resolução da equação 1.11, a transformada de Fourier da função desejada.

$$f(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-it\xi} dt. \quad (1.11)$$

A representação de uma função caminhante também pode ser demonstrada na forma diferencial. Podemos representar da seguinte maneira, considere a equação 1.3, tomando como sentido um deslocamento para a direita,

$$\xi(x,t)=f(x-vt), \quad (1.11)$$

a diferenciação em relação ao tempo fornece como primeira derivada, a velocidade, e a segunda, a aceleração do deslocamento vertical de um dado ponto qualquer da função,

$$\frac{d\xi(x,t)}{dt} = \frac{df(x-vt)}{dt}, \quad (1.12)$$

$$\frac{df(x-vt)}{dt} = \frac{df(x-vt)}{d(x-vt)} \frac{d(x-vt)}{dt}, \quad (1.13)$$

$$\frac{d\xi(x,t)}{dt} = \frac{df(x-vt)}{d(x-vt)} (-v), \quad (1.14)$$

Diferenciando a equação 1.11 pela segunda vez,

$$\frac{d^2\xi(x,t)}{dt^2} = v^2 \frac{d^2f(x-vt)}{d(x-vt)^2}, \quad (1.15)$$

Não sabemos a forma da função  $f$ , contudo podemos diferenciar a equação 1.11 em relação a posição. Diferenciando duas vezes em relação a posição,

$$\frac{d^2\xi(x,t)}{dx^2} = \frac{d^2f(x-vt)}{d(x-vt)^2}, \quad (1.16)$$

Comparando a equação 1.16 com a equação 1.15, notamos que podemos substituir a equação 1.16 na equação 1.15 nos levando a equação de onda [6][7]. Válida para qualquer tipo de onda, e tendo como propriedade importante o fato de que suas soluções satisfazem o princípio da superposição, onde uma onda resultante pode ser descrita como a soma de várias ondas menores.

$$\frac{d^2\xi(x,t)}{dt^2} \frac{1}{v^2} = \frac{d^2\xi(x,t)}{dx^2}. \quad (1.17)$$

Um outro fenômeno importante em ondas é a difração. Ocorre quando um grupo de ondas, chamado de trem de ondas, atinge um obstáculo com uma pequena abertura, a porção da frente de onda incidente que não foi obstruída pela abertura se comporta como uma fonte puntiforme, como descreve o princípio de Huygens [6]. No princípio de Huygens, cada ponto da frente de onda comporta-se de maneira puntiforme, formando novas ondas secundárias. Ou seja, em uma superfície de onda, há vários pontos, e cada ponto torna-se uma fonte de ondas secundárias, emitindo ondas secundárias que alcançam a próxima superfície de onda. [6][7].

Para uma abertura de tamanho  $d \ll \lambda$ , a abertura se comporta com uma fonte pontual da emissão de ondas. Se  $d \gg \lambda$  os efeitos de difração não são desatacados. Quando  $d \sim \lambda$  ocorre difração intensa mais perceptível.

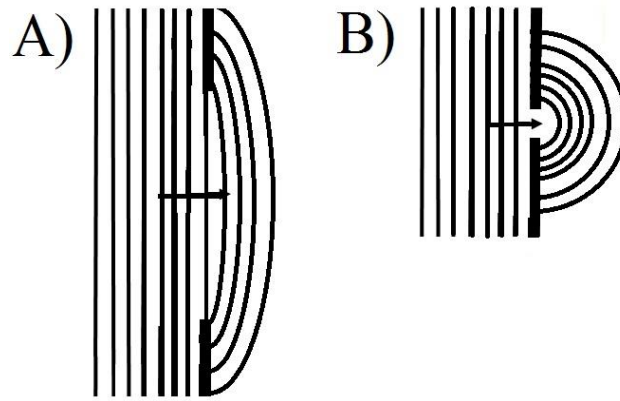


Figura 4 - difração de onda. A) a onda passa pelo anteparo e começa a contorna-lo, pouca difração. B) A frente de onda passa pela abertura menor e apresenta efeito de difração mais intenso que em A).

Por enquanto só discutimos ondas e efeitos de onda a nível macroscópico. Pensando em nível molecular temos um sistema com  $N$  moléculas, podemos tratar como  $N$  osciladores de um sistema vibracional. O sistema pode ser descrito pela mecânica de Lagrange, postulada por Joseph-Louis de Lagrange, que relaciona a somatória das energias cinéticas com a somatória das energias potenciais[9].

$$L(q, \dot{q}, t) = \sum T - \sum V. \quad (1.18)$$

A lagrangeana é definida pela soma da energia cinética menos a soma da energia potencial, com isso a lagrangeana do sistema fica[9],

$$L = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^N M_{jk} \dot{q}_j \dot{q}_k - \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^N A_{jk} q_j q_k, \quad (1.19)$$

com  $A_{jk}$  sendo a matriz hessiana, e  $q$  coordenadas generalizadas. A matriz hessiana é sempre uma matriz quadrada  $n \times n$ , de uma função de várias variáveis  $f(Q) = f(q_1 + q_2 + \dots + q_N)$ , onde a diagonal principal é formada por derivadas segundas e fora da diagonal formado por derivadas mistas. As coordenadas generalizadas são caracterizadas por um conjunto de parâmetros que especificação de maneira unívoca a configuração das posições das partículas que compõem o sistema, fornecendo assim o número de graus de liberdade do sistema[10]. As equações do movimento dão dadas pela equação 1.20.

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{dL}{dq_i} \right) - \frac{dL}{dq_i} = 0. \quad (1.20)$$

Após encontrar as equações de movimento via equação 1.20, podemos supor que o movimento das partículas seja em torno do ponto de equilíbrio, e que oscilam em uma mesma frequência  $\omega$ , com a mesma constante de fase, ou seja, um modo normal de vibração[6]. Com isso as partículas tem a mesma dependência

temporal da forma  $\cos(\omega t + \phi)$ , e cada partícula tem uma amplitude  $A(x)$  característica do modo, logo a  $\xi(x,t)$  é um produto entre uma função dependente da posição e uma função dependente do tempo.

$$\xi(x,t) = A(x) \cos(\omega t + \phi). \quad (1.21)$$

Além disso para casos de mesma frequência e mesma dependência temporal, as ondas são definidas como ondas estacionárias. Ondas estacionárias consistem de uma superposição de duas ondas, em casos de delimitação da propagação da onda. Por exemplo uma corda com uma extremidade fixa, ao agitar a corda o pulso gerado se propaga e reflete na extremidade fixada, gerando um segundo pulso idêntico ao pulso incidente.

Ter uma das extremidades fixas do sistema faz com que uma onda se reflita gerando duas ondas e que possam ser representadas como a equação 1.21.

Aplicando a equação 1.21 na equação 1.17, temos,

$$\frac{d^2 A(x)}{dx^2} + K^2 A(x) = 0, \quad K = \frac{\omega}{v}, \quad (1.22)$$

Que tem como solução geral,

$$A(x) = a \cos(Kx) + b \sin(Kx). \quad (1.23)$$

A equação 1.23 deve satisfazer as condições de contorno do problema, se anular nas extremidades, consideraremos que nosso sistema tenha um tamanho finito  $l$ , como o caso de uma propagação em uma corda ( $N \rightarrow \infty$ ),  $A(0) = A(l) = 0$ .

Para  $A(0) = 0$ ,

$$A(0) = a = 0, \quad (1.24)$$

para  $A(l) = 0$ ,

$$A(l) = b \sin(Kl) = 0, \quad (1.25)$$

com  $b=0$  nos fornece uma solução trivial, logo a equação 1.25 só pode ser satisfeita para valores discretos de número de onda [10].

$$K_n = \frac{n}{l} \pi, \quad n = (1, 2, \dots). \quad (1.26)$$

Por meio da equação 1.7, podemos mostrar as frequências angulares dos modos normais de vibração

$$\omega_n = \frac{n}{l} \pi v, \quad (1.27)$$

se substituirmos as equações 1.27 e 1.26 na equação 1.21, obtemos a expressão dos modos normais de vibração.

$$\xi(x,t) = b_n \sin\left(\frac{n\pi}{l} x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{l} vt + \phi_n\right), \quad (1.28)$$

com o comprimento de onda,

$$\lambda_n = \frac{2l}{n}, \quad n = (1, 2, \dots), \quad (1.29)$$

e frequência,

$$v_n = n \frac{v}{2l}, \quad n = (1, 2, \dots), \quad (1.30)$$

sendo as frequências sempre múltiplas da frequência do modo mais baixo, modo fundamental[6].

## Dinâmica Molecular.

Com base nas leis de Newton, a dinâmica molecular (DM) calcula a evolução temporal de sistemas moleculares. Como uma extensão da mecânica molecular (MM), a DM se baseia na integração numérica das equações de movimento. Esta metodologia tem ampla aplicação na física e em outras áreas, podendo ser abordados de modo clássico ou quântico. A mecânica molecular (MM) aborda as moléculas como um conjunto de átomos sendo descritos de acordo com o modo com que são mantidos. Podendo ser descritos por meio de potenciais harmônicos, elásticos e atômicos como uma aproximação simples.

Com o progresso tecnológico e o avanço dos computadores, a DM tem se mostrado útil para o estudo de pequenos sistemas. A partir das posições dos átomos são calculadas as forças sobre os átomos e obtida a força resultante dada pela segunda lei de Newton. A partir da aceleração é obtida a velocidade e em seguida a posição, integrando-se em um intervalo de tempo pequeno cada uma das etapas, resultando na velocidade e posição da partícula. Este processo é repetido centenas de vezes, sendo recalculada a força resultante a cada repetição. Nessa integração numérica é possível utilizar diversos métodos, como Verlet, Monte Carlo, Beeman e método de leap-frog.

O conjunto de potenciais são chamados de campos de força. É importante que esteja adequado ao sistema, levando em conta contribuições de energia de ligação, deformações angulares e diedros, interação de van der Waals, entre muitos outros termos.

$$V(r) = \sum V_{\text{ligações}} + \sum V_{\text{ângulos}} + \sum V_{\text{diedros}} + \sum V_{\text{interações não-ligantes}} \quad (2.1)$$

O método de integração numérica de Verlet inicia o cálculo a partir da posição da partícula, em um intervalo de tempo suficientemente pequeno para manter a derivada temporal bem comportada numericamente, ou seja, sem grandes flutuações da posição da partícula. Expandido a função posição  $r(t)$  em séries de Taylor até terceira ordem, entre um intervalo de tempo  $t+\Delta t$  para um passo seguinte ao de início, equação 2.2, e em  $t-\Delta t$  para um passo anterior ao de início, equação 2.3, temos,

$$\vec{r}_i(t+\Delta t)=\vec{r}_i(t)+\vec{v}_i(t)dt+\frac{1}{2}\vec{a}_i(t)dt^2+\frac{1}{6}\vec{b}_i(t)dt^3+\dots, \quad (2.2)$$

$$\vec{r}_i(t-\Delta t)=\vec{r}_i(t)-\vec{v}_i(t)dt+\frac{1}{2}\vec{a}_i(t)dt^2-\frac{1}{6}\vec{b}_i(t)dt^3+\dots, \quad (2.3)$$

Somando as duas equações encontramos o algoritmo de Verlet, equação 2.4, que independe da velocidade. A nova posição da partícula é então computada a partir de um tempo  $t$  e um acréscimo  $dt$ ,

$$\vec{r}_i(t+dt)=2\vec{r}_i(t)+\vec{r}_i(t-dt)+\frac{\vec{F}_i(t)}{m}dt^2+O(\Delta t^4), \quad (2.4)$$

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

$$\vec{v}_i(t)=\frac{\vec{r}_i(t+\Delta t)-\vec{r}_i(t-\Delta t)}{2\Delta t}, \quad (2.5)$$

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 DM é baseada na mecânica clássica fornecendo o comportamento temporal das partículas. Para obter algumas informações macroscópicas é necessário recorrer a algumas ferramentas da mecânica estatística, representando o sistema como um ensemble canônico (NVT), onde o sistema é descrito em um banho térmico, com o número de partículas constantes, as paredes diatérmicas do sistema são fixas sendo assim um volume  $V$  constante. Por conta das paredes serem diatérmicas, o sistema pode trocar calor com o banho térmico, tal que sua temperatura é fixa e igual ao do banho térmico.

A temperatura do sistema é controlada indiretamente por meio da implementação de algoritmos conhecidos como termostatos. Termostatos são ferramentas para controlar a temperatura das partículas em uma simulação de DM, assim como barostatos são utilizados para controlar a pressão. De acordo com os parâmetros, a temperatura e a pressão que são fornecidas inicialmente, o termostato e barostato visam a equilibrar o sistema para a temperatura ou pressão exigidas. A temperatura é definida pelo teorema de equipartição de energia, no

qual cada termo quadrático presente na hamiltoniana do sistema contribui com  $\frac{1}{2}k_B T$  para a energia cinética[11]. Os termostatos mais utilizados para calcular a temperatura são Nosé-Hoover, Velocity Rescaling, Andersen, Nose, Langevin e Berendsen.

O termostato de Nosé-Hoover, foi originalmente desenvolvido por S. Nosé[12] e mais tarde implementado por W.G. Hoover[13]. Propondo a derivada do Hamiltoniano com o adicional da temperatura como variável dinâmica[14],

$$H(P, R, p_s, s) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_s^2} + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j}^N U(r) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln(s), \quad (2.7)$$

Em que  $s$  relaciona a interação do sistema com o reservatório térmico e o momento  $p_s$  são adicionadas a hamiltoniana,  $Q$  é uma massa fictícia associada a troca de energia entre o sistema e o reservatório e  $g$  é o número de graus de liberdade do sistema.

Assim como o termostato de Nosé-Hoover, o termostato de Berendsen acopla o sistema a um banho térmico para que possa conseguir manter a temperatura. Berendsen propôs um tempo de relaxação entre a troca de energia do sistema com o banho térmico. A suavização dessa troca de energia seria implementada multiplicando a velocidade das partículas por um fator  $\lambda$ .

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T(t-\frac{\Delta t}{2})} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.8)$$

Contudo para que a DM ocorra é necessário um código de DM. O Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) é um código de DM clássica de ensembles de partículas sólidas, líquidas ou gasosas. Usando uma variedade de potenciais é possível modelar sistemas atômicos, poliméricos, biológicos, metálicos entre outros [4].

Outro software muito utilizado foi o VMD – Visual Molecular Dynamics[15] sendo um dos softwares gráficos que permite a criação de folhas de grafeno, nanofitas e nanotubos de carbono, além da visualização da dinâmica por meio dos arquivos de saída processados pelo LAMMPS. Possibilita também o

tratamento de dados por meio de uma interface de programação em linguagem TCL com o auxílio da linguagem Python.

## Simulações.

Com base na teoria da DM foram realizadas simulações de aplicação de uma onda mecânica em diferentes sistemas baseados em carbono, advindo do grafeno, como, nanofitas de carbono e nanotubos de carbono. A temperatura em todas as simulações para 1K, minimizando a influência da agitação térmica, e pressão constante. Para tentar diminuir as interferências externas com um melhor enfoque nas propriedades vibracionais a respeito das geometrias dos materiais estudados.

Como parte do presente trabalho, calculamos a energia potencial em função da posição de ligação de um anel de benzeno com um carbono, para idealizar a energia necessária de interação conforme a distância de uma ligação na estrutura do grafeno, figura 5.

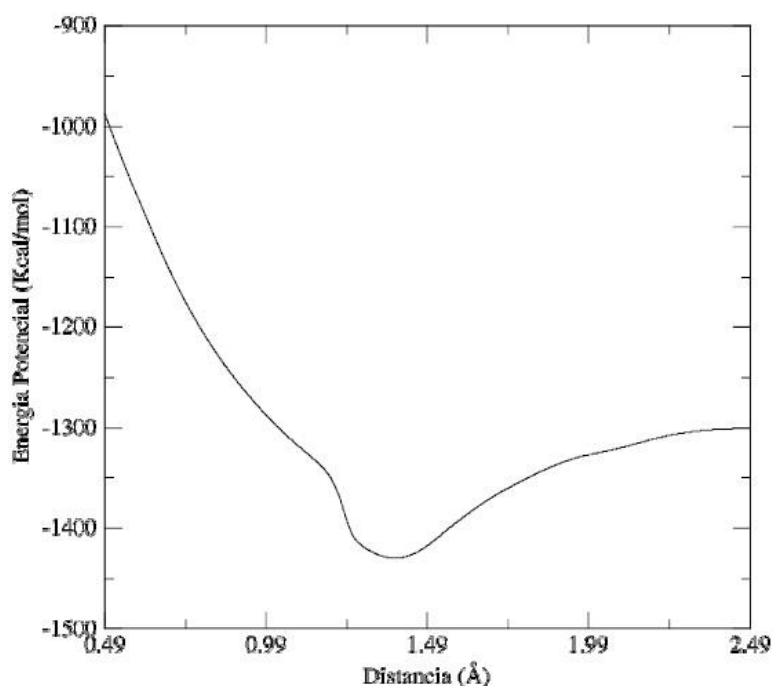
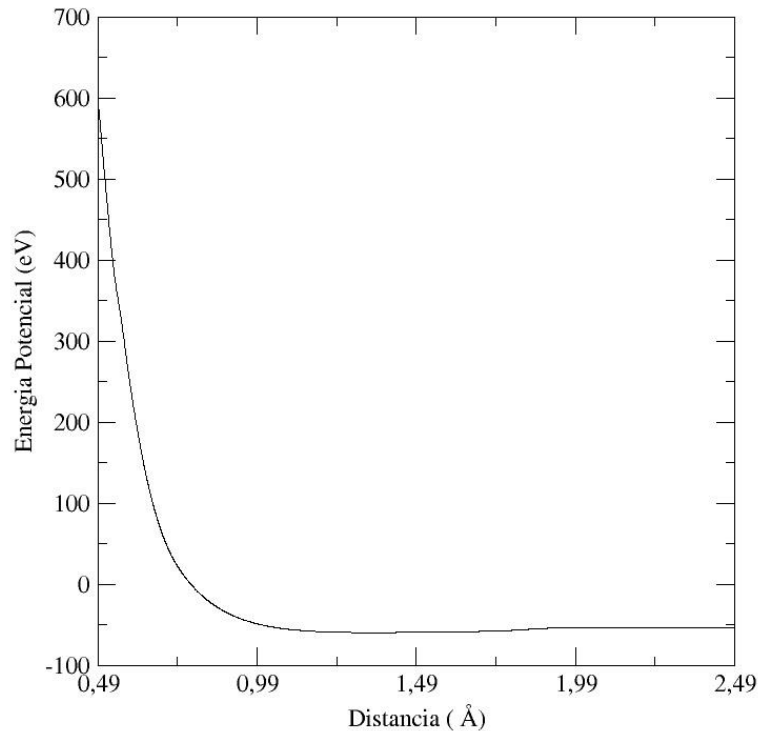


Figura 5 - Energia Potencial vs Distância - Energia potencial entre um anel de benzeno ligado a um carbono, conforme o potencial varia em relação a distância Utilizado o potencial reativo ReaxFF para a simulação.

Foi utilizado neste processo o potencial ReaxFF que é oferecido pelo programa LAMMPS. A partir de 2 (Å) a energia potencial começa a ficar constante. Também podemos calcular o ponto para a energia mínima da molécula, que ocorre para uma distância de 1,12 (Å).



*Figura 6 - Energia Potencial vs Distância - Energia potencial entre um anel de benzeno ligado a um carbono, conforme o potencial varia em relação à distância. Utilizado o potencial relativo AIREBO para a simulação*

Para comparação com os dados da figura 5, a mesma simulação realizada com o potencial Airebo está representada na figura 6. O ponto de mínima energia ocorre para 1,34 (Å).

Para o estudo das ondas nestes materiais separamos as características em três partes, dentre elas ondas transversais, longitudinais e materiais com defeitos para observar a presença de difração.

Nas ondas transversais, pensamos analogamente como uma corda de extremidades fixas, ao gerarmos um pulso é produzido uma onda estacionária. Foi fixado as extremidades dos nanotubos e nanofitas de carbono, e então foi aplicado uma tensão perpendicular a um grupo de átomos selecionados ao centro do material, gerando uma oscilação transversal no material em estudo.

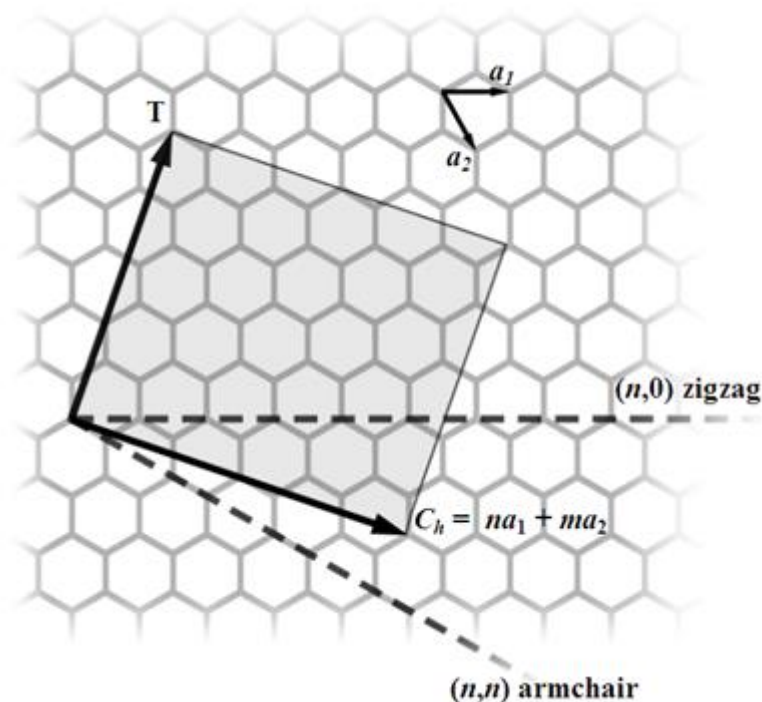
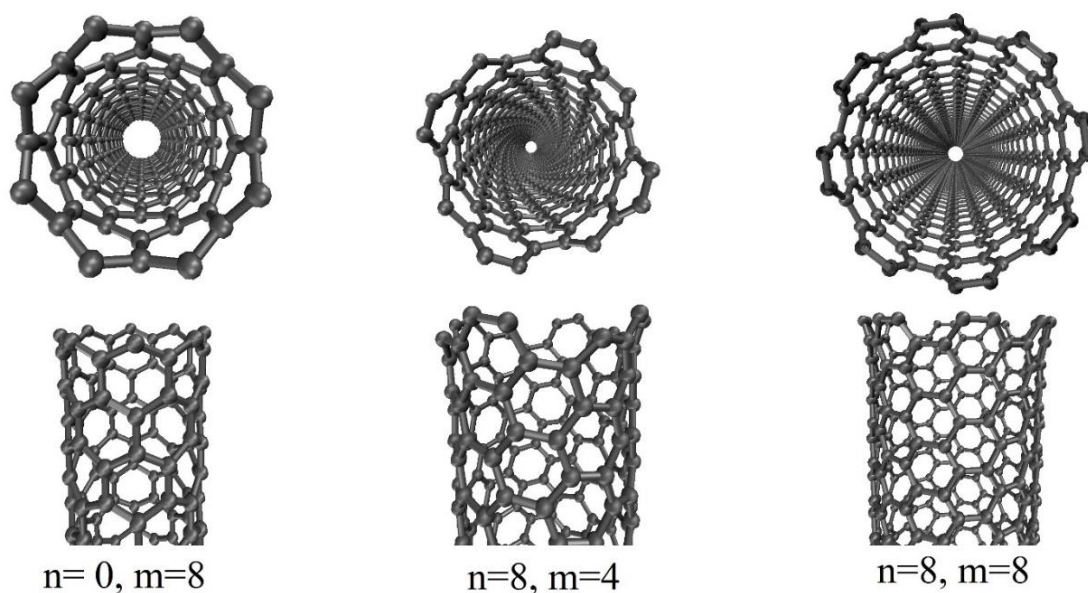


Figura 7 – Ilustração dos vetores de cortes  $n$  e  $m$  na folha de grafeno para obter nanotubos de carbono. Figura adaptada - "CNTnames". Licensed under Public Domain via Wikimedia Commons”  
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNTnames.png>

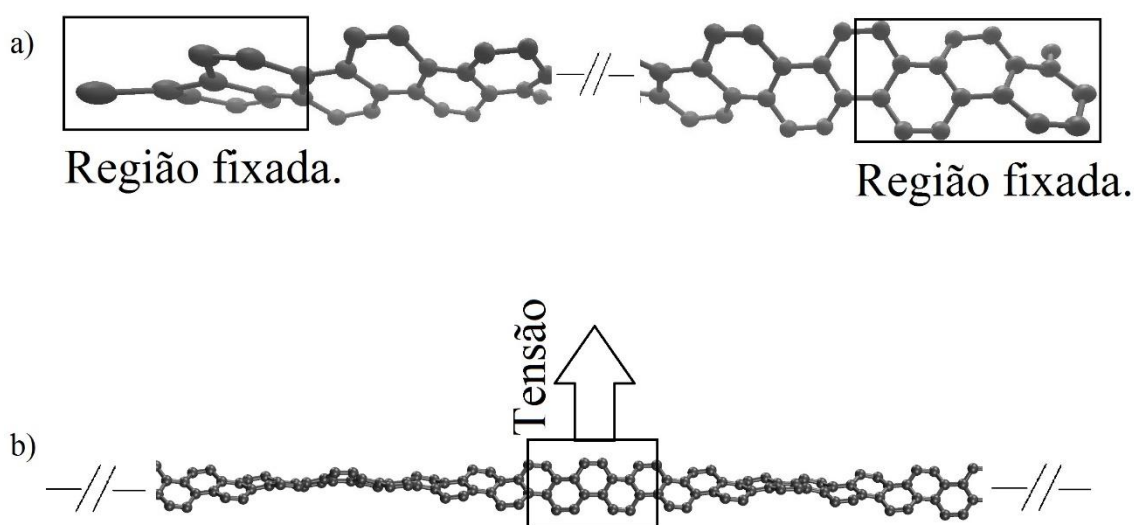
A figura 7 é ilustra os vetores de corte  $m$  e  $n$  para obter os nanotubos de carbono.

A figura 8 denota os nanotubos estudados com suas respectivas quiralidades e geometrias. Onde  $n$  e  $m$  são números inteiros que denotam as unidades dos vetores de corte ao longo da folha de grafeno, então enrolada de forma cilíndrica para formar os nanotubos[16]. Se  $n$  ou  $m$  for zero os nanotubos são chamados de zigzag, se  $n$  é igual a  $m$ , são chamados de armchair e se  $n$  for diferente de  $m$  então são chamados de chiral. A respeito das propriedades[16] [17] [18], quando a diferença entre  $n$  e  $m$  for múltiplo de 3, o nanotubos é semicondutor, e quando  $n$  é igual a  $m$  os nanotubos tem características metálicas.



*Figura 8 – Nanotubos de carbono e suas quiralidade e geometrias utilizados para as simulações via LAMMPS. Quando  $n$  é igual a  $m$ , os nanotubos caracterizam-se como metálicos, quando a diferença entre  $m$  e  $n$  é múltipla de 3, possui propriedades semicondutores.*

As figuras 9, 10, 11, 12 e 13 ilustra parte da estrutura usados na dinâmica molecular deste trabalho. As imagens foram ampliadas de forma a evidenciar melhor as geometrias, por isso é mostrado apenas uma parte para a ilustração. Os quadrados nas bordas dos nanotubos e nanofitas evidencia as partes imóveis durante a dinâmica. O retângulo ao centro dos tubos é a área a qual foi aplicada uma tensão perpendicular ao comprimento.



*Figura 9 - Nanofita de carbono armchair. O eixo da nanofita foi cortado para melhor interpretação, o símbolo -// denota a região omitida do eixo. Os retângulos são as regiões fixadas em a). Em b) foi denotado o segmento central da fita que sofreu uma tensão.*

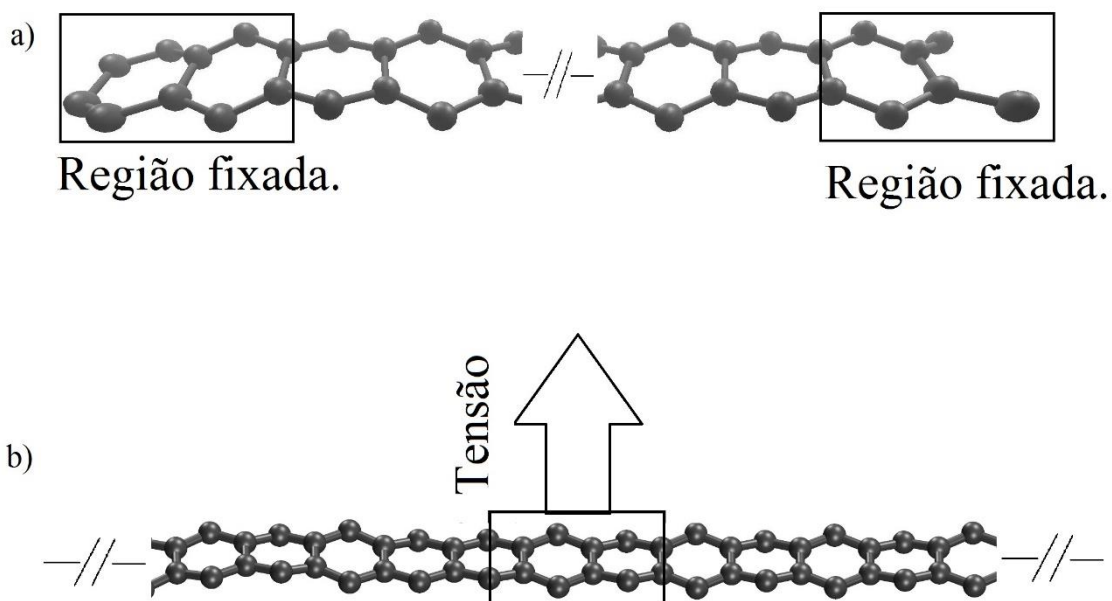


Figura 10 - Nanofita de carbono zigzag. O eixo da nanofita foi cortado para melhor interpretação, o símbolo -// - denota a região omitida do eixo. Os retângulos são as regiões fixadas em a). Em b) foi denotado o segmento central da fita que sofreu uma tensão.

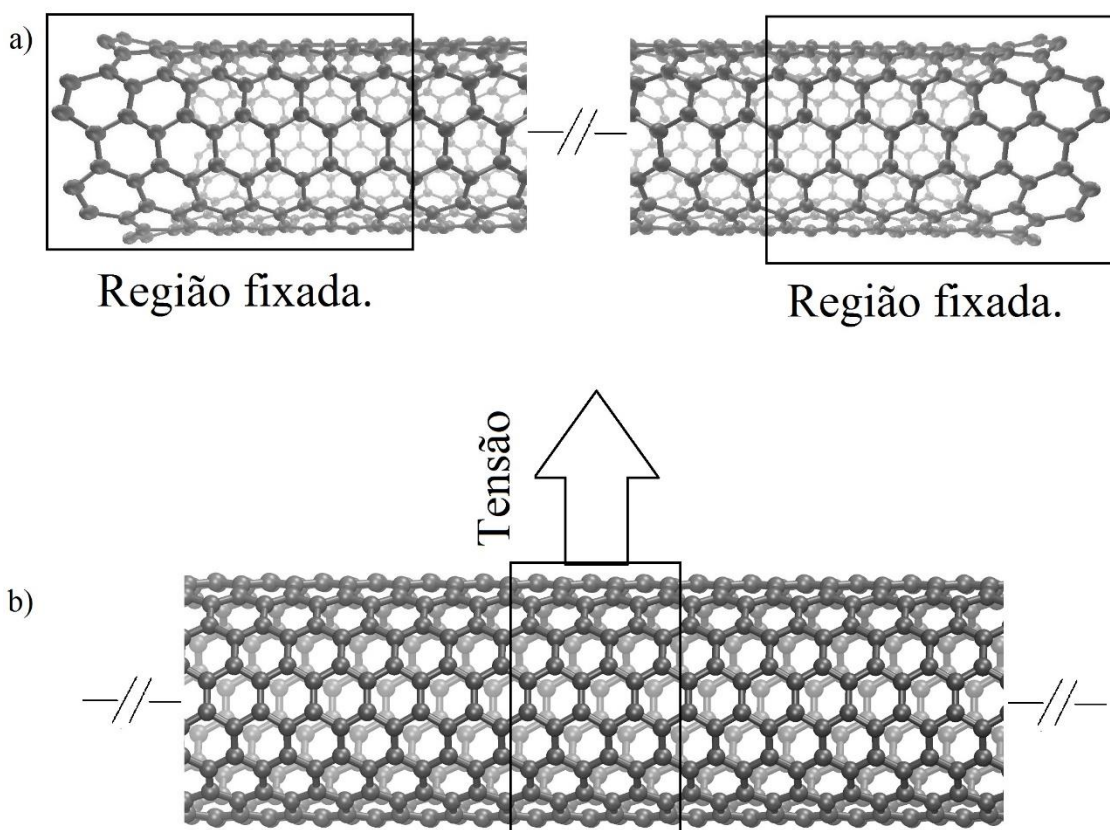


Figura 11 - Nanotubo de carbono armchair. A ilustração por inteira do tubo foi ajustada para melhor exemplificar o sistema das simulações, -// - denota um corte no eixo na figura. Em a) as extremidades estão fixadas representados pelos retângulos. Em b) está ilustrado um segmento do centro dos nanotubos, onde foi aplicado uma tensão no sentido conforme está indicado.

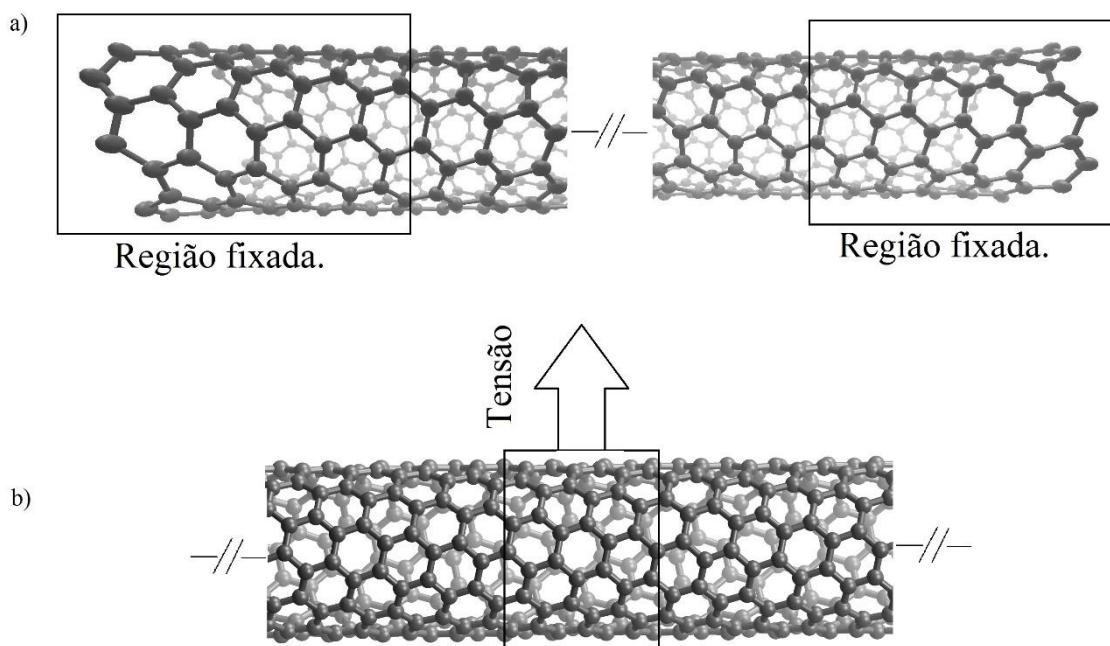


Figura 12 - Nanotubo de carbono chiral. A ilustração por inteira do tubo foi ajustada para melhor exemplificar o sistema das simulações, -//- denota um corte no eixo na figura. Em a) as extremidades estão fixadas representados pelos retângulos. Em b) está ilustrado um segmento do centro dos nanotubos, onde foi aplicado uma tensão no sentido conforme está indicado.

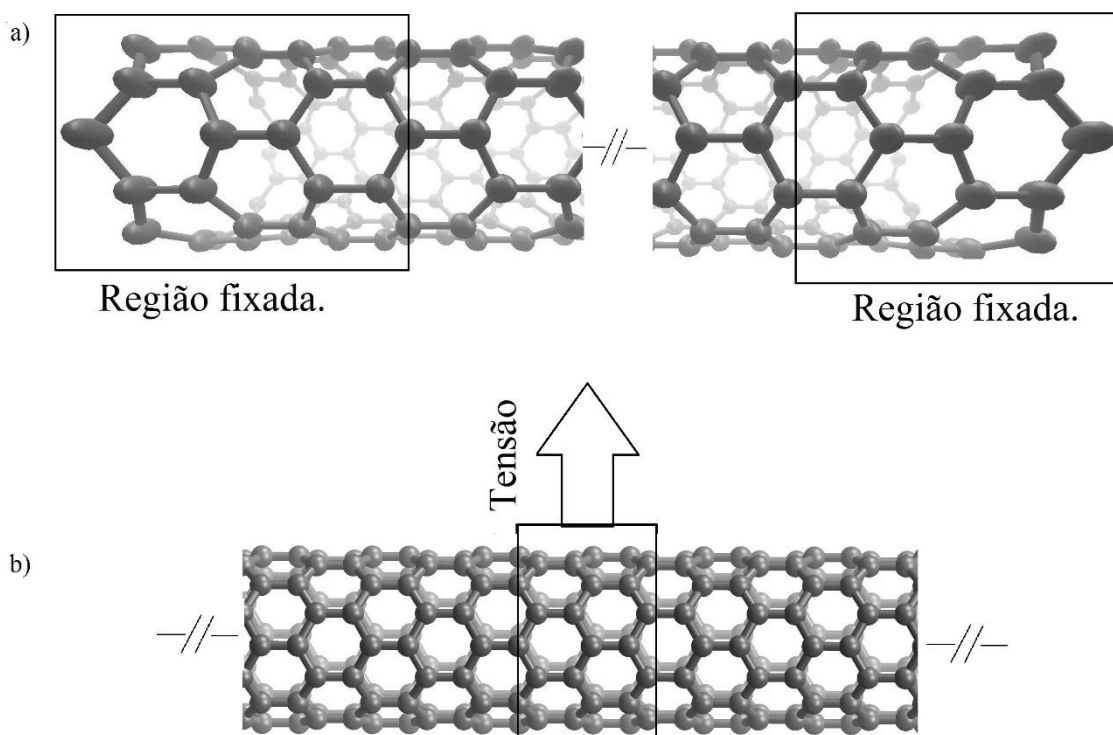


Figura 13 - Nanotubo de carbono zigzag. A ilustração por inteira do tubo foi ajustada para melhor exemplificar o sistema das simulações, -//- denota um corte no eixo na figura. Em a) as extremidades estão fixadas representados pelos retângulos. Em b) está ilustrado um segmento do centro dos nanotubos, onde foi aplicado uma tensão no sentido conforme está indicado.

Para os sistemas de nanotubos e nanofitas, foi selecionado um átomo da estrutura no qual nos permitiu obter os dados de oscilação da estrutura em relação a posição de equilíbrio do átomo. Aplicando a AF é possível encontrar o pico do período, referente a frequência principal da estrutura. Abaixo mostramos a oscilação de um átomo para cada tipo de estrutura e sua respectiva AF com seus períodos predominantes, figuras 14, 15, 16, 17 e 18.

A frequência dominante é obtida a partir do período dominante mostrado no gráfico. A figura 14 denota um período de  $2,324 \times 10^{-11}$  s e uma frequência de 43,02 GHz.

Na figura 15, o período é de  $2,498 \times 10^{-11}$  s e frequência de 40,0 GHz.

Na figura 16, o período é de  $2,498 \times 10^{-11}$  s e frequência de 40,0 GHz.

Na figura 17, o primeiro período do primeiro pico é de  $3,442 \times 10^{-11}$  s, e segundo e terceiro pico respectivamente  $3,843 \times 10^{-11}$  s,  $4,755 \times 10^{-11}$  s, com as frequências correspondentes ao primeiro, segundo e terceiro pico respectivamente, 29,05GHz, 26,02GHz e 21,03GHz.

Na figura 18, o período é de  $3,331 \times 10^{-11}$  s e frequência de 30,0 GHz.

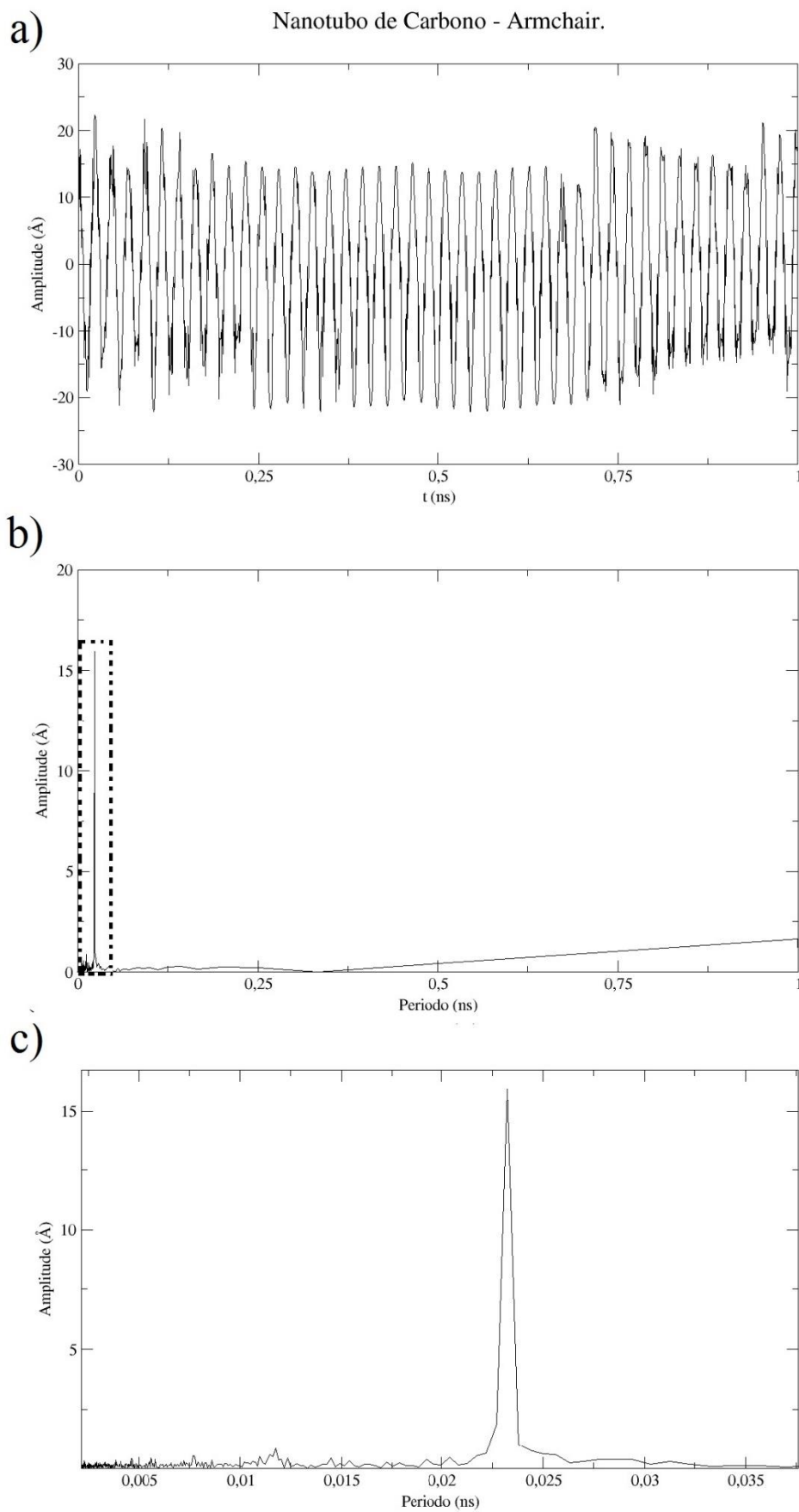


Figura 14 - Nanotubo de carbono (8,8). a) Oscilação da estrutura em relação ao tempo, b) AF do gráfico a), a área marcada pelo retângulo tracejado foi ampliada e é mostrada na figura c).

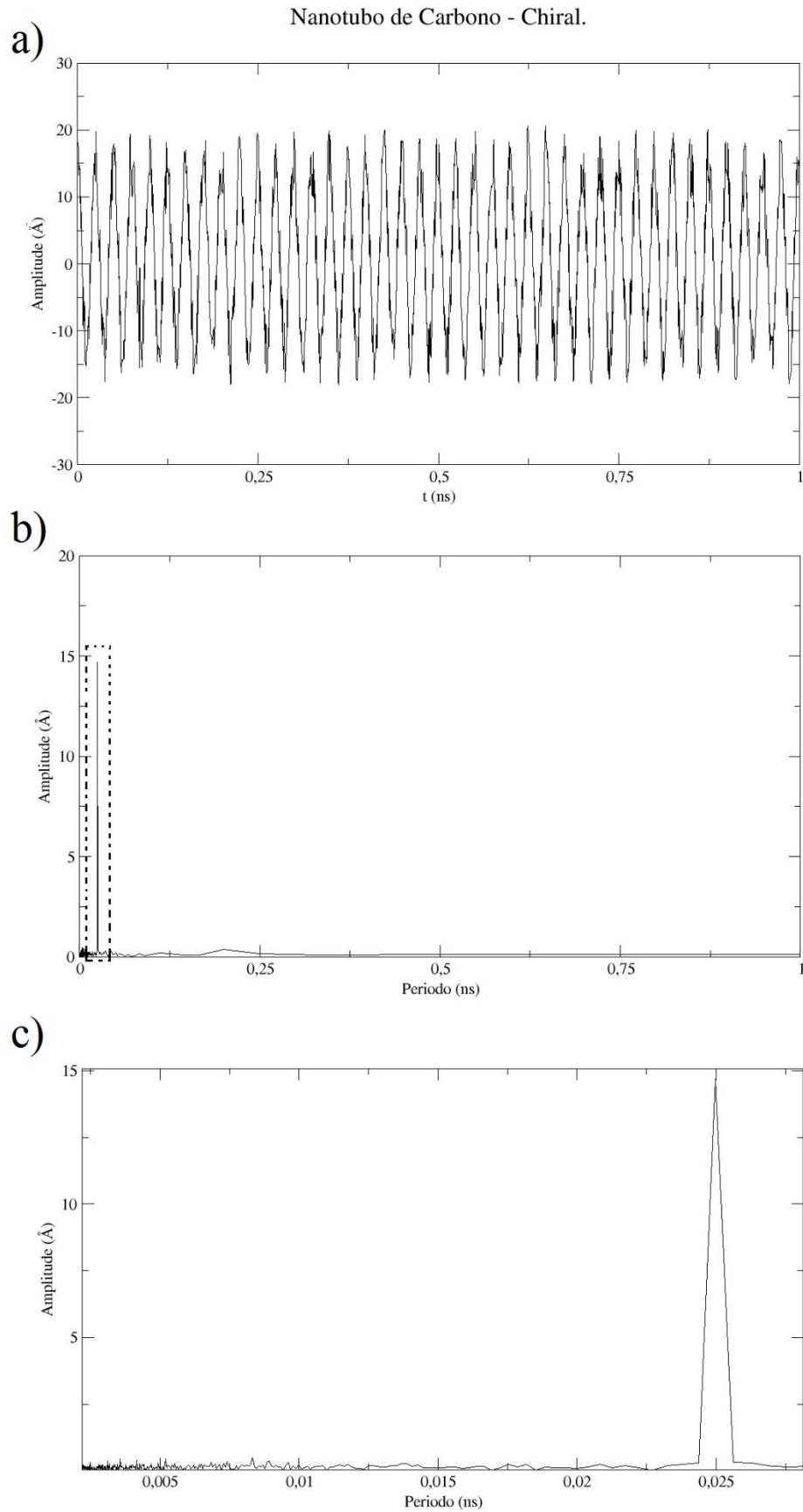


Figura 15 - Nanotubo de carbono (8,4). a) Oscilação da estrutura em relação ao tempo, b) AF do gráfico a), a área marcada pelo retângulo tracejado foi ampliada e é mostrada na figura c).

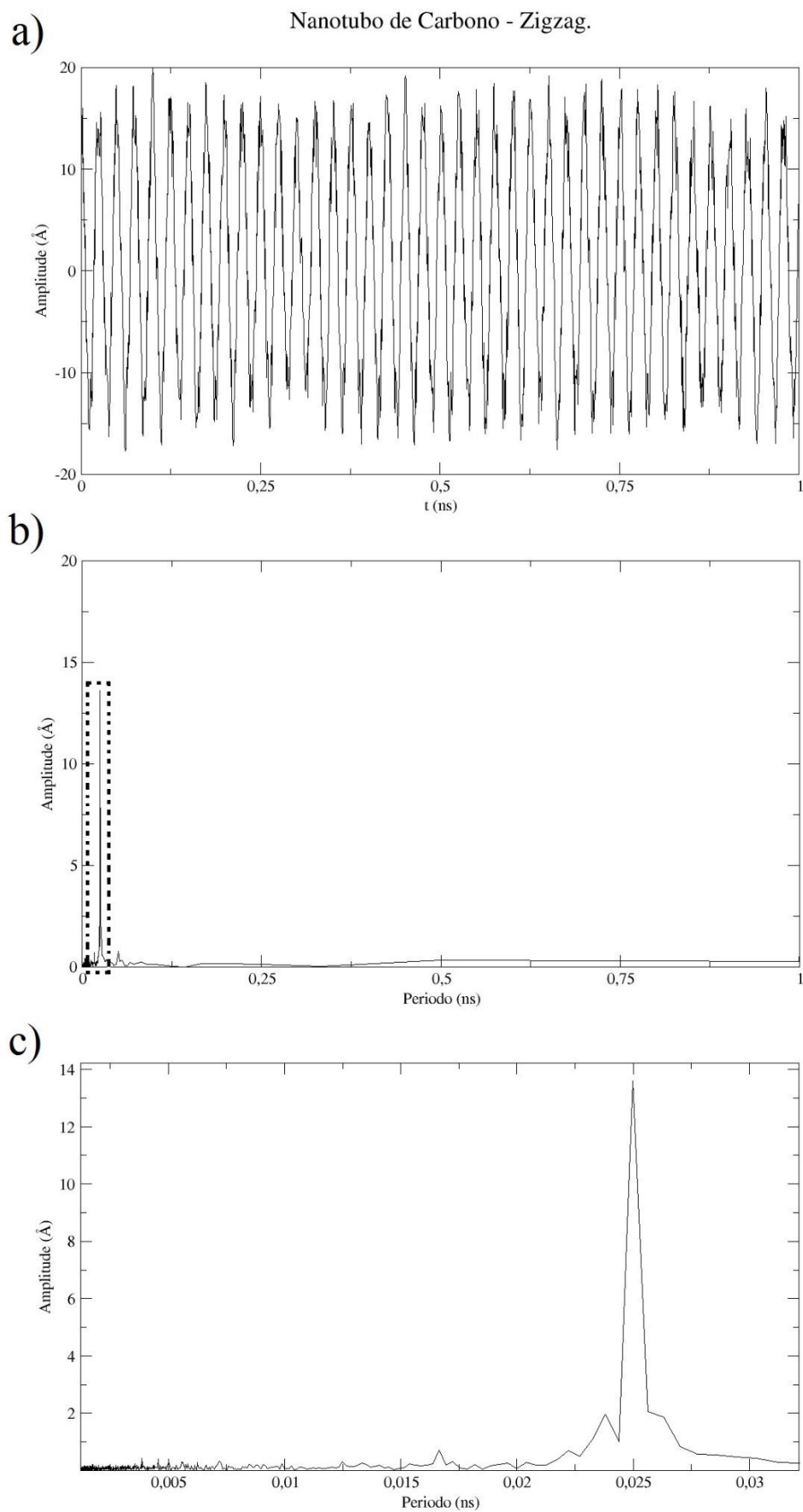


Figura 16 - Nanotubo de carbono (0,8). a) Oscilação da estrutura em relação ao tempo, b) AF do gráfico a), a área marcada pelo retângulo tracejado foi ampliada e é mostrada na figura c).

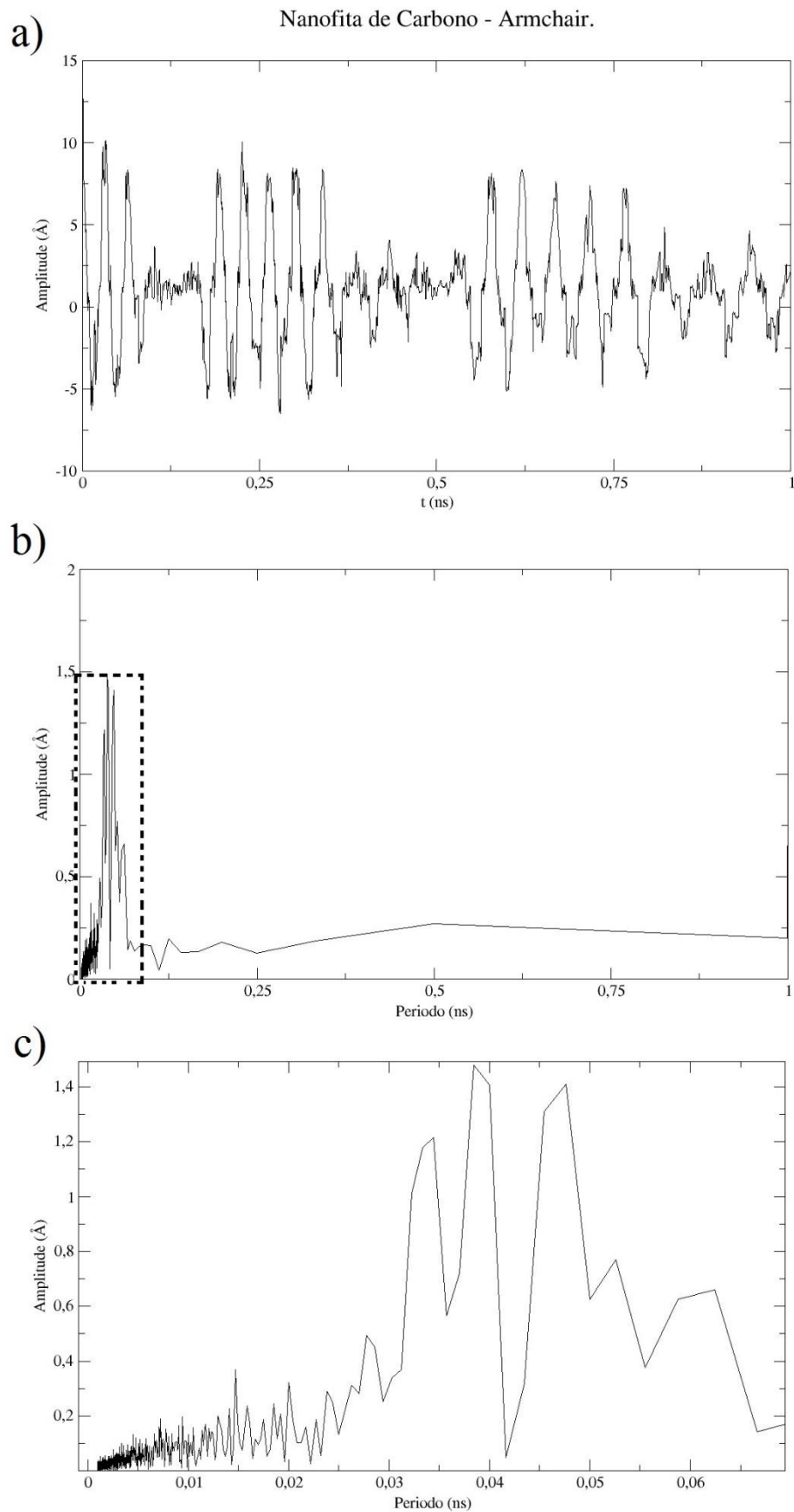


Figura 17 - Nanotubo de carbono (8,8). a) Oscilação da estrutura em relação ao tempo, b) AF do gráfico a), a área marcada pelo retângulo tracejado foi ampliada e é mostrada na figura c).

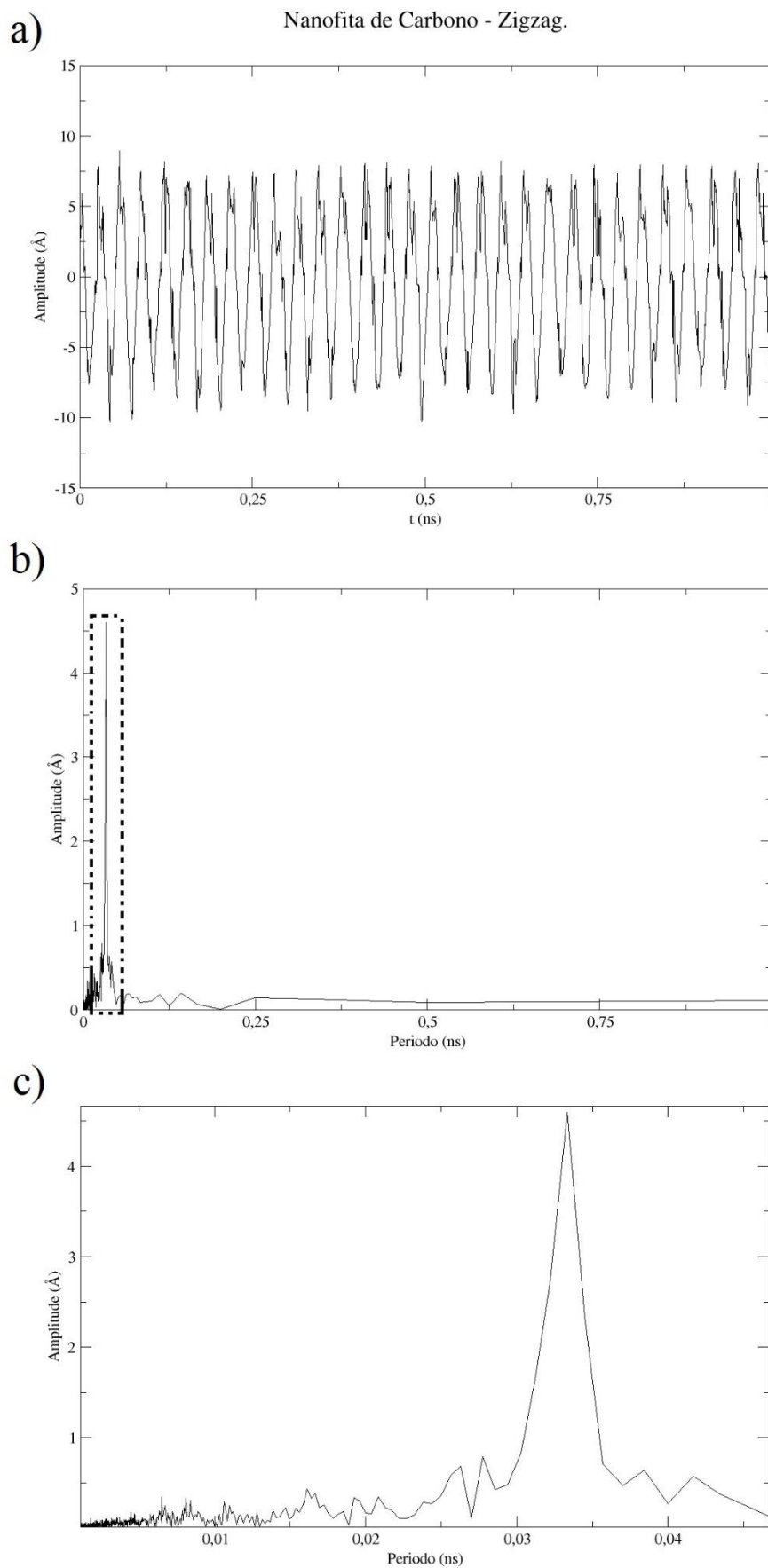


Figura 18 - Nanotubo de carbono (8,8). a) Oscilação da estrutura em relação ao tempo, b) AF do gráfico a), a área marcada pelo retângulo tracejado foi ampliada e é mostrada na figura c).

Para as ondas longitudinais, consideramos a analogia com o exemplo descrito no capítulo 1. As formas geométricas dos nanotubos e nanofitas podem ser consideradas como muitos osciladores acoplados, portanto se perturbamos uma parte com uma distensão, a perturbação se propaga por todo o material. Para os nanotubos, fixamos uma das pontas para que tenha uma extremidade fixa, então um segmento da outra extremidade é puxado com o intuito de romper as ligações na extremidade esquerda do tubo, ocasionando assim um pequeno pulso que se propaga pelo nanotubo, figuras 19, 20, 21.

Abaixo, a tabela com os valores das velocidades dos pulsos para os nanotubos de carbono.

*Tabela 1 – Velocidades dos pulsos obtidos nas simulações dos nanotubos de carbono via LAMMPS com a utilização do potencial AIREBO.*

Quiralidade (n,m)	Velocidade (km/s)
Armchair (8,8)	21,799
Chiral (8,4)	18,597
Zigzag (8,0)	20,763

Na nanofita, fixamos três dos quatro lados para que ficassem imóveis, então foi aplicado uma tensão na borda móvel, figura 22 a). Para a visualização utilizamos como ferramenta o *stress* isotrópico, com um gradiente de cores azul, verde e vermelho, sendo baixos valores, médio e altos valores de pressão respectivamente. Por meio do *stress* isotrópico conseguimos medir um valor para o comprimento de onda, onde  $\lambda=19,51 \text{ \AA}$ , ilustrado na figura 22 c).

Os defeitos foram produzidos na mesma nanofita da figura 22 a), sendo de um a três buracos, na transversal e longitudinal da nanofita.

É possível notar que ocorre a difração nas figuras com defeitos. A distância entre os buracos é de  $\sim 16,60 \text{ (\AA)}$  para a figura com dois buracos na transversal, figuras 24, e na figura com três buracos é de  $5 \text{ (\AA)}$ , figuras 25. Conseguimos notar que a onda interage muito mais com três buracos pois ao atravessar os buracos há uma região azulada muito maior do que nas figuras com dois buracos. Isso é devido ao tamanho da abertura  $d$  por onde a onda passa,  $d$  é bem menor que o comprimento de onda que se propaga pela nanofita.

A distância entre os buracos longitudinais são de  $\sim 19 \text{ \AA}$ . É possível notar nas figuras 26 e 27 que a difração ocorre muito mais intensa devido a  $d \sim \lambda$ .

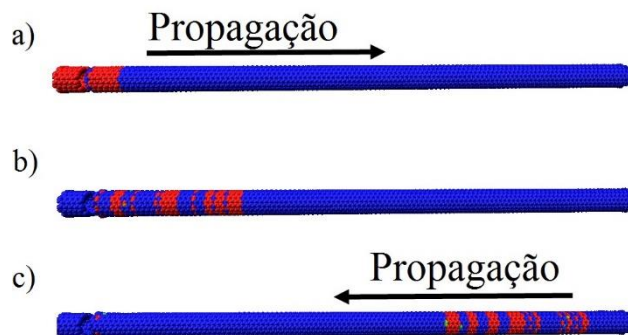


Figura 19 – Nanotubo de carbono (8,8). Ilustração da propagação do pulso, a) após um rompimento do tubo é possível causar um pulso que se propaga com sentido para a direita. c) reflexão do pulso na borda fixada.

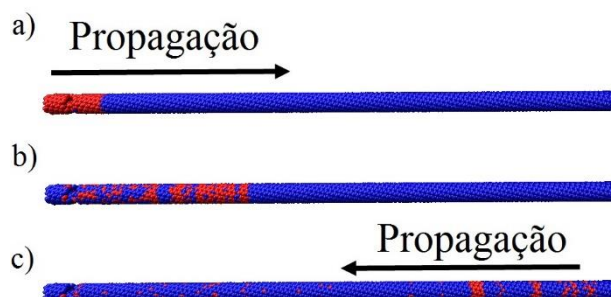


Figura 20 – Nanotubo de carbono (8,4). Ilustração da propagação do pulso, a) após um rompimento do tubo é possível causar um pulso que se propaga com sentido para a direita. c) reflexão do pulso na borda fixada.

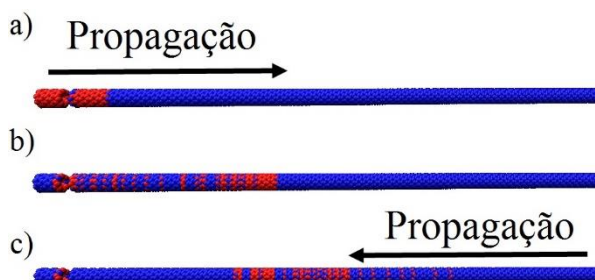


Figura 21 – Nanotubo de carbono (0,8). Ilustração da propagação do pulso, a) após um rompimento do tubo é possível causar um pulso que se propaga com sentido para a direita. c) reflexão do pulso na borda fixada.

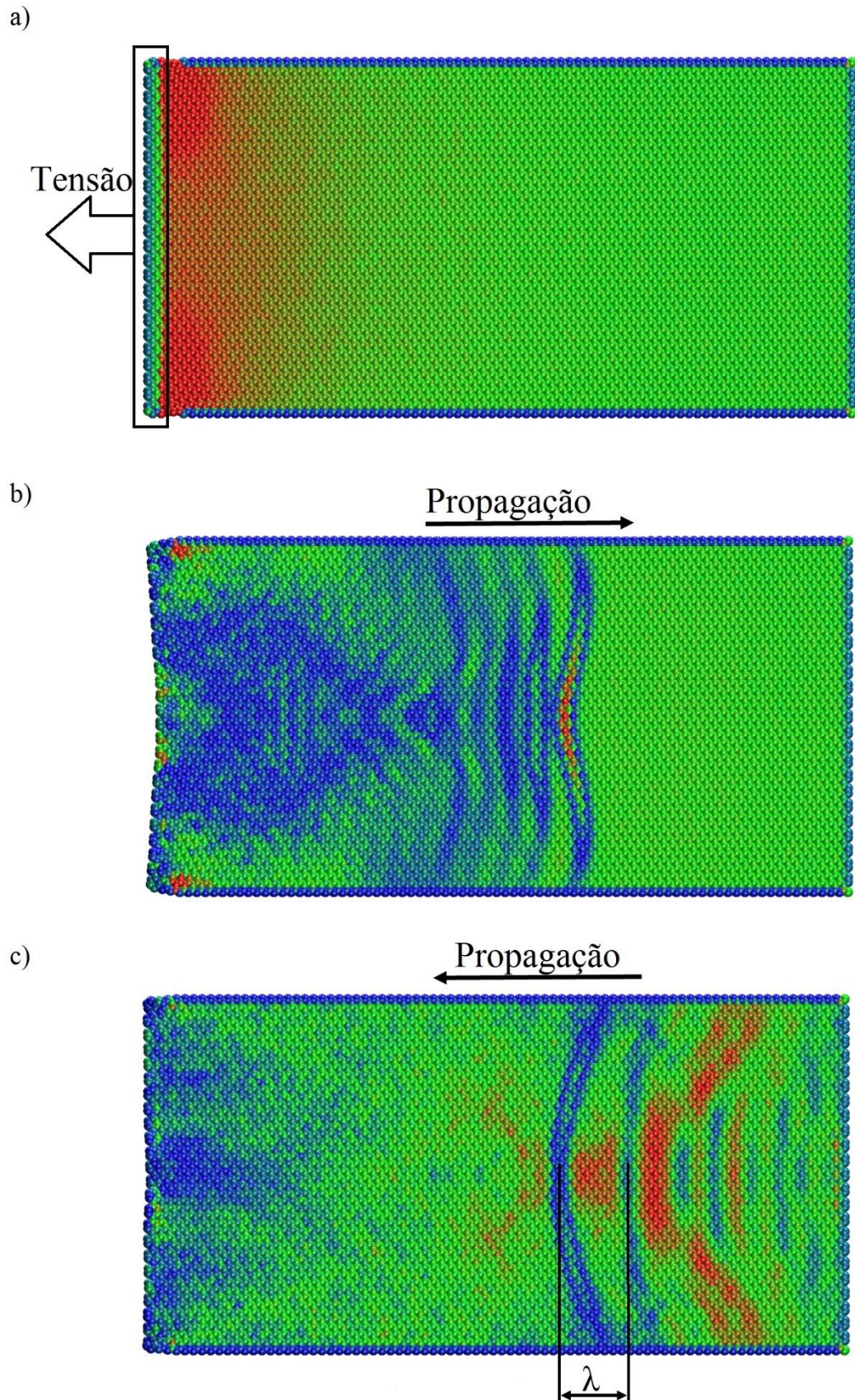


Figura 22 - - Nanofitas de carbono, zigzag. Utilizamos o stress isotrópico para poder visualizar a perturbação, as áreas avermelhadas sofrem uma maior pressão, as azuis baixas pressão e as áreas esverdeadas representa um valor intermediário. a) foram fixados três dos quatro lados e então aplicado uma tensão a borda restante. b) propagação da perturbação pela nanofitas. c) comprimento da onda que foi refletida na borda imóvel.

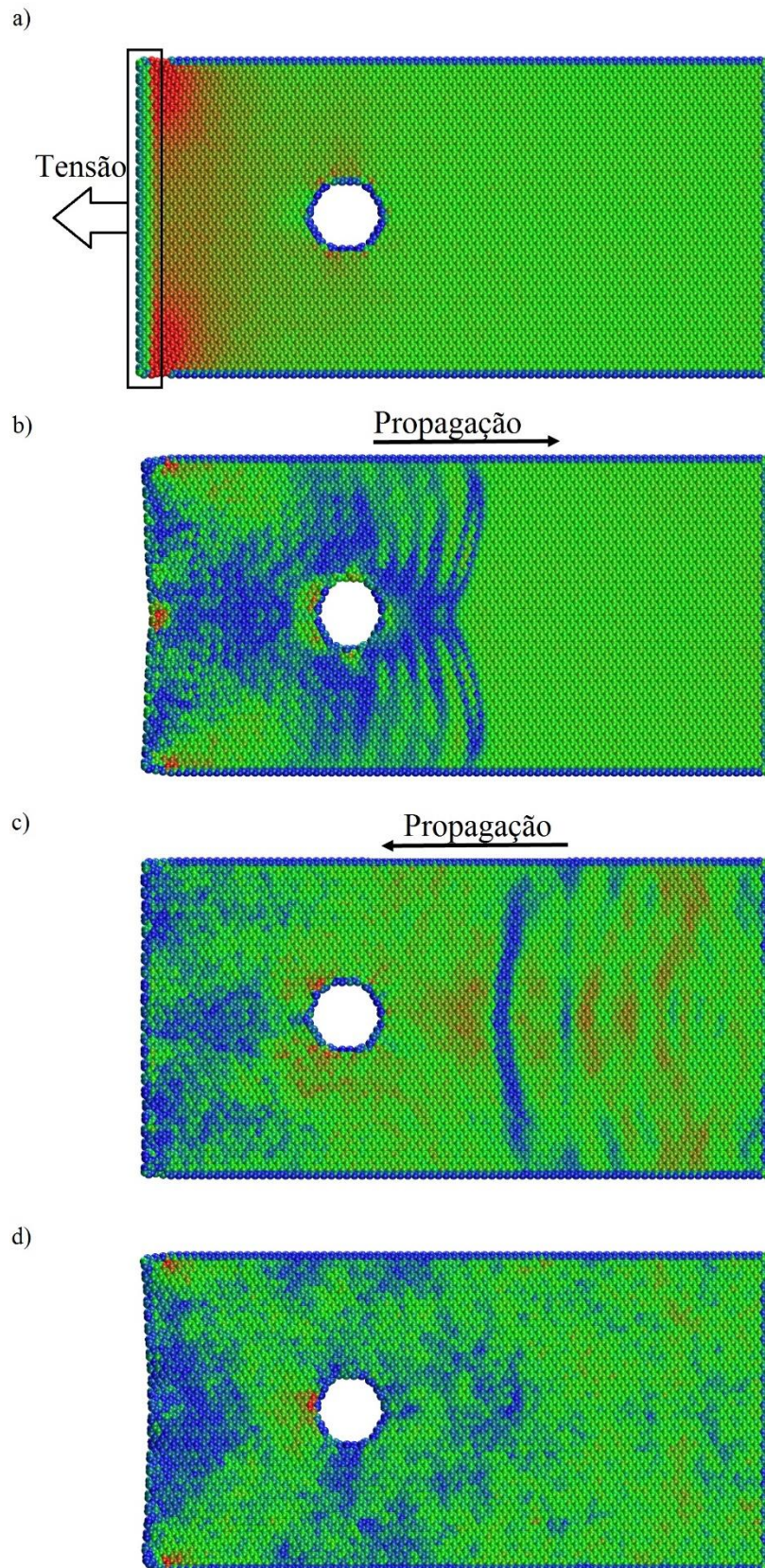


Figura 23 - Defeito na nanofita de carbono. Com o defeito na nanofita, é possível notar que a perturbação sofre difração ao passar pelo defeito. Para a visualização foi utilizado o stress isotrópico, com cores azul, verde e vermelho para áreas de baixa, média e alta intensidade respectivamente a) foram fixados três dos quatro lados e então aplicado uma tensão a borda restante. b) propagação da perturbação pela nanofita, onde é possível ver a difração. c) reflexão da onda. d) dissipação da onda.

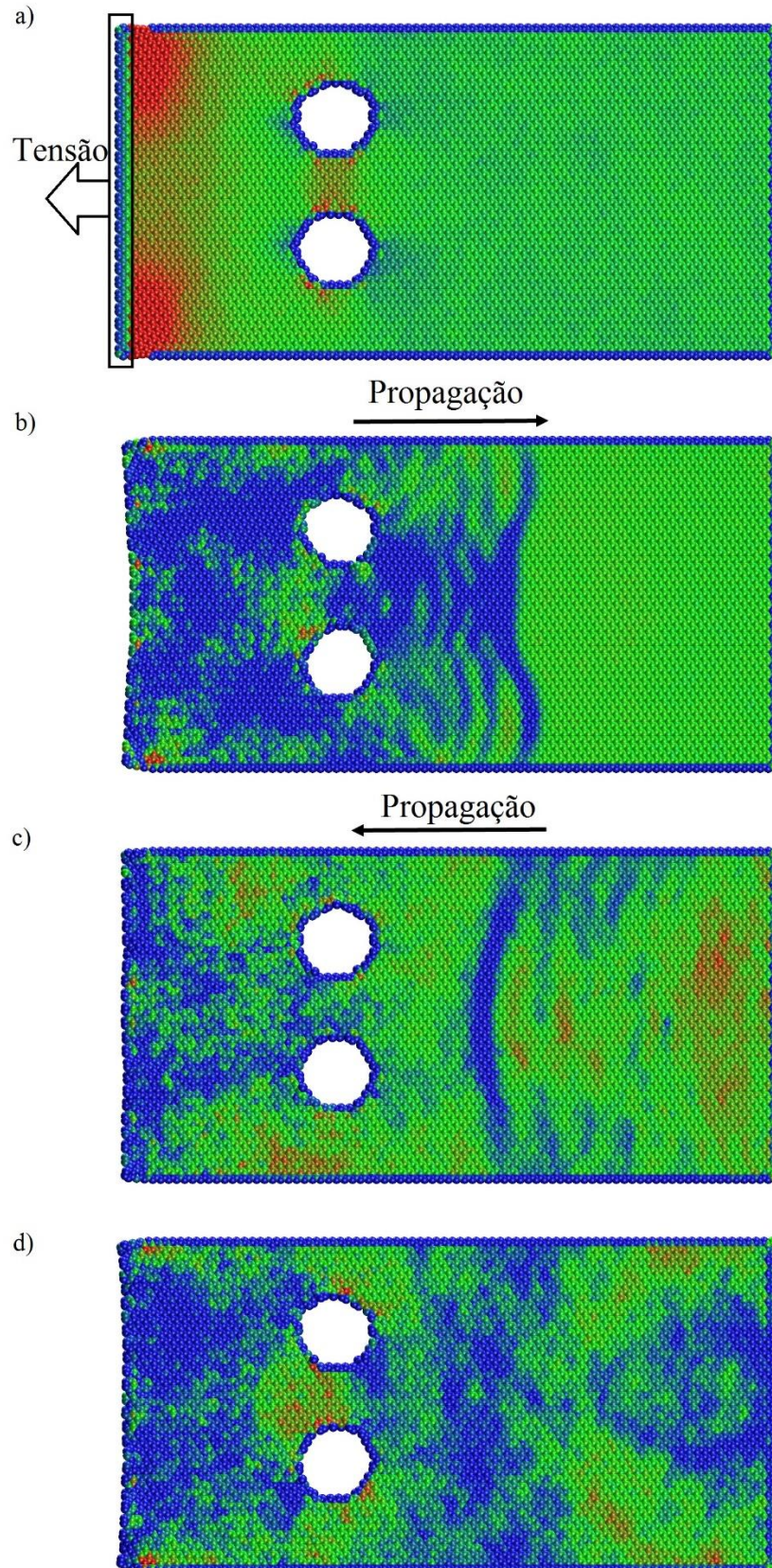


Figura 24 - Defeitos na nanofita de carbono. Com os defeitos na nanofita, é possível notar que a perturbação sofre difração ao passar pelos defeitos. Para a visualização foi utilizado o stress isotrópico, com cores azul, verde e vermelho para áreas de baixa, média e alta intensidade respectivamente a) foram fixados três dos quatro lados e então aplicado uma tensão a borda restante. b) propagação da perturbação pela nanofita, onde é possível ver a difração. c) reflexão da onda. d) dissipação da onda.

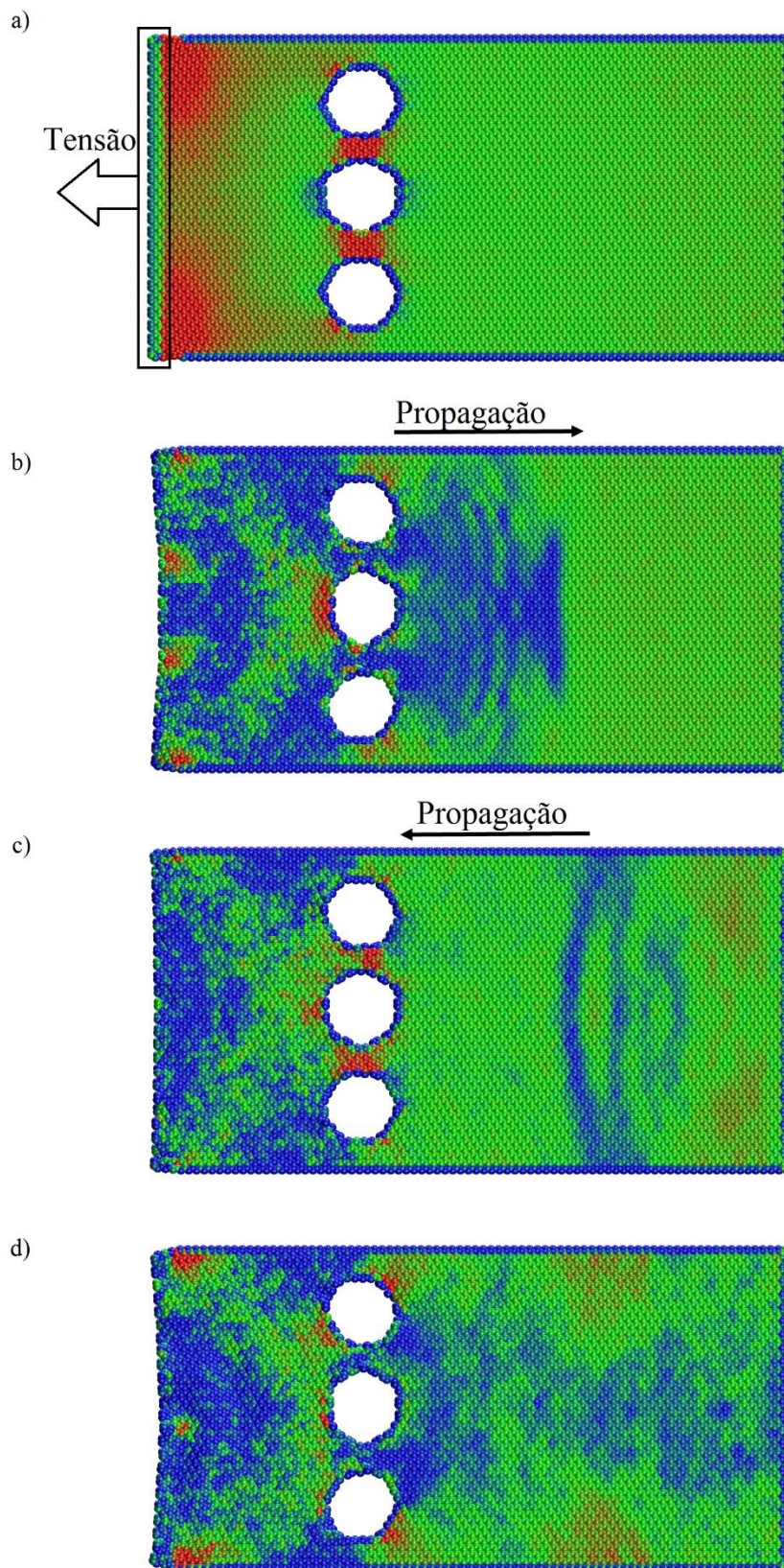


Figura 25 - - Defeitos na nanofita de carbono. Com os defeitos na nanofita, é possível notar que a perturbação sofre difração ao passar pelos defeitos. Para a visualização foi utilizado o stress isotrópico, com cores azul, verde e vermelho para áreas de baixa, média e alta intensidade respectivamente a) foram fixados três dos quatro lados e então aplicado uma tensão a borda restante. b) propagação da perturbação pela nanofita, onde é possível ver uma difração bem intensa. c) reflexão da onda. d) dissipação da onda.

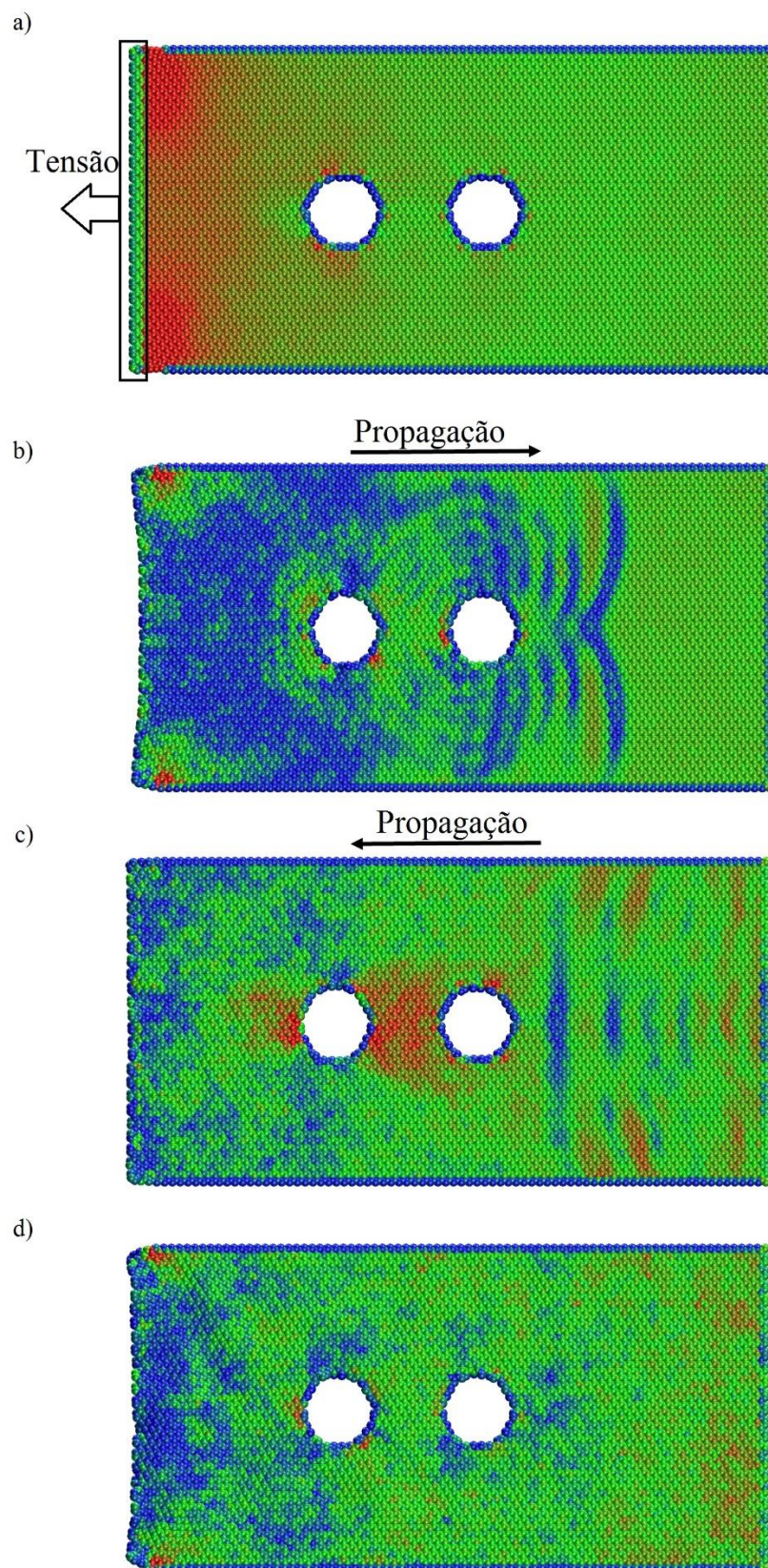


Figura 26 – Defeitos longitudinais na nanofita de carbono. Com os defeitos na nanofita, é possível notar que a perturbação sofre difração ao passar pelos defeitos. Para a visualização foi utilizado o stress isotrópico, com cores azul, verde e vermelho para áreas de baixa, média e alta intensidade respectivamente a) foram fixados três dos quatro lados e então aplicado uma tensão a borda restante. b) propagação da perturbação pela nanofita, onde é possível ver a difração. c) reflexão da onda. d) dissipação da onda.

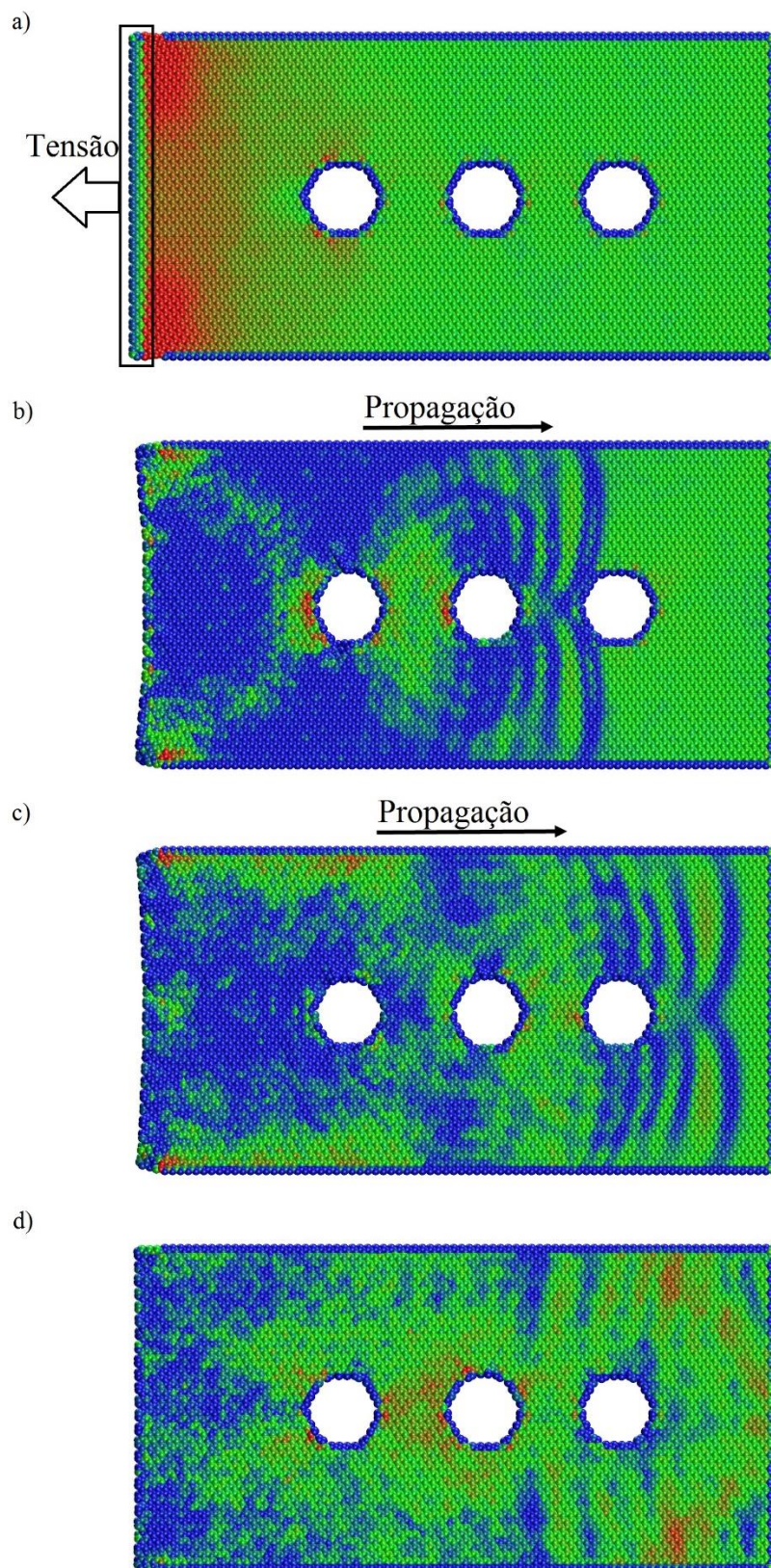


Figura 27 – Defeitos longitudinais na nanofita de carbono. Com os defeitos na nanofita, é possível notar que a perturbação sofre difração ao passar pelos defeitos. Para a visualização foi utilizado o stress isotrópico, com cores azul, verde e vermelho para áreas de baixa, média e alta intensidade respectivamente a) foram fixados três dos quatro lados e então aplicado uma tensão a borda restante. b) propagação da perturbação pela nanofita, onde é possível ver a difração. c) ocorre difração intensa quando a onda passa pelo terceiro buraco. d) dissipação da onda.

## **Conclusões.**

No presente trabalho estudamos algumas propriedades mecânicas do grafeno e seus derivados, como frequência e velocidade de propagação, em quiralidades armchair, zigzag e chiral, utilizando a dinâmica molecular. Utilizamos os softwares LAMMPS e VMD. No estudo das propriedades mecânicas, nosso interesse foi verificar o comportamento das vibrações em sistemas bidimensionais nanoscópicos por meio de simulações computacionais nos quais a interação interatômica foi descrita pelos potenciais AIREBO e ReaxFF.

A metodologia do AIREBO se mostrou bastante adequada para descrever o comportamento dos sistemas perturbados mecanicamente, sem contar a rapidez oferecida com sua implementação pelo LAMMPS comparado com o ReaxFF. A parametrização dos sistemas a 1K e NVE se mostrou eficiente na atenuação de possíveis interferências na observação das propriedades das oscilações.

Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura para a frequência [19] e velocidade [20]. As frequências e velocidades das nos nanotubos de variadas quiralidades se mostraram bem semelhantes. Foi possível a observação de difração para as nanofitas de carbono conforme a figura 15.

## Referencias.

- [1] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, A reative potential for hydrocarbons with intermolecular interactions, *J. chem. Phys.*, vol 112, pp. 6472-6486, 2000.
- [2] a. C T Van Duin, Siddharth Dasgupta, Fanccois Lorant, and William a. Goddard. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(41):9396-9409, 2001. ISSN 10895639. doi: 10.1021/jp004368u.
- [3] D. W. Brenner, “A second- generation reactive empirial bom order (rebo) potential energu expression. For hydrocarbons”, *Jornal of Physics – Condensed Matter*. 14(4), pp. 783-802, 2002.
- [4] SANDIA NATIONAL LABORATORIES. LAMMPS Users Manual. Sandia Corporation. This software and manual is distributed under the GNU General Public License. Copyright, 2003.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbono films,” *Science*, Vol, 306, pp. 666-669, 2004.
- [6] Nussenzveig, Herch Moysés, 1933 – Curso de Física básica, 2 / H. Moyses Nussenzveig – 4ª edição ver, - São Paulo: Edgard Blücher, 2002.
- [7] Alonso, Marcelo. Física: um curso universitário [por] Alonso & Finn. São Paulo: Edgard Blücher, 1972, (v.2).
- [8] R, D, Stuart. *An Introduction to Fourier Analysis*. New Fetter Lane London EC4, Muthuen & Co Ltd, 1961.
- [9] Goldstein, Herbert. *Classical Mechanics*, San Francisco: Addilson-Wesley, 2002.
- [10] Symon, Keith R. *Mecânica*. Rio De Janeiro: Campus, 1996.
- [11] Carvalho, Elton José Figueiredo de. *Separação de nanotubos por dispersão em solução de surfactantes: Um estudo teórico*, 2009. 62f. Dissertação (Mestrado, Física atômica e molecular) - Universidade de São Paulo. Instituição de Física – Departamento de Física dos materiais e mecânica. São Paulo. 2009.
- [12] NOSE, S. A “unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *Journal of Chemical Physics* 81 (1): 511–519, 1984.
- [13] HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A (American Physical Society)* 31 (3): 1695–1697, 1985.
- [14] A. M. Namba, V. B. da Silva, and C. H. T. P. da Silva, “Dinâmica molecular: Teoria e aplicação em planejamento de fármacos”, *Eclética Química*, vol. 33, pp. 15-23, 2008.
- [15] HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD - Visual Molecular Dynamics. *J. Molec.Graphics*, 14.1, 33-38, 1996.

- [16] A. G. S. Filho, S. B. Fagan, “Funcionalização de Nanotubos de Carbono”, *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 7, 1695-1703, 2007.
- [17] Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press: London, 1998.
- [18] Barros, E. B.; Jorio, A.; Samsonidze, G. G.; Capaz, R. B.; Souza Filho, A. G.; Mendes Filho, J.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; *Phys. Reports*, 431, 261, 2016.
- [19] R. F. Gibson, E. O. Ayorinde, Y. Wen, “Vibrations of carbono nanotubes and their composities: A review”, *Composites Science and Technology*, Elsevier Ltd, 2006.
- [20] E. Pop, V. Varshney and A. K. Roy, “Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications”. *MRS Bulletin*, 37, pp 1273-1281, 2012.