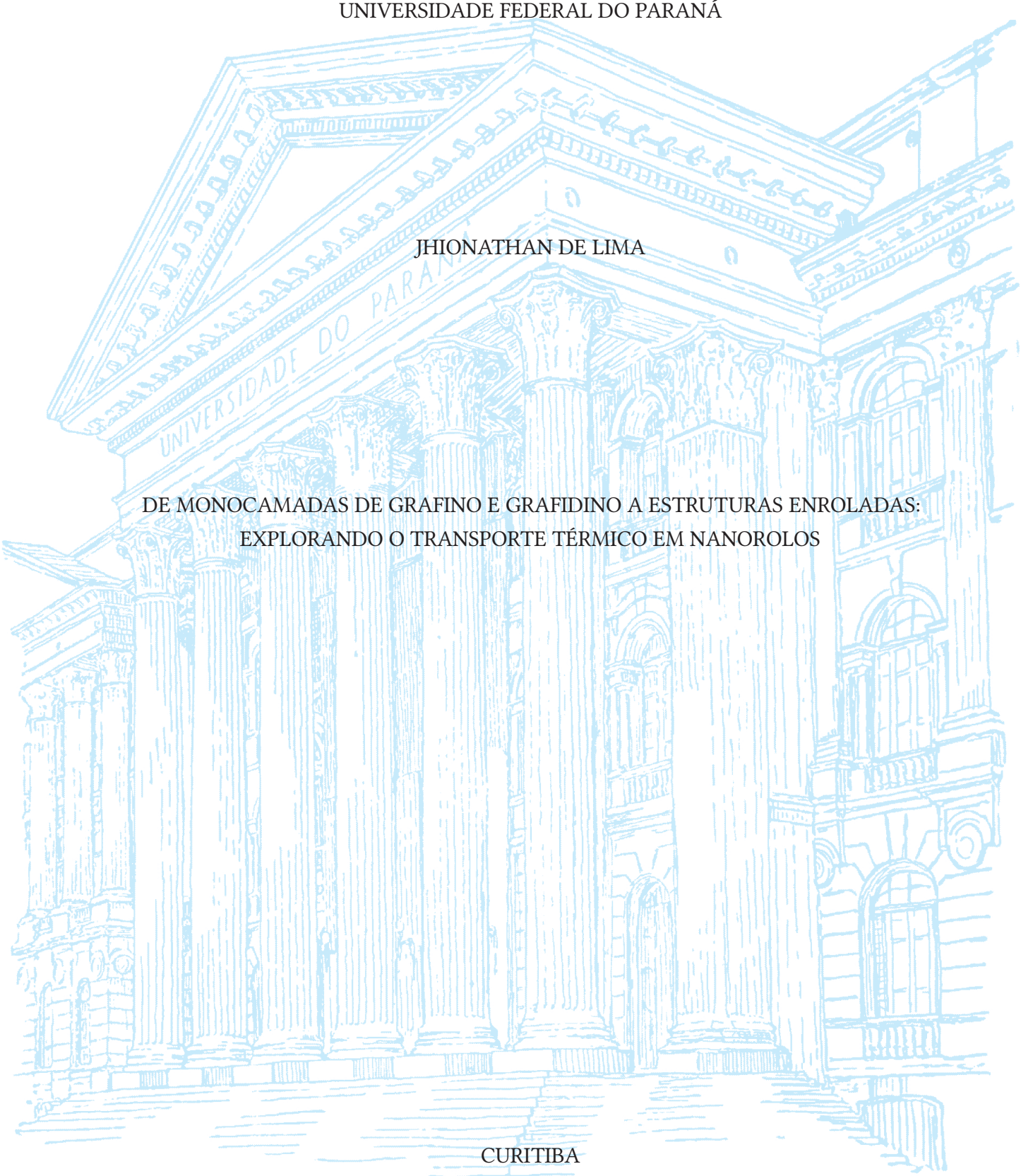
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ



JHIONATHAN DE LIMA

DE MONOCAMADAS DE GRAFINO E GRAFIDINO A ESTRUTURAS ENROLADAS: EXPLORANDO O TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOROLOS

CURITIBA

2024

JHIONATHAN DE LIMA

DE MONOCAMADAS DE GRAFINO E GRAFIDINO A ESTRUTURAS ENROLADAS: EXPLORANDO O TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOROLOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner.

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Lima, Jhionathan de
De monocamadas de grafino e grafidino a estruturas enroladas: explorando o transporte térmico em nanorolos / Jhionathan de Lima. – Curitiba, 2024.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Cristiano Francisco Woellner

1. Dinâmica Molecular. 2. Condutividade Térmica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Woellner, Cristiano Francisco. IV . Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JHIONATHAN DE LIMA** intitulada: **"De monocamadas de grafino e grafidino a estruturas enroladas: explorando o transporte térmico em nanorolos"**, sob orientação do Prof. Dr. CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Maio de 2024.

CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER
Presidente da Banca Examinadora

ANA CRISTINA SPROTTE COSTA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

KELI FABIANA SEIDEL
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é resultado de muito esforço pessoal, desenvolvido ao longo de dois anos desafiadores de mestrado. No entanto, sua realização só foi possível devido à colaboração e apoio de algumas pessoas que tive o privilégio de contar ao longo dessa jornada. Deixo aqui meus sinceros agradecimentos a todos vocês.

Ao professor Cristiano, pela orientação desde a época da graduação, pelo incentivo à busca pelo conhecimento e pelos conselhos e conversas sobre a trajetória acadêmica;

Ao meu grande amor, por todo companheirismo, compreensão, paciência e empatia. Tem sido incrível compartilhar a vida com você;

À minha mãe, por sempre me apoiar e incentivar a correr atrás dos meus sonhos e objetivos;

Aos membros do grupo de pesquisa *Wolts*, pelas diversas discussões e trocas de experiências proporcionadas;

Aos meus amigos e colegas de faculdade, por compartilharem comigo os bons e maus momentos durante a graduação e pós-graduação;

Aos integrantes do Cursinho Conexão, especialmente os(as) estudantes e professores(as) da turma de 2016;

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPR, pelo apoio institucional;

À CAPES, pelo suporte financeiro;

Aos membros da banca de pré-defesa, Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega e Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte, e de defesa, Prof.ª Dr.ª Keli Fabiana Seidel e Prof.ª Dr.ª Ana Cristina Sprotte Costa, pela avaliação e colaboração que contribuíram significativamente para o aprimoramento deste trabalho;

A todos os professores e professoras, e outras pessoas que, de alguma forma, puderam me ensinar alguma coisa e contribuir para minha formação como físico, professor e pessoa.

"Not explaining science seems to me perverse.
When you're in love, you want to tell the world."
(Carl Sagan)

RESUMO

Grafinos e grafidinos são membros da família de alótropos de carbono 2D caracterizados por exibirem átomos de carbono com hibridização sp e sp^2. A principal diferença entre esses materiais é o número de grupos acetilênicos (um e dois para grafinos e grafidinos, respectivamente). Propostos teoricamente em 1987 por Baughman e colaboradores, apenas recentemente algumas estruturas foram sintetizadas experimentalmente. Uma topologia desses materiais, pouco explorada em estudos sobre propriedades térmicas, são os chamados nanorolos, que são obtidos enrolando estruturas planares em uma topologia semelhante a um papiro. Neste trabalho, simulações de Dinâmica Molecular de Equilíbrio foram realizadas para o grafeno (como referência), grafino (α, β, γ) e grafidino (α, β, γ) para explorar suas condutividades térmicas (κ) em diferentes topologias: estruturas planas e enroladas. As interações entre as partículas foram descritas pelo campo de força reativo AIREBO e as relações de Green-Kubo para propriedades de transporte foram utilizadas para calcular κ através da integração da função de autocorrelação do fluxo de calor. Nossos resultados mostram que grafinos e grafidinos exibem κ cerca de uma a duas ordens de grandeza menor que o grafeno. A presença de grupos acetilênicos degrada significativamente a condutividade térmica, que é reduzida drasticamente do grafeno (com a maior densidade) para o α-grafidino (com a menor densidade). Dentre os diferentes grafinos e grafidinos, o tipo γ possui os maiores valores de κ. Os resultados sugerem que o enrolamento e periodicidade afetam consideravelmente o transporte térmico, com os nanorolos apresentando menor desempenho em conduzir calor ao longo do seu eixo axial, em comparação com as nanofitas que os originaram. Além disso, a condutividade térmica diminui à medida que a temperatura aumenta (até 500 K), de acordo com uma lei de potência ($\kappa \sim T^{-n}$), exceto para os nanorolos. Esse desvio surge da sensibilidade de κ às variações na configuração estrutural dos nanorolos, um parâmetro que oscila com mudanças de temperatura. Essas descobertas podem ter aplicações no gerenciamento térmico e termoelétrico de nanodispositivos baseados nesses materiais.

Palavras-chave: Grafinos. Grafidinos. Nanorolos. Dinâmica Molecular. Condutividade Térmica.

ABSTRACT

Graphynes and graphdiynes are members of the 2D carbon allotrope family characterized by exhibiting both sp and sp^2 hybridized carbon atoms. The main difference between graphynes and graphdiynes are the number of acetylenic groups (one and two for graphynes and graphdiynes, respectively). Theoretically proposed in 1987 by Baughman and co-workers, only recently have some structures been experimentally realized. A topology of these materials, little explored in studies on thermal properties, is called nanoscrolls, which are structures obtained by rolling up flat structures into a papyrus-like topology. In this work, Equilibrium Molecular Dynamics simulations were carried out on graphene (as benchmark), graphyne (α, β, γ) and graphdiyne (α, β, γ) to explore their thermal conductivities (κ) in different topologies: flat and rolled up structures. The atomistic pair interactions were described by the reactive force field AIREBO and the Green-Kubo relations for transport properties were used to calculate κ through integration of the heat flux autocorrelation function. Our results show that graphynes and graphdiynes exhibit κ approximately one to two orders of magnitude lower than graphene. The presence of the acetylenic groups significantly degrades thermal conductivity, which is strongly reduced from graphene (with the highest density) to α-graphdiyne (with the lowest density). Among the various graphynes and graphdiynes, the γ type has the highest values of κ. Our findings suggest that scrolling and periodicity considerably affect thermal transport, with nanoscrolls showing lower performance in conducting heat along their axial axis compared to the nanoribbons from which they were originated. Additionally, thermal conductivity decreases as temperature increases (up to 500 K), following a power law ($\kappa \sim T^{-n}$), except for nanoscrolls. This deviation arises from the sensitivity of κ to variations in the structural configuration of nanoscrolls, a parameter that fluctuates with changes in temperature. These findings may have applications in the thermal and thermoelectric management of nanodevices based on these materials.

Key-words: Graphynes. Graphdiynes. Nanoscrolls. Molecular Dynamics. Thermal Conductivity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1.1 – Progresso de miniaturização de transistores (quadrados pretos), aumento do número de transistores contidos nos *chips* (círculos azuis) e lei de Moore (linha azul). 17

FIGURA 2.1 – Representação da configuração eletrônica do carbono no seu estado (a) fundamental e (b) excitado. 22

FIGURA 2.2 – Representação da configuração eletrônica do carbono para hibridização do tipo (a) sp^3, (b) sp^2 e (c) sp. 22

FIGURA 2.3 – Representação do grafeno como unidade básica para construção de outros alótropos do carbono. 23

FIGURA 2.4 – Esquema ilustrando (a) como o γ-GY é construído teoricamente a partir do grafeno e (b) a classificação dos membros da família de alótropos de carbono que exibem hibridização sp + sp^2. 25

FIGURA 2.5 – Representação dos modelos estruturais para α-, β- e γ-GY/GDY. 26

FIGURA 2.6 – Representação esquemática do corte de uma folha de grafeno para obter nanofitas com padrão *zigzag* e *armchair*. 27

FIGURA 2.7 – Representação estrutural de um nanotubo de carbono de parede simples e múltipla. 27

FIGURA 2.8 – Representação estrutural de um nanorolo de carbono. 28

FIGURA 2.9 – Variação da energia total durante o enrolamento de uma folha de grafeno para formar um nanorolo de carbono. 29

FIGURA 2.10 – Condutividade térmica de uma nanofita de grafeno em função (a) da temperatura e (b) do comprimento. 31

FIGURA 2.11 – Variação da condutividade térmica de uma nanofita de grafeno em relação (a) à temperatura, (b) ao comprimento e (c) à largura. 32

FIGURA 2.12 – Variação da condutividade térmica de $(10, 10)$ SWCNTs em relação (a) à temperatura, (b) ao diâmetro, (c) e (d) ao comprimento. 34

FIGURA 2.13 – Variação da condutividade térmica relativa de CNSs com respeito (a) ao número de voltas e (b) à temperatura. 35

FIGURA 2.14 – Condutividade térmica (a) de GYs, em comparação com a do grafeno e (b) do γ-GY, para diferentes temperaturas. 36

FIGURA 2.15 – Variação da condutividade térmica de nanofitas de γ-GY-n em função de (a) n, (b) do comprimento e (c) da largura. 37

FIGURA 2.16 – Variação da condutividade térmica de γ-GNTs-n em função de (a) n, (b) do diâmetro e (c) do comprimento. 38

FIGURA 3.1 – Representação das principais técnicas computacionais utilizadas dentro de cada escala de tempo e tamanho. 42
FIGURA 3.2 – Interconexão entre experimento, simulação e teoria. 43
FIGURA 3.3 – Representação dos termos de interação (a) intramoleculares e (b) intermoleculares, presentes no potencial geral descrito pela Mecânica Molecular. 48
FIGURA 3.4 – Principais etapas de uma típica simulação de MD 49
FIGURA 3.5 – Esquema representando a aplicação das condições de contorno periódicas em um sistema bidimensional. 51
FIGURA 3.6 – Esquema representando o movimento síncrono de um átomo na célula de simulação principal e de sua imagem. 52
FIGURA 3.7 – Esquema representando a aplicação do critério da mínima imagem. . . 53
FIGURA 3.8 – Representação de (a) uma folha com comprimento L e largura W e (b) um nanorolo de comprimento L, formado a partir do enrolamento da configuração planar mostrada em (a). 66

FIGURA 4.1 – Variação de energia total durante o processo de enrolamento de uma folha para formar nanorolos de (a) grafeno, (b) α-GY e (c) α-GDY. . . . 69
FIGURA 4.2 – Representação da variação no número de voltas para nanorolos de grafeno, α-GY e α-GDY, após a termalização, para diferentes temperaturas. 71
FIGURA 4.3 – HFACF normalizada pelo seu valor em $t = 0$ para folhas de grafeno, α-GY e α-GDY, a 100 K e 300 K. 74
FIGURA 4.4 – Evolução temporal da condutividade térmica na direção *armchair* para folhas de grafeno, α-GY e α-GDY. 75
FIGURA 4.5 – Condutividade térmica nas direções *zigzag* e *armchair* para folhas de grafeno, GY (α, β, γ) e GDY (α, β, γ) a 300 K. A densidade de átomos das estruturas também é mostrada. 76
FIGURA 4.6 – Variação da condutividade térmica na direção *armchair* em função da temperatura para o grafeno, nas topologias folha, nanofita e nanorolo. . 78
FIGURA 4.7 – Variação da condutividade térmica na direção *armchair* em função da temperatura para o GY (α, β, γ), nas topologias folha, nanofita e nanorolo. 80
FIGURA 4.8 – Variação da condutividade térmica na direção *armchair* em função da temperatura para o GDY (α, β, γ), nas topologias folha, nanofita e nanorolo. 82

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Dimensão, hibridização e propriedades eletrônicas dos principais alótropos do carbono. 24
TABELA 2.2 – Principais topologias 1D e 2D de GY e GDY, sintetizadas experimentalmente e/ou previstas teoricamente, comparadas com estruturas similares de grafeno. 30

TABELA 4.1 – Densidade e número de átomos para folhas de grafeno, α-, β- e γ-GY/GDY. 71
TABELA 4.2 – Condutividade térmica de alguns materiais sob pressão atmosférica e temperatura de 300 K. 83

TABELA A.1.1 – Parâmetros para o potencial AIREBO. 108

LISTA DE ABREVIATURAS E DE SIGLAS

μPT	*ensemble* grande canônico
0D	Zero-dimensional
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AIREBO	*Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order*
CNS	*Carbon Nanoscroll*
CNT	*Carbon Nanotube*
EMD	*Equilibrium Molecular Dynamics*
GDY	*Graphdiyne*
GNR	*Graphene Nanoribbon*
GNT	*Graphyne Nanotube*
GY	*Graphyne*
HFACF	*Heat Flux Autocorrelation Function*
HNEMD	*Homogeneous Non-Equilibrium Molecular Dynamics*
LAMMPS	*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*
LJ	Lennard-Jones
MD	*Molecular Dynamics*
MWCNT	*Multi-Walled Carbon Nanotube*
NEMD	*Non-Equilibrium Molecular Dynamics*
NPT	*ensemble* isotérmico-isobário
NVE	*ensemble* microcanônico
NVT	*ensemble* canônico
PBC	*Periodic Boundary Conditions*

REBO	*Reactive Empirical Bond Order*
RNEMD	*Reverse Non-Equilibrium Molecular Dynamics*
SWCNT	*Single-Walled Carbon Nanotube*
UFF	*Universal Force Field*
VMD	*Visual Molecular Dynamics*
vdW	van der Waals

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO . . . 16
2 REVISÃO DE LITERATURA . . . 21
2.1 ALÓTROPOS DO CARBONO . . . 21
2.2 NANOMATERIAIS A BASE DE CARBONO . . . 22
2.2.1 Grafeno, grafinos e grafidinos . . . 24
2.2.1.1 Folhas e nanofitas . . . 26
2.2.1.2 Nanotubos e nanorolos . . . 27
2.2.1.3 Síntese . . . 29
2.2.1.4 Propriedades térmicas . . . 30
3 METODOLOGIA . . . 41
3.1 SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS ATOMÍSTICAS . . . 41
3.2 MECÂNICA MOLECULAR . . . 45
3.3 FUNDAMENTOS DA DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA . . . 48
3.4 ETAPAS DE UMA SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR . . . 49
3.4.1 Inicialização . . . 50
3.4.2 Condições de contorno periódicas e convenção da mínima imagem . . . 50
3.4.3 Cálculo das forças e potenciais . . . 53
3.4.3.1 Campo de força AIREBO . . . 54
3.4.4 Integração das equações de movimento . . . 54
3.4.4.1 Algoritmo *Velocity-Verlet* . . . 55
3.4.5 Armazenamento das trajetórias e cálculo de observáveis . . . 56
3.4.5.1 Controle da temperatura . . . 57
3.4.5.2 Controle da pressão . . . 58
3.4.6 Validade e limitações da Dinâmica Molecular . . . 59
3.5 APLICAÇÕES DA DINÂMICA MOLECULAR EM PROBLEMAS TÉRMICOS . . . 60
3.5.1 Métodos de Dinâmica Molecular para o cálculo da condutividade térmica . . . 61
3.5.1.1 Dinâmica Molecular de Equilíbrio . . . 61
3.5.1.2 Dinâmica Molecular de Não-Equilíbrio . . . 64
3.6 PROTOCOLOS E DETALHES DE SIMULAÇÃO . . . 65
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . 68
4.1 FORMAÇÃO DOS NANOROLOS . . . 68
4.2 CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO GRAFENO, GRAFINOS E GRAFIDINOS . . . 72
4.2.1 Análise da Função de Autocorrelação do Fluxo de Calor . . . 72
4.2.2 Estado estacionário da condutividade térmica . . . 75
4.2.3 Efeito da densidade atômica . . . 76
4.2.4 Efeito da temperatura . . . 77
5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS . . . 84
5.1 Perspectivas . . . 86

REFERÊNCIAS **88**

APÊNDICE 1 **CAMPO DE FORÇA AIREBO** **107**

APÊNDICE 2 **ALGORITMO VELOCITY-VERLET** **109**

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por dispositivos e componentes eletrônicos em tamanho reduzido, impulsionada pela limitação do espaço urbano e dos recursos naturais, assim como pela busca por fontes de energia limpa e desenvolvimento sustentável, tem estimulado o progresso de novas tecnologias. Nesse contexto, se destaca a nanotecnologia, que se concentra na manipulação e controle de materiais na escala nanométrica (entre 1 e 100 nanômetros) [1, 2]. Talvez, a primeira discussão científica sobre nanotecnologia da história tenha sido proferida durante a década de 1950 pelo físico norte-americano Richard Feynman, em uma palestra no Instituto de Tecnologia da Califórnia intitulada *There's Plenty of Room at the Bottom* (há muito espaço lá em baixo, em tradução livre) [3]. Feynman sugeriu que seria possível manipular e controlar materiais na escala atômica e destacou que um novo mundo de possibilidades para o desenvolvimento de dispositivos miniaturizados revolucionaria a área da tecnologia. No entanto, foi somente na década de 1980, com o surgimento e aprimoramento de técnicas de microscopia eletrônica [4, 5], que os cientistas tiveram a oportunidade de sondar a matéria na escala dos átomos [6], e assim, a nanotecnologia se tornou um campo de estudo próprio.

Com os avanços na pesquisa em nanotecnologia, materiais na escala nanométrica (nanomateriais) começaram a ser descobertos, principalmente alguns alótropos do carbono. Entre eles, podemos citar o fulereno — átomos de carbono dispostos em forma esférica [7], o grafeno — uma monocamada plana de átomos de carbono distribuídos nos vértices de uma rede hexagonal [8], e os nanotubos de carbono (CNTs, do inglês, *Carbon Nanotubes*) — monocamadas enroladas em forma de tubo [9]. Posteriormente, novas topologias foram exploradas, como as nanofitas de carbono — faixas estreitas e alongadas [10], e os nanorolos de carbono (CNSs, do inglês, *Carbon Nanoscrolls*) — monocamadas enroladas em forma de papiro [11]. Desde então, nanomateriais têm despertado grande interesse entre os cientistas devido às suas propriedades físicas e químicas notavelmente distintas daquelas encontradas em materiais de maior escala, tornando-os altamente promissores para uma ampla gama de aplicações tecnológicas.

A constante miniaturização dos componentes eletrônicos tem causado um aumento significativo no número de transistores contidos em *chips* de circuitos integrados. Isso foi observado em 1965 por Gordon Moore, cofundador da *Intel Corporation*. Ele previu que o

número de transistores em um *chip* dobraria a cada dois anos, impulsionando a velocidade de processamento e reduzindo custos [12, 13]. Essa previsão, conhecida como lei de Moore, tem sido a base da indústria eletrônica e um catalisador para a inovação tecnológica por mais de quatro décadas. A Figura 1.1 mostra o progresso de miniaturização dos transistores (quadrados pretos) e o aumento do número de transistores por *chip* entre 1970 e 2019 (círculos azuis), previsto pela lei de Moore (linha azul).

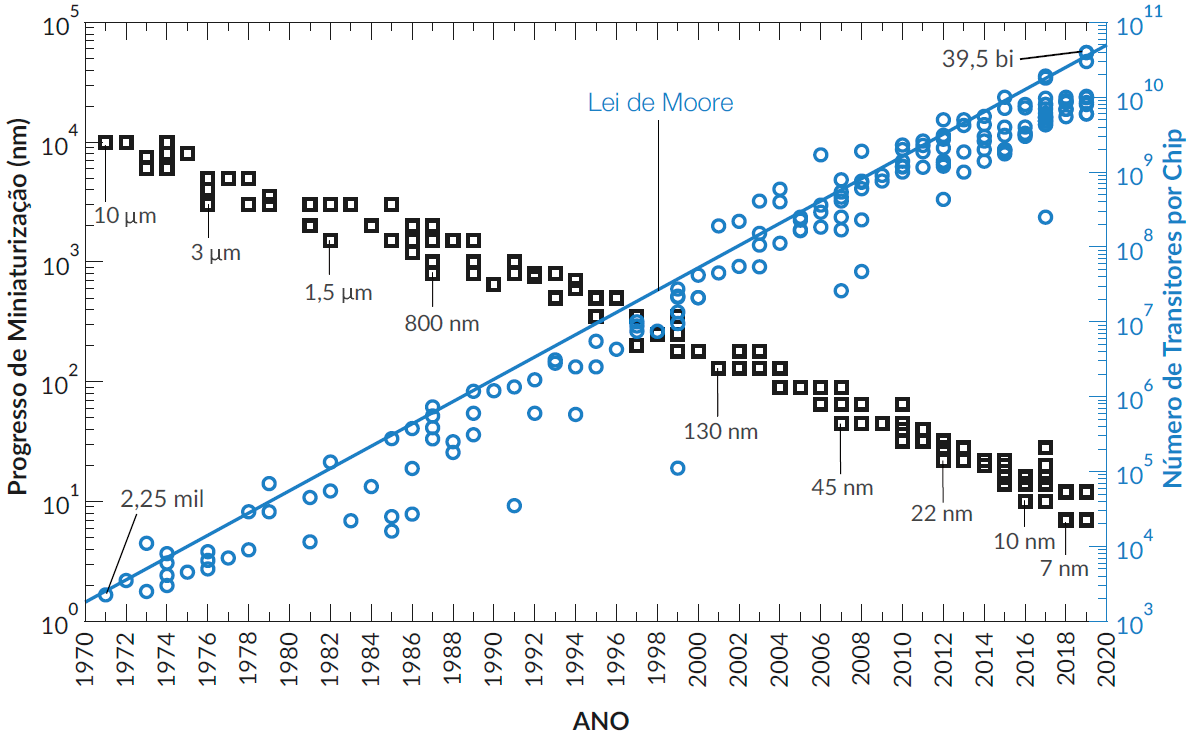


Figura 1.1 – Progresso de miniaturização de transistores (quadrados pretos), aumento do número de transistores contidos nos *chips* (círculos azuis) e lei de Moore (linha azul). Retirada da referência [14].

A alta densidade de componentes nos dispositivos eletrônicos tem imposto desafios cada vez maiores de gerenciamento térmico sobre eles, principalmente um autoaquecimento indesejado, causando sérias consequências de desempenho e confiabilidade [15]. Além disso, à medida que os componentes eletrônicos se aproximam da nanoescala, seus comportamentos de transporte térmico apresentam características únicas, distintas das observadas na macroescala [16]. Isso tem gerado uma demanda crescente pelo entendimento aprofundado sobre as propriedades térmicas de nanomateriais.

A quantidade de energia que pode ser transportada para fora de um dispositivo é limitada pela condutividade térmica (κ) do material que o compõe [17], que indica a capacidade desse material conduzir calor. Em alguns dispositivos, como processadores de alta potência em computadores e equipamentos de telecomunicações, materiais com altos valores de κ são usados para dissipar o calor eficientemente e evitar o superaquecimento dos componentes. Em outros, como *chips* de circuitos integrados, materiais com baixos valores de κ são utilizados para isolar termicamente e proteger componentes sensíveis do calor gerado por outros componentes

ou pelo ambiente. Particularmente, dispositivos termoelétricos têm se mostrado uma alternativa eficiente para remover pontos quentes de componentes eletrônicos [18, 19].

Em geral, dispositivos termoelétricos são construídos a partir de materiais semicondutores[1] que possuem portadores elétricos positivos e negativos [20]. Esses dispositivos têm a capacidade de gerar uma diferença de potencial elétrico quando sujeitos a um gradiente de temperatura (efeito Seebeck) ou, de forma inversa, de produzir um gradiente de temperatura quando expostos a uma diferença de potencial elétrico (efeito Peltier) [20, 21]. A energia gerada pode ser utilizada para manter o dispositivo funcionando ou no resfriamento do mesmo. Os efeitos Seebeck e Peltier são fundamentais para o funcionamento de geradores e refrigeradores termoelétricos, respectivamente.

O desempenho de um dispositivo termoelétrico depende diretamente dos materiais semicondutores que o compõe. Mais especificamente, a eficiência de conversão termoelétrica de um material é medida por um parâmetro adimensional chamado figura de mérito (ZT), dado por [20]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_l}. \tag{1.1}$$

Nessa equação, S, T e σ denotam, respectivamente, o coeficiente Seebeck, a temperatura e a condutividade elétrica do material. Em sólidos, a condutividade térmica é dada pela soma das contribuições dos elétrons (κ_e) e das vibrações da rede cristalina (κ_l), esta última associada aos fônons [22]. Em linhas gerais, um semicondutor é considerado um material termoelétrico eficaz quando $ZT > 1$ à temperatura ambiente.

Diversas estratégias têm sido desenvolvidas ao longo dos anos para aprimorar ZT [20, 23]. Devido à correlação entre κ_e e σ, como estabelecido pela lei de Wiedemann-Franz[2], por exemplo, uma estratégia eficaz tem sido a utilização de materiais semicondutores com baixos valores de κ_l [25–27].

Com a síntese do grafeno (hibridização sp^2) em 2004, diversos outros alótropos do carbono passaram a ser descobertos e estudados, como o grafino (GY, do inglês, *graphyne*) e o grafidino (GDY, do inglês, *graphdiyne*), membros da família de alótropos de carbono 2D caracterizados por exibirem átomos de carbono com hibridização sp e sp^2 [28, 29]. Dependendo das combinações de átomos de carbono com essas hibridizações, diferentes GYs e GDYs são formados. Atualmente, a maioria dos trabalhos reportados se concentra em três tipos específicos: α-, β- e γ-GY/GDY [30]. Diferente do grafeno, que é um semicondutor com *gap* de energia zero [31–33] e condutividade térmica extremamente alta ($\sim 10^3$ W m^{-1} K^{-1}), esses materiais são

[1] Também é possível utilizar materiais condutores, como no exemplo do termopar, um sensor de temperatura constituído por dois fios metálicos distintos, unidos em uma das extremidades. Quando ocorre uma diferença de temperatura entre a extremidade unida e as extremidades livres dos fios, é gerada uma tensão elétrica proporcional à essa diferença de temperatura.

[2] A lei de Wiedemann-Franz estabelece que a razão entre a contribuição eletrônica da condutividade térmica e a condutividade elétrica é diretamente proporcional à temperatura, sendo a constante de proporcionalidade conhecida como número de Lorenz [24].

semicondutores [30, 34] com valores de κ cerca de uma a duas ordens de grandeza menores. Nesse sentido, vários trabalhos têm explorado as aplicações de GYs e GDYs em dispositivos termoelétricos [35–42].

Além disso, como inicialmente percebido por Mildred Spiewak Dresselhaus, pioneira nos estudos envolvendo nanomateriais a base de carbono, quando as dimensões de um nanomaterial mudam, suas propriedades físicas podem mudar consideravelmente [16, 43, 44]. Nesse contexto, a condutividade térmica de um mesmo material em diferentes topologias, como folhas (*sheets*) — estruturas bidimensionais (2D); nanofitas (*nanoribbons*), nanotubos (*nanotubes*) e nanorolos (*nanoscrolls*) — estruturas unidimensionais (1D), pode exibir valores e comportamentos únicos.

Essa motivação, somada à escassez de estudos envolvendo propriedades térmicas de GYs e GDYs, principalmente na topologia nanorolo, torna a pesquisa nesse campo de estudo de extrema importância. Isso possibilita explorar potenciais aplicações desses materiais considerando diversas topologias, além de fornecer ideias valiosas para o desenvolvimento de novos materiais termoelétricos e tecnologias relacionadas.

Além de métodos experimentais, simulações de Dinâmica Molecular (MD, do inglês, *Molecular Dynamics*) têm sido amplamente utilizadas para investigar as propriedades térmicas de nanomateriais [45–47]. Isso porque, através da resolução numérica da equação de Newton, essa técnica computacional é capaz de fornecer uma descrição detalhada da relação entre a estrutura dos nanomateriais e suas propriedades, identificando os aspectos mais importantes de transporte térmico. Adicionalmente, simulações de MD permitem explorar o comportamento atômico em escalas de tempo $\sim 1\,\mathrm{fs}$, e comprimento $\sim 1\,\mathrm{nm}$, que são desafiadoras de serem alcançadas experimentalmente. Isso ocorre ao mesmo tempo que possibilitam o controle preciso das condições termodinâmicas do sistema, como pressão, volume e temperatura, oferecendo uma descrição precisa (dentro de suas limitações) dos fenômenos térmicos na nanoescala, sem a necessidade de um alto poder computacional.

Simulações de MD clássica não incluem a contribuição eletrônica da condutividade térmica. Entretanto, em semicondutores, especialmente em nanomateriais feitos de carbono, os fônons são os principais responsáveis pelo transporte térmico [48, 49], mesmo para o grafite, que possui propriedades semelhantes às dos metais [50]. Apesar disso, a contribuição eletrônica pode ser significativa em certas condições, principalmente em materiais metálicos ou dopados.

Existem basicamente duas técnicas para o cálculo da condutividade térmica de rede através de simulações de MD: a Dinâmica Molecular de Não-Equilíbrio (NEMD, do inglês, *Non-Equilibrium Molecular Dynamics*) e a Dinâmica Molecular de Equilíbrio (EMD, do inglês, *Equilibrium Molecular Dynamics*). A primeira técnica consiste em aplicar um gradiente de temperatura (ou fluxo de calor) e medir o fluxo de calor (ou gradiente de temperatura) resultante, permitindo a determinação de κ_l através da equação de Fourier [51]. A segunda técnica relaciona as flutuações instantâneas do fluxo de calor com κ_l através da fórmula de Green-Kubo [52].

A escolha do potencial para modelar as interações entre os átomos do sistema é fundamental para a determinação da precisão e relevância dos resultados obtidos através de simulações de MD. Para o estudo das propriedades térmicas do grafeno, GYs e GDYs, três potenciais têm sido utilizados com sucesso. O potencial Tersoff descreve as interações entre átomos considerando a natureza da ligação covalente e a direcionalidade das ligações, revelando valores de κ_l da mesma ordem de grandeza que os relatados experimentalmente para o grafeno [53]. No entanto, esse potencial não inclui termos explícitos para descrever as interações de van der Waals (vdW) e diedrais. O potencial REBO (do inglês, *Reactive Empirical Bond Order*) foi modelado especificamente para materiais carbonáceos, incorporando ligações simples, duplas e triplas, bem como reações químicas [54, 55]. Por fim, o potencial AIREBO (do inglês, *Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order*) expande o potencial REBO ao adicionar interações intermoleculares, através de uma contribuição de Lennard-Jones (LJ), e diedrais, por meio de um termo de torção, descrito por ângulos diédricos, relacionado à rotação em torno das ligações químicas [56].

Com base no que foi discutido, este trabalho tem como objetivo principal determinar a condutividade térmica de rede (contribuição dos fônons) de três tipos de GYs e GDYs (α, β, γ) na topologia nanorolo, e comparar com as topologias folha e nanofita. Mais especificamente, buscamos entender o efeito do enrolamento, da periodicidade, temperatura e densidade no transporte térmico desses materiais. Para tanto, simulações de EMD, com o campo de força AIREBO, foram utilizadas para o cálculo de κ_l. Os resultados obtidos foram comparados com os do grafeno (nas mesmas topologias), devido à abundância de estudos sobre esse material e sua posição de destaque como estado da arte em nanomateriais a base de carbono [57, 58].

Este trabalho está estruturado da seguinte forma. Inicialmente, realizamos uma revisão de literatura abrangente sobre as propriedades estruturais e térmicas do grafeno, GYs e GDYs nas topologias folha, nanofita, nanotubo e nanorolo. No Capítulo 3, fornecemos uma explicação detalhada sobre os fundamentos da MD e os métodos disponíveis para investigar o transporte térmico em nanomateriais. Também detalhamos os protocolos de simulação, desde a formação das estruturas até a execução dos cálculos de MD. No Capítulo 4, apresentamos e discutimos os resultados obtidos neste estudo. Por fim, no Capítulo 5, destacamos as principais conclusões e fazemos algumas considerações finais sobre o trabalho realizado.

Capítulo 2

REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo de revisão aborda diversos tópicos relacionados aos nanomateriais a base de carbono, incluindo seus alótropos naturais, como o diamante e grafite, e suas formas sintéticas mais promissoras para aplicações tecnológicas e com destaque na literatura científica, como o grafeno, GYs e GDYs. Considerando topologias 1D e 2D feitas desses materiais, realizamos uma análise geral sobre os avanços em suas sínteses e exploramos diversos estudos sobre suas propriedades de transporte térmico. O objetivo deste capítulo é reconhecer os diferentes tipos de materiais e topologias analisadas neste trabalho, juntamente com suas propriedades de transporte térmico únicas, proporcionando uma compreensão mais profunda dos resultados a serem apresentados.

2.1 ALÓTROPOS DO CARBONO

O carbono é um dos elementos químicos mais abundantes do universo, responsável pela formação de moléculas orgânicas, um dos blocos de construção dos organismos vivos, e essencial para o desenvolvimento da sociedade moderna. É o principal componente dos combustíveis fósseis, matéria-prima de diversos produtos industriais e promissor em inúmeras aplicações tecnológicas [59].

A configuração eletrônica do carbono no estado fundamental ($1s^2 2s^2 2p^2$) indica que os subníveis 1s e 2s estão completos, enquanto o subnível 2p apresenta dois orbitais incompletos e um vazio, como ilustra a Figura 2.1a. Levando em conta que, de acordo com a teoria da ligação de valência, o número de ligações covalentes que um elemento é capaz de realizar é determinado pelo número de orbitais incompletos na sua camada de valência, o carbono deveria realizar apenas duas ligações. Entretanto, ele sempre é encontrado nas moléculas realizando quatro ligações químicas. Essa aparente discrepância entre a teoria e a observação experimental pode ser explicada pelo fenômeno da hibridização [59]. Quando um átomo de carbono está no seu estado excitado, um elétron da camada 2s absorve energia, sendo promovido para um dos orbitais p vazios, de modo que o carbono passa a ter quatro elétrons desemparelhados, sendo então capaz de formar quatro ligações covalentes, como indica a Figura 2.1b.

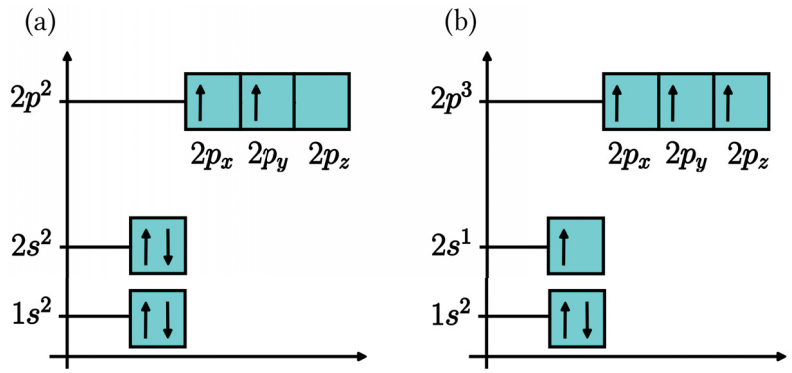


Figura 2.1 – Representação da configuração eletrônica do carbono no seu estado (a) fundamental e (b) excitado. Adaptada da referência [60].

Na presença de outros átomos, o sistema eletrônico tende a um estado de minimização de energia total dos elétrons, de modo que os orbitais atômicos s e p se reorganizam para formar novos orbitais híbridos do tipo [59]: sp^3 (Figura 2.2a), quando o orbital 2s é misturado com três orbitais p, dando à molécula a geometria tetraédrica; sp^2 (Figura 2.2b), quando o orbital 2s é misturado com dois orbitais p, formando três orbitais híbridos sp^2 iguais, dando à molécula a geometria trigonal plana; e sp (Figura 2.2c), quando o orbital 2s é misturado com um orbital p, formando dois orbitais híbridos sp iguais, dando à molécula a geometria linear. Esse fenômeno permite que o carbono realize quatro ligações covalentes e, consequentemente, possa se combinar com outros átomos ou com ele mesmo para formar diversos novos elementos, que são conhecidos como alótropos do carbono.

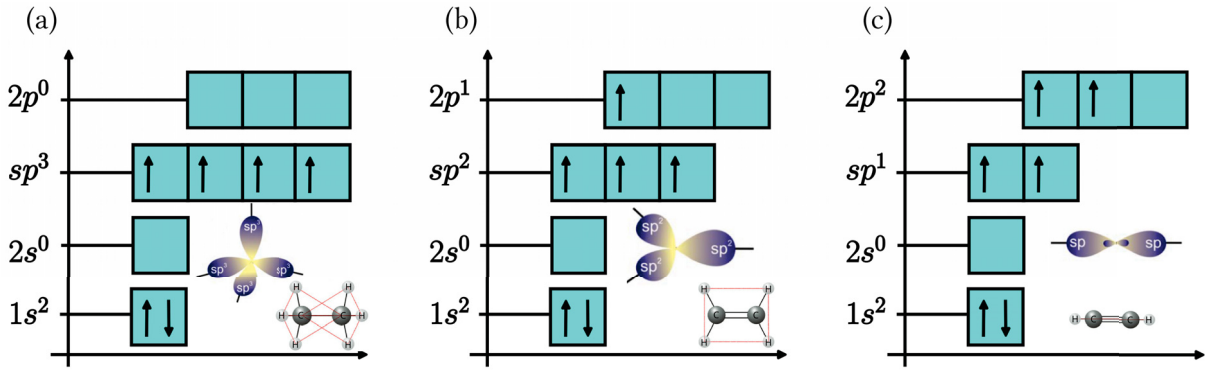


Figura 2.2 – Representação da configuração eletrônica do carbono para hibridização do tipo (a) sp^3, (b) sp^2 e (c) sp. Adaptada da referência [60].

2.2 NANOMATERIAIS A BASE DE CARBONO

As duas formas cristalinas naturais alótropas do carbono são o grafite (hibridização sp^2) e o diamante (hibridização sp^3). Por muito tempo, acreditava-se que essas eram as únicas formas existentes, até que formas artificiais começaram a ser sintetizadas. Em 1985, Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley, usando técnicas de vaporização a laser no grafite, descobriram

a molécula de *Buckminsterfullerene* (fulereno) [7], uma estrutura zero-dimensional (0D) formada inteiramente por átomos de carbono dispostos em uma forma esférica, semelhante a uma bola de futebol. Seis anos mais tarde, o físico Sumio Iijima descobriu os CNTs, que podem ser vistos como folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica [9], em uma topologia 1D. Foi só recentemente, em 2004, que Andre Geim e Konstantin Novoselov conseguiram isolar uma única camada de átomos de carbono (folha de grafeno) a partir da esfoliação mecânica de um bloco de grafite, usando uma fita adesiva [8]. O grafeno é uma monocamada 2D feita unicamente por átomos de carbono distribuídos em uma estrutura cristalina hexagonal, formando uma rede semelhante a um favo de mel. Ele pode ser visto como a unidade básica da qual se derivam alótropos com outras dimensionalidades, conforme ilustra a Figura 2.3.

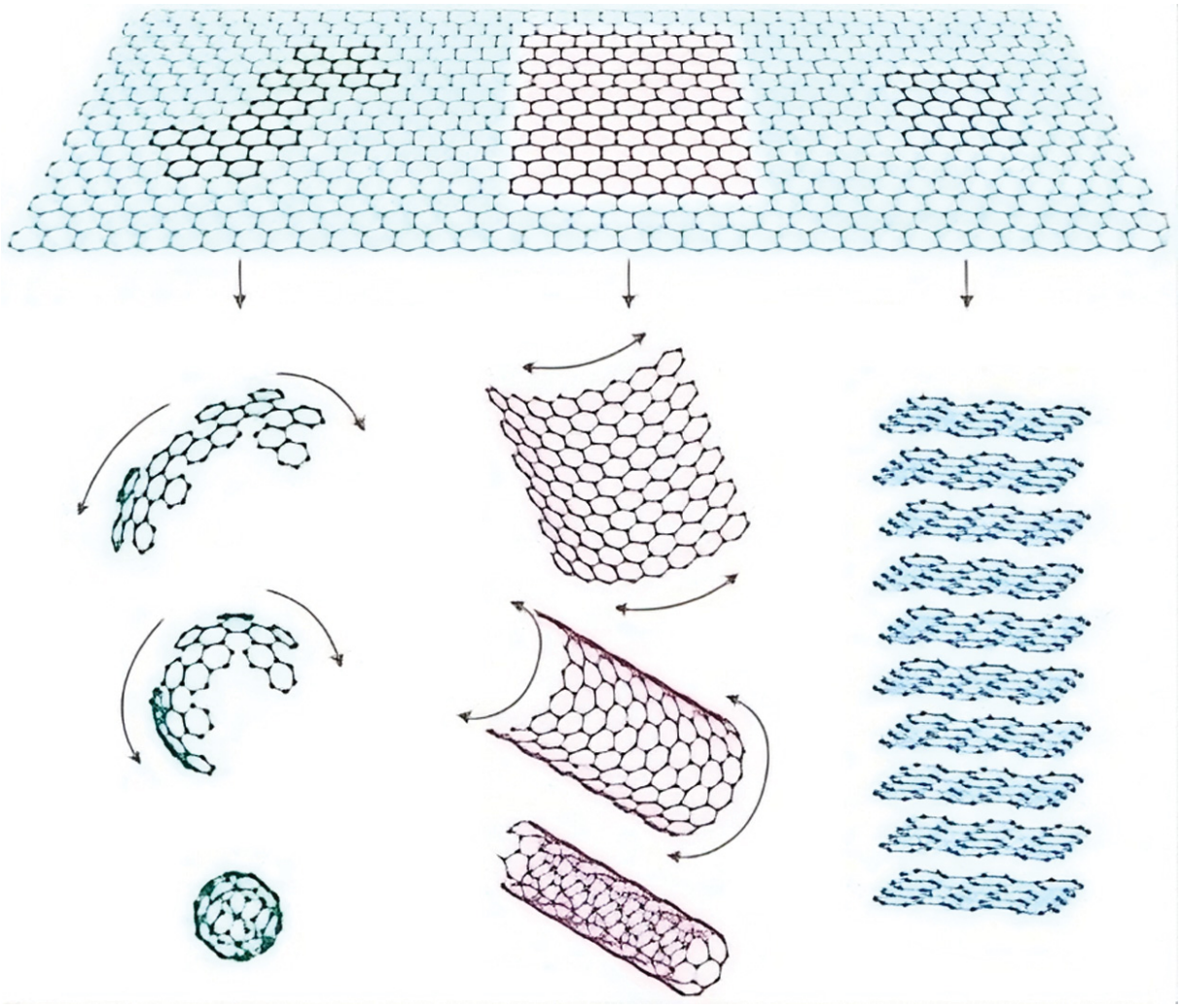


Figura 2.3 – Representação do grafeno como unidade básica para construção de outros alótropos do carbono. Ele pode ser embrulhado em fulereno (0D), enrolado em nanotubo (1D) ou empilhado em grafite, um material tridimensional (3D). Retirada da referência [61].

Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas características dos principais alótropos do carbono.

Tabela 2.1 – Dimensão, hibridização e propriedades eletrônicas dos principais alótropos do carbono. Adaptada da referência [59].

	Fulereno	**Nanotubos de carbono**	**Grafeno**	**Diamante**
Dimensão	0D	1D	2D	3D
Hibridização	sp^2	sp^2	sp^2	sp^3
Propriedades eletrônicas	Semicondutor	Metal/Semicondutor*	Semimetal	Isolante

*Dependendo da quiralidade.

2.2.1 Grafeno, grafinos e grafidinos

A síntese do grafeno desencadeou uma revolução na ciência dos materiais, impulsionando a exploração e síntese de diversos outros nanomateriais a base de carbono que foram teoricamente propostos no passado [62]. Uma das famílias de alótropos de carbono que tem ganhado considerável atenção nas últimas duas décadas é composta por estruturas planas de carbono com a espessura de um átomo, semelhantes ao grafeno, caracterizadas por apresentarem átomos de carbono com hibridização sp e sp^2 [63, 64]. Do ponto de vista teórico, membros dessa família podem ser construídos substituindo-se algumas ou todas as ligações carbono-carbono do grafeno por grupos acetilênicos ($-C\equiv C-$). Nesse sentido, as estruturas resultantes podem ser vistas como a combinação de dois alótropos de carbono amplamente conhecidos (ver a Figura 2.4a): o grafeno, que contém apenas hibridização sp^2, e o *carbyne* (cadeia linear de acetilenos) [65], que contém apenas hibridização sp. Por apresentarem também hibridização sp, essas estruturas podem exibir propriedades físicas diferentes [66–69] de outros alótropos de carbono, como o grafeno e os CNTs, que possuem apenas hibridização sp^2.

Dependendo do número n de grupos acetilênicos, membros da família de alótropos de carbono que exibem hibridização sp + sp^2 são classificados em diferentes categorias, tais como GY, para $n = 1$, GDY, para $n = 2$, grafitrino, para $n = 3$ e, de forma geral, grafi-n-ino, para qualquer n, com $n = 0$ se referindo ao grafeno, conforme ilustra a Figura 2.4b. Historicamente, os estudos sobre esses alótropos de carbono teve dois marcos importantes: o primeiro foi em 1987, quando Baughman e colaboradores [28] propuseram os primeiros modelos estruturais de GYs; o segundo, dez anos depois, quando Haley e outros pesquisadores [29] propuseram os primeiros modelos de GDYs. Por essa razão, GDYs são frequentemente considerados uma família separada da família dos GYs [70, 71]. No entanto, de forma geral, GDYs pode ser vistos como GYs, aonde todos os grupos acetilênicos ($-C\equiv C-$) são substituídos por grupos diacetilênicos ($-C\equiv C-C\equiv C-$).

Em princípio, existe infinitas combinações de átomos de carbono que apresentam hibridização sp ou sp^2, resultando em um número infinito de novas estruturas. No entanto, até o momento, GYs e GDYs são as duas principais classes estudadas, por serem estruturalmente e termodinamicamente estáveis e devido à falta de estratégias eficazes de sintetização de estruturas com $n \geq 3$ [72].

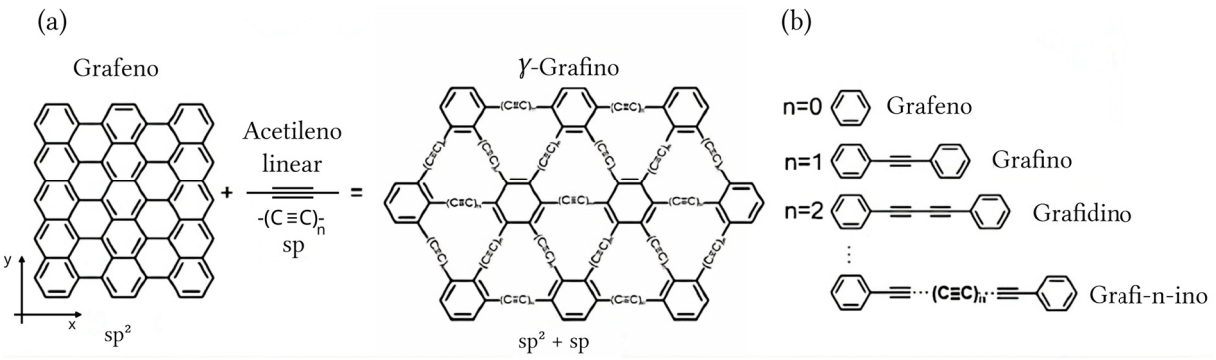


Figura 2.4 – Esquema ilustrando (a) como o γ-GY é construído teoricamente a partir do grafeno, adicionando entre os grupos aromáticos cadeias de acetileno linear, conhecidas como *carbyne* e (b) a classificação dos membros da família de alótropos de carbono que exibem hibridização sp + sp^2, de acordo com o número n de grupos acetilênicos inseridos. Essas estrutura são apenas um fragmento das estruturas contínuas mostradas em (a). Adaptada da referência [73].

É comum denominar as direções do grafeno como *"zigzag"* e *"armchair"*, de acordo com a orientação das ligações em relação a um determinado eixo da rede [74]. Na Figura 2.4a, observando o padrão da borda ao longo da direção vertical, vemos que os átomos de carbono seguem uma trajetória em ziguezague, caracterizando o padrão *zigzag*, enquanto na direção horizontal, os átomos de carbono formam uma trajetória que se assemelha aos apoios de braço de uma cadeira, caracterizando o padrão *armchair*. Neste trabalho, vamos nos referir às orientações dos GYs e GDYs de forma análoga, segundo a orientação original do grafeno que formou a respectiva estrutura.

Dependendo das combinações de átomos de carbono com hibridização sp e sp^2, vários tipos de GYs e GDYs são propostos. Atualmente, ainda não existe uma nomenclatura padrão para designar os diferentes tipos dessas estruturas. Em seu trabalho original, Baughman *et al.* [28] designaram os sete tipos de GYs propostos dentro de uma nomenclatura simplificada, que define o número de átomos de carbono em diferentes anéis da estrutura (três anéis distintos). Já Ivanovskii [75], numera os GYs e GDYs de um a sete de modo mais simples, isto é, de GY1/GDY1 até GY7/GDY7. Por outro lado, outros autores atribuem prefixos aos nomes usando letras gregas [30]. Neste trabalho, adotamos a nomenclatura que diferencia os diversos tipos de GYs e GDYs por meio de letras gregas, pois acreditamos que essa notação é mais clara e evita confusões.

A maioria dos trabalhos reportados exploram três tipos de GYs/GDYs específicos: α-, β- e γ-GY/GDY. Na nomenclatura de Baughman, eles são designados como: 18,18,18-grafino/grafidino, 12,12,12-grafino/grafidino e 6,6,6-grafino/grafidino, respectivamente, enquanto na nomenclatura de Ivanovskii, são nomeados como: GY7/GDY7, GY4/GDY4 e GY1/GDY1, em ordem correspondente. Essas estruturas estão representadas na Figura 2.5 e são obtidas teoricamente introduzindo no grafeno grupos acetilênicos ($-C\equiv C-$) entre todos os átomos de carbono, entre os pares de átomos de carbono com hibridização sp^2, e entre os vértices dos anéis aromáticos, respectivamente. De acordo com isso, α-, β- e γ-GY/GDY possuem 100%, 66, 67% e 33, 33% de grupos acetilênicos em suas estruturas, seguindo a mesma sequência. Isso

resulta em estruturas com porosidades diferentes, o que pode estar diretamente relacionado com propriedades físicas distintas, como condutividade térmica, condutividade elétrica e resistência mecânica, para os diferentes tipos de GYs e GDYs.

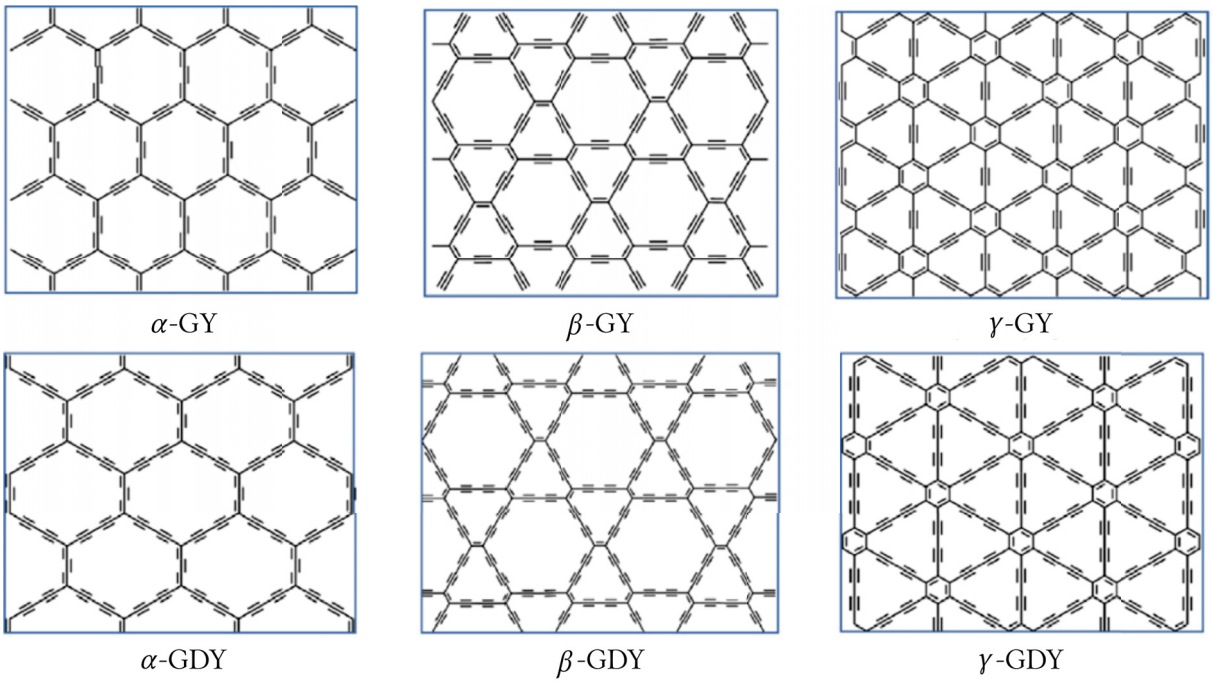


Figura 2.5 – Representação dos modelos estruturais para α-, β- e γ-GY/GDY, sendo este último o único tipo que mantém os anéis aromáticos do grafeno. Adaptada da referência [76].

Assim como o grafeno, GYs e GDYs podem, em princípio, ser estruturados em diversas topologias. Até o momento, a maioria das pesquisas sobre propriedades térmicas tem se concentrado em topologias como folhas, nanofitas, nanotubos e nanorolos. Na sequência, discutimos as principais características de cada uma dessas topologias. Embora topologia seja um termo mais amplo e possa assumir diversos significados, dependendo do contexto, nossa discussão se refere a diferentes formas de materiais compostos exclusivamente de átomos de carbono.

2.2.1.1 Folhas e nanofitas

Folhas de grafeno, GY ou GDY são estruturas 2D compostas por átomos de carbono arranjados em uma única camada, formando uma rede planar contínua. Por outro lado, nanofitas desses materiais são estruturas 1D vistas como faixas estreitas e alongadas, que podem ser obtidas teoricamente cortando-se uma folha desses materiais em determinada orientação [10], como ilustra a Figura 2.6. Enquanto folhas de carbono são monocamadas contínuas, que não possuem largura definida ou bordas distintas, nanofitas de carbono são faixas estreitas com largura finita (que pode variar de algumas dezenas a poucos nanômetros) e bordas distintas. A diferença de dimensionalidade entre folhas e nanofitas do mesmo material pode resultar em propriedades físicas completamente distintas [44].

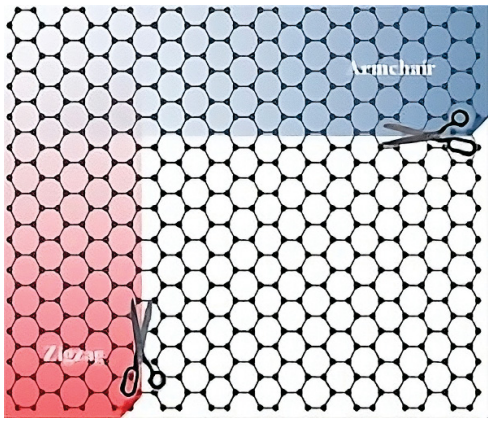


Figura 2.6 – Representação esquemática do corte de uma folha de grafeno para obter nanofitas com padrão *zigzag* e *armchair*. Nanofitas de GY e GDY podem ser obtidas de forma semelhante [77–79]. Retirada da referência [10].

2.2.1.2 Nanotubos e nanorolos

Nanotubos são estruturas 1D que, do ponto de vista topológico, podem ser vistos como monocamadas enroladas em uma configuração cilíndrica, formando um tubo, conforme indica a Figura 2.7. A quiralidade do nanotubo é determinada por um par de índices inteiros (n, m) (ver a Figura 2.7a), que denotam múltiplos dos vetores de base $(\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2)$ da folha que o originou. Esses índices definem o vetor $\boldsymbol{C_h}$ que determina a direção de enrolamento, em torno do eixo T, classificando os nanotubos em *zigzag* (se $m = 0$), *armchair* (se $n = m$) ou *quirais* (se $n \neq m$). Dependendo do número de folhas enroladas para formar o nanotubo, ele pode ser classificado como nanotubo de parede única (SWCNT, do inglês, *Single-Walled Carbon Nanotube*), conforme ilustrado na Figura 2.7c, ou nanotubo de parede múltipla (MWCNT, do inglês, *Multi-Walled Carbon Nanotube*), como mostra a Figura 2.7d [80, 81].

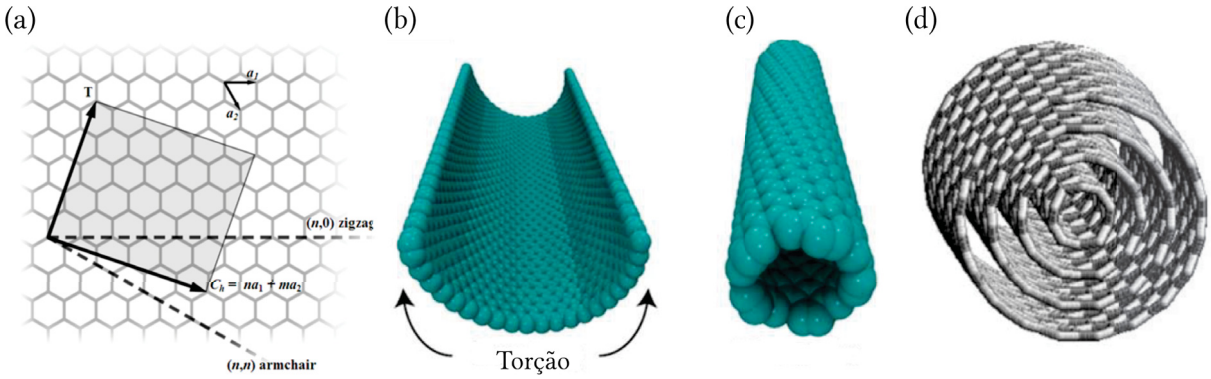


Figura 2.7 – Representação estrutural de (a) uma folha de grafeno (b) sendo enrolada em um (c) SWCNT; (d) MWCNT. A quiralidade do nanotubo formado é determinada pelo vetor $\boldsymbol{C_h}$. Nanotubos de GY/GDY são similares [82]. Figura (a) retirada da referência [83]; (b-c) adaptada da referência [84]; (d) retirada da referência [85].

Nanorolos são estruturas 1D que consistem em monocamadas enroladas em forma de papiro, como ilustra a Figura 2.8. Do ponto de vista topológico, nanorolos podem ser

considerados como folhas enroladas em uma topologia que segue uma espiral Arquimediana (ver a Figura 2.8c) [11]. Assim, dado um raio interno r_0, o espaçamento entre camadas h e o número de voltas N, os pontos r que pertencem ao nanorolo são dados pela equação polar que descreve uma espiral de Arquimedes, expressa por:

$$r = r_0 + \frac{h}{2\pi}\phi, \tag{2.1}$$

com ϕ variando de 0 a $2\pi N$.

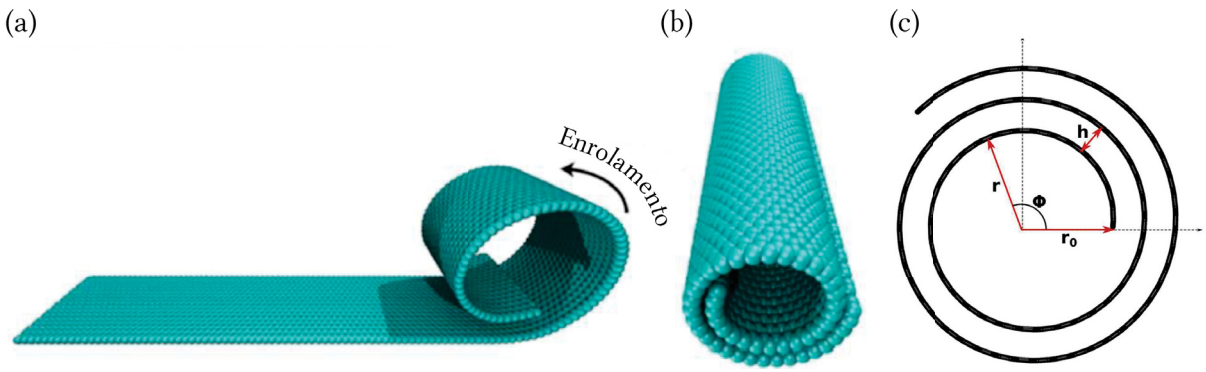


Figura 2.8 – Representação estrutural de (a) uma folha de grafeno sendo enrolada em (b) um nanorolo de carbono; (c) vista da seção transversal do nanorolo formado, com as definições das variáveis presentes na equação Equação (2.1). Nanorolos de GY/GDY são similares [86]. Figura (a-b) adaptada da referência [84]; (c) retirada da referência [11].

Embora ainda não exista na literatura uma definição precisa da quiralidade dos nanorolos, ao determinar a direção de enrolamento, de forma análoga aos nanotubos, é possível formar nanorolos *zigzag*, *armchair* e *quirais*. Na prática, não é possível ter controle sobre o tipo de nanorolo formado durante o processo de síntese, devido à topologia de paredes abertas [11].

A topologia de nanorolos foi inicialmente proposta por Bacon em 1960, após suas observações dos produtos de experimentos de descarga de arco utilizando eletrodos de grafite [87]. Somente décadas mais tarde, avanços significativos nas técnicas de imagem permitiram a confirmação do modelo estrutural proposto [88].

O processo de enrolamento de uma folha para formar um nanorolo é uma competição entre um custo de energia necessário para flexionar a folha e um ganho de energia devido às interações de vdW, associado à criação de regiões de sobreposição da folha. A Figura 2.9 mostra a variação da energia total (relativa à uma folha de grafeno não flexionada) durante o processo de enrolamento de uma folha de grafeno para formar um CNS, considerando o Campo de Força Universal (UFF, do inglês, *Universal Force Field*) [89]. Como a configuração planar é muito estável, para enrolar é necessário fornecer energia externa para induzir a flexão. Depois que ocorre sobreposição de determinada área crítica, o processo de enrolamento se torna favorável (a partir da configuração 9 da Figura 2.9) [90, 91, 11].

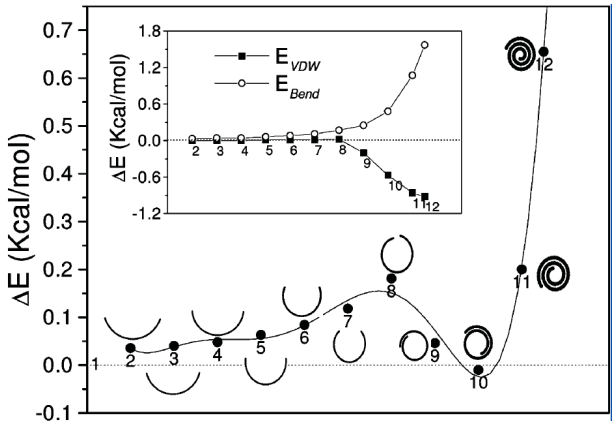


Figura 2.9 – Variação da energia total (relativa à uma folha de grafeno não flexionada) durante o enrolamento de uma folha de grafeno para formar um CNS, considerando o UFF. As energias de flexão (E_{bend}) e vdW (E_{vdw}) são mostradas no gráfico inserido. Retirada da referência [90].

Ao contrário dos nanotubos, que possuem paredes fechadas, nanorolos têm paredes abertas, podendo ser utilizados como eletroatuadores [92] (estruturas com resposta mecânica dependente de carga), em baterias [93, 94], catálise [95], sensores [96, 97], supercapacitores [95, 98] e para armazenamento de gás [99].

2.2.1.3 Síntese

A síntese de materiais 2D, como o grafeno, GY e GDY, desempenha um papel fundamental para suas aplicações tecnológicas. Embora a estrutura planar sugira a possibilidade de derivar nanofitas, nanotubos e nanorolos, cada topologia enfrenta desafios singulares no processo de síntese. Esses desafios são amplificados pela complexidade intrínseca das estruturas e pela necessidade precisa de controle sobre parâmetros como tamanho, forma e orientação.

Nos últimos anos, várias técnicas foram propostas para a síntese do grafeno. No entanto, esfoliação mecânica [8], esfoliação química [100], síntese química [101] e deposição química de vapor [102] são os métodos mais utilizados atualmente [103, 104].

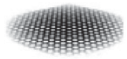
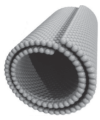
A síntese de GYs e GDYs ainda é um desafio. Dentre os três tipos mais estudados, γ-GY/GDY são mais fáceis de sintetizar, por conterem anéis de benzeno em suas estruturas e, portanto, serem mais estáveis do que o α- e β-GY/GDY. Embora tenham sido propostas algumas estratégias de síntese, o desafio central de desenvolver métodos eficientes e viáveis para a produção de γ-GY/GDY de alta qualidade e em grandes quantidades ainda persiste. Uma abordagem predominantemente comum envolve estratégias *bottom-up*, nas quais moléculas precursoras são manipuladas, formando ligações químicas específicas para criar a estrutura desejada. Duas metodologias proeminentes são destacadas na literatura [69, 76, 66, 62]: reações de acoplamento de Sonogashira, que envolve uma reação de acoplamento C – C entre o carbono sp do alcino e o carbono sp^2 de um precursor substituído por halogênio, e reações de metátese de alcinos, que reconstrói ligações triplas de C – C entre anéis de benzeno, redistribuindo os

alcinos para formar novas ligações. Recentemente, γ-GY [105–110] e γ-GDY [110–114] foram sintetizados com sucesso com base nessas estratégias.

Atualmente, a síntese de nanorolos de GY/GDY apresenta desafios devido à complexidade de sua topologia. Embora nanorolos de outros materiais, como o próprio grafeno [115, 116], já tenham sido produzidos com sucesso, nanorolos de GYs e GDYs ainda não foram sintetizados. No entanto, estudos conduzidos por Solis e colaboradores [86, 117], utilizando simulações de MD e o campo de força reativo ReaxFF [118], mostraram que essas estruturas são estruturalmente e termodinamicamente estáveis, indicando a possível síntese futura, com o avanço da tecnologia e do conhecimento na área.

A Tabela 2.2 apresenta uma visão geral sobre as estruturas de grafeno, GY e GDY que foram sintetizadas experimentalmente e/ou previstas teoricamente até a data deste trabalho.

Tabela 2.2 – Principais topologias 1D e 2D de GY e GDY, sintetizadas experimentalmente e/ou previstas teoricamente, comparadas com estruturas similares de grafeno. Adaptada da referência [75].

Topologia		Análogos de GY e GDY
	2D grafeno	Experimental;* teórico
	1D nanofitas	Experimental;* teórico
	1D nanotubos	Experimental;* teórico
	1D nanorolos	Teórico

*Somente o tipo γ.

2.2.1.4 Propriedades térmicas

A compreensão do transporte térmico no grafeno, GY e GDY em diferentes topologias tem sido objeto de extensa investigação na literatura científica. Balandin e outros pesquisadores [119] mensuraram a capacidade de condução de calor de uma folha de grafeno suspensa utilizando espectroscopia Raman microscópica confocal. Eles suspenderam a folha de grafeno sobre uma trincheira que continha um substrato de dióxido de silício sobre uma camada de silício. A sensibilidade à temperatura do pico de emissão no espectro Raman, referente ao grafeno, permitiu monitorar as mudanças locais de temperatura causadas pela variação da potência de excitação de um laser focalizado na folha de grafeno. Relacionando matematicamente o aumento da temperatura local com a potência do laser, foi possível extrair o valor de κ. O estudo revelou que o grafeno suspenso exibe uma condutividade térmica extremamente alta, $\sim 4840 - 5300\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$, à temperatura ambiente.

Simulações de NEMD, utilizando o campo de força Tersoff [120], revelaram valores mais baixos de κ para nanofitas de grafeno (GNRs, do inglês, *Graphene Nanoribbons*), $\sim 218\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ e $\sim 472\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ para nanofitas do tipo *armchair* e *zigzag*, respectivamente, com 11 nm de comprimento e 2 nm de largura. Utilizando o mesmo método, mas com o campo de força REBO, Hu *et al.* [121] encontram valores de $\sim 1700\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ e $\sim 2000\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ à 400 K, para nanofitas do tipo *armchair* e *zigzag*, respectivamente, com 5,7 nm de comprimento e 1,5 nm de largura.

Evans e seus colegas [122] investigaram as propriedades térmicas de folhas e nanofitas de grafeno utilizando EMD e o campo de força Tersoff. Observou-se uma redução na condutividade térmica das folhas quadradas à medida que seu tamanho aumentou de 20 até 50 Å, até atingir certa convergência entre 8000 e $10.000\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ a partir disso. Para as GNRs com dimensões 10 nm×1 nm, foi encontrada valores de κ da ordem de $3000\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ à temperatura ambiente. Também foi constatado um aumento de 500 para $7000\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ nessa grandeza à medida que a largura das nanofitas variou de 10 até 100 Å. Resultados parecidos foram obtidos com o campo de força Tersoff otimizado [123], indicando que a condutividade térmica diminui de forma monotônica com o aumento da temperatura, seguindo uma relação aproximada de $\kappa \sim T^{-1,52}$ (Figura 2.10a), e do comprimento das nanofitas (Figura 2.10b).

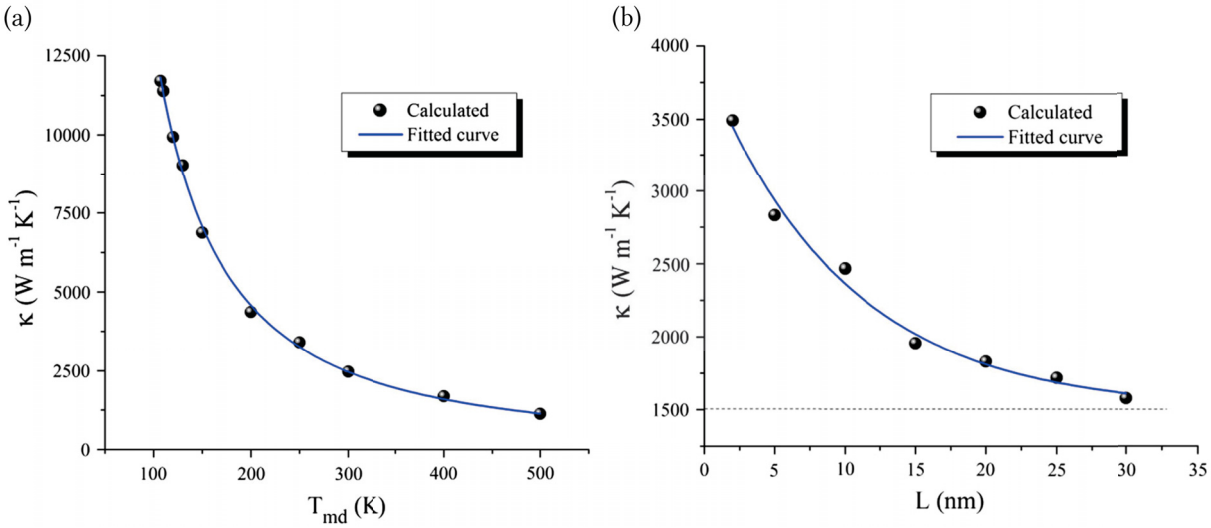


Figura 2.10 – Condutividade térmica de uma nanofita de grafeno em função (a) da temperatura, com $L = 10$ nm e (b) do comprimento, com $T = 300$ K. Retirada da referência [123].

Khan *et al.* [124] compararam a utilização dos campos de força Tersoff otimizado e a segunda geração do REBO no cálculo de κ para GNRs utilizando simulações de EMD. Foi observada uma redução nos valores dessa propriedade física conforme a temperatura aumenta, seguindo uma relação aproximada de $\kappa \sim T^{-1}$ no caso do potencial Tersoff otimizado, e linear, no caso do potencial REBO (Figura 2.11a). Também foi constatada uma diminuição da condutividade térmica à medida que o comprimento das nanofitas aumenta, quando se utiliza o potencial Tersoff otimizado, e um aumento desta quando se utiliza a segunda geração do REBO

(Figura 2.11b). Além disso, para uma faixa específica de comprimento, essa grandeza apresentou uma tendência crescente com o aumento da largura, independentemente do potencial utilizado (Figura 2.11c). Foi concluído que o potencial Tersoff otimizado proporciona uma descrição melhor do transporte térmico, em comparação com a segunda geração do REBO, devido à sua formulação mais sofisticada e inclusiva de efeitos de curto e longo alcance nas interações atômicas, permitindo uma melhor reprodução dos dados experimentais.

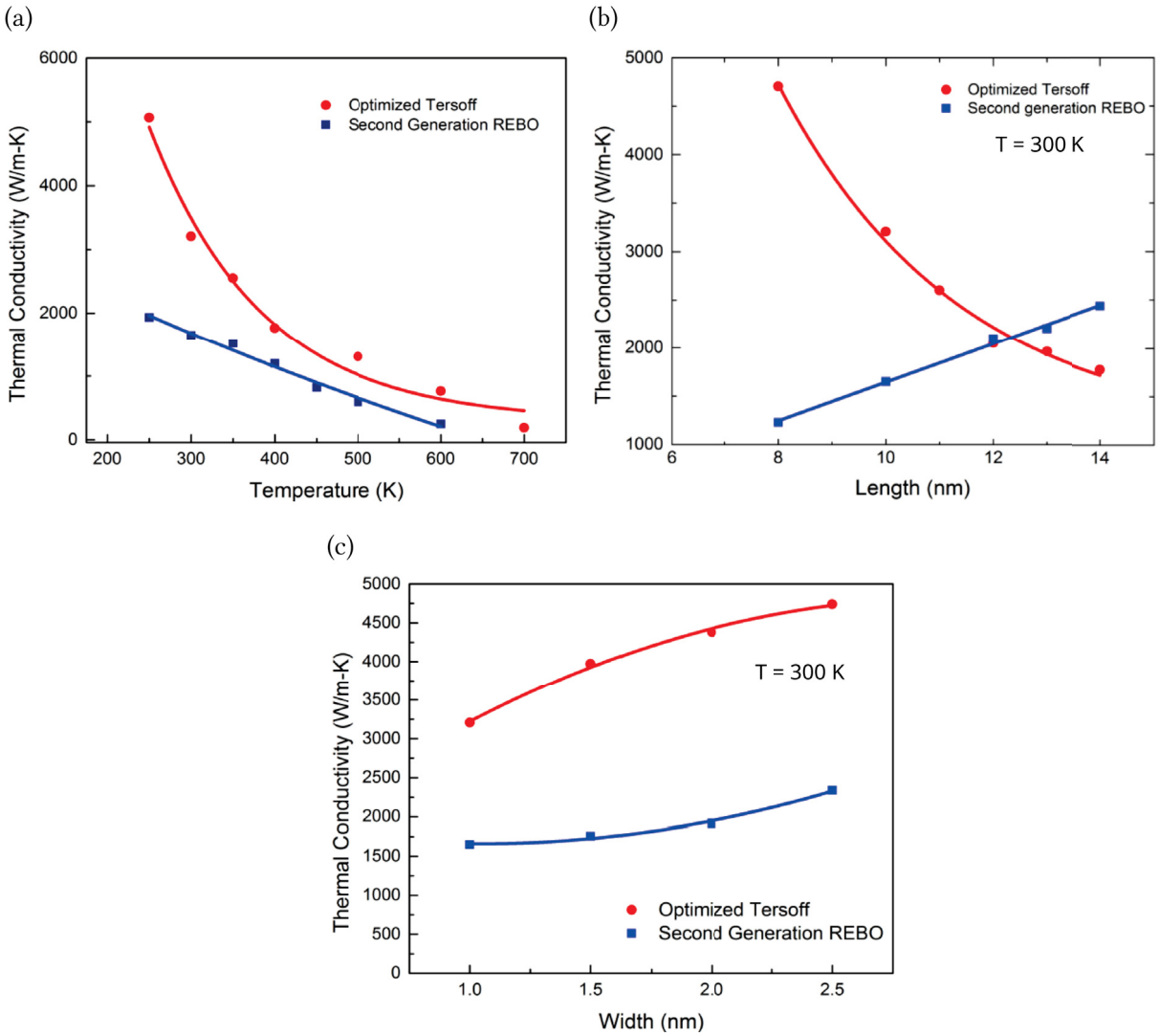


Figura 2.11 – Variação da condutividade térmica de uma nanofita de grafeno em relação (a) à temperatura, mantendo o comprimento de 10 nm e largura de 1 nm constantes; (b) ao comprimento, com largura fixa de 1 nm e (c) à largura, com comprimento constante de 10 nm. Retirada da referência [124].

A condutividade térmica de CNTs[1] tem sido mensurada experimentalmente e calculada teoricamente por diversos métodos. Estudos experimentais relatam valores de ~3000 W m^{-1} K^{-1} [125] e ~3500 W m^{-1} K^{-1} [126] para MWCNTs e SWCNTs individuais, à temperatura ambiente, respectivamente.

[1] A condutividade térmica de nanotubos e nanorolos é comumente determinada ao longo da direção axial dessas estruturas. Portanto, neste trabalho, quando mencionamos os valores de κ dessas topologias, estamos nos referindo especificamente ao valor dessa grandeza ao longo dessa direção.

Simulações de MD relatam valores de κ entre $\sim 2800 - 6000\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ para SWCNTs à temperatura ambiente [127]. Berber *et al.* [128] avaliaram a dependência da condutividade térmica com a temperatura em SWCNTs isolados, utilizando simulações de Dinâmica Molecular Homogênea de Não-Equilíbrio (HNEMD, do inglês, *Homogeneous Non-Equilibrium Molecular Dynamics)* e o campo de força Tersoff. Os resultados indicaram valores de $6600\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ a 300 K, aumentando para temperaturas mais baixas, seguindo uma relação aproximada de $\kappa \sim T^{-1}$. Uma relação semelhante foi encontrada para uma folha de grafeno isolada, utilizada como referência (Figura 2.12a). É possível observar que, para $T \geq 300\,\mathrm{K}$ não há diferença significativa entre os valores encontrados para a folha e o SWCNT, embora para temperaturas mais baixas a estrutura planar supere a torcida no desempenho de transporte térmico. Isso sugere que o efeito do enrolamento pode ser mais relevante no transporte térmico para temperaturas abaixo da temperatura ambiente.

Pereira *et al.* [129] investigaram a relação entre o comprimento de SWCNTs e sua capacidade de conduzir calor por meio de simulações de EMD, utilizando o campo de força Tersoff. Foi constatado um aumento da condutividade térmica com o comprimento, alcançando uma convergência em torno de $1700\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ para $L > 5\,\mathrm{nm}$, em concordância com outros trabalhos [130, 131]. Utilizando NEMD e o campo de força Tersoff otimizado, Cao e colaboradores [132] observaram um aumento de κ para SWNCTs à medida que o diâmetro aumentava e o comprimento permanecia fixo (Figura 2.12b). Uma relação semelhante foi observada para o comportamento dessa grandeza em função do comprimento, mantendo o diâmetro fixo, para SWNCTs com padrão *armchair* e *zigzag* (Figura 2.12c-d). Em contrapartida, utilizando o mesmo método e a segunda geração do potencial REBO, Thomas *et al.* [133] relataram uma diminuição desse parâmetro para SWNCTs à medida que o diâmetro aumentava, sendo mais alta que a do grafeno para diâmetros pequenos. Isso sugere que o comportamento da condutividade térmica com o diâmetro de SWNCTs é influenciada pela escolha do potencial utilizado nas simulações de MD.

As referências [134, 135] fornecem valores de κ para CNTs obtidos via métodos experimentais e a partir de simulações de MD, considerando uma variedade de comprimentos, diâmetros, quiralidades e campos de força (no caso das simulações), empregando diversas metodologias. De maneira geral, a partir da análise de diversos artigos, ambos os estudos concluem que há uma concordância entre as simulações e as medições experimentais no que diz respeito à alta condutividade térmica dos CNTs. No entanto, existe uma discrepância entre os valores obtidos a partir de experimentos e de simulações. Essa discrepância pode ser atribuída a vários fatores, como a dificuldade de reproduzir fielmente as condições reais de um experimento nas simulações, as limitações dos campos de força utilizados nos modelos teóricos, os desafios experimentais para medir κ, e as diferenças nas escalas de tempo e tamanho utilizadas em experimentos e simulações de MD.

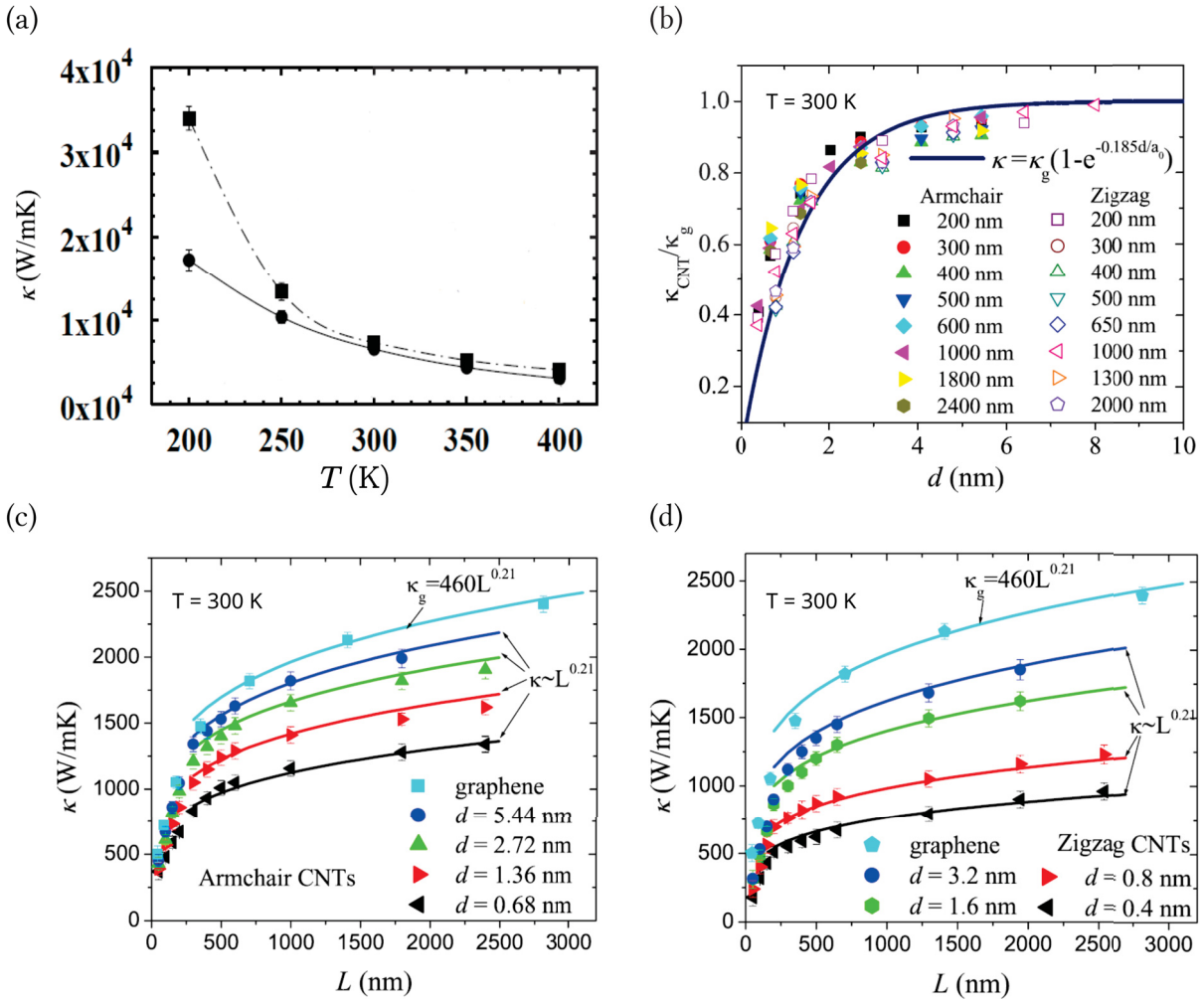


Figura 2.12 – Variação da condutividade térmica de (10, 10) SWCNTs em relação (a) à temperatura (linha sólida). A linha tracejada representa a condutividade térmica de uma folha de grafeno; (b) ao diâmetro, com os valores normalizados pelo valor para do grafeno (κ_g) com o mesmo comprimento; (c) e (d) ao comprimento. Figura (a) adaptada da referência [128]; (b-d) retirada da referência [132].

Embora o transporte térmico em folhas, nanofitas e nanotubos tenha sido amplamente discutido e compreendido na literatura científica, nosso entendimento sobre o mesmo em relação aos nanorolos ainda é limitado. Até a data desta pesquisa, não encontramos estudos experimentais que abordem esse tema. Isso se deve aos desafios na fabricação de CNSs de alta qualidade e em grande escala e na medição precisa de sua condutividade térmica. Além disso, há escassez de estudos teóricos, provavelmente pela dificuldade de modelar computacionalmente essas estruturas e pela necessidade de campos de força mais complexos, que levem em conta as interações de vdW envolvidas.

Simulações de NEMD, utilizando o campo de força AIREBO, mostraram que CNSs exibem κ menor que GNRs, à temperatura ambiente [136], diminuindo em aproximadamente 8, 9% à medida que o número de voltas do nanorolo aumenta de 1 até 3 (Figura 2.13a). Entretanto, esses resultados são questionáveis. Primeiramente, como ilustra o gráfico da Figura 2.9, é necessário a sobreposição de determinada área crítica para que o CNS se mantenha estável,

de modo que um nanorolo com uma única volta não se manteria estável no decorrer da simulação dinâmica. Além disso, os autores não deixaram claro se o comprimento e diâmetro dos CNSs foram mantidos fixos. Como mostra a Equação (2.1), para um mesmo raio interno, números distintos de voltas resultam em CNSs com diâmetros diferentes. Dessa forma, em princípio, não seria possível determinar se a diminuição na condutividade térmica foi causada pela mudança no número de voltas ou do diâmetro. Os autores também observaram que um aumento na temperatura de 300 K para 400 K resultou em uma redução de aproximadamente 16, 5% dessa grandeza, tanto para os CNS quanto para a GNR (Figura 2.13b). Isso evidencia a complexidade de estabelecer correlações entre a condutividade térmica de nanorolos e seus parâmetros estruturais, como número de voltas, diâmetro e comprimento. Na prática, esses parâmetros estão interligados, e não possuímos controle absoluto sobre eles durante a simulação. Na Equação (2.1), ao escolhermos o raio interno e o número de voltas, o espaçamento entre camadas não é um parâmetro independente, mas sim uma função dessas outras variáveis, dado que as dimensões da folha a ser enrolada são finitas.

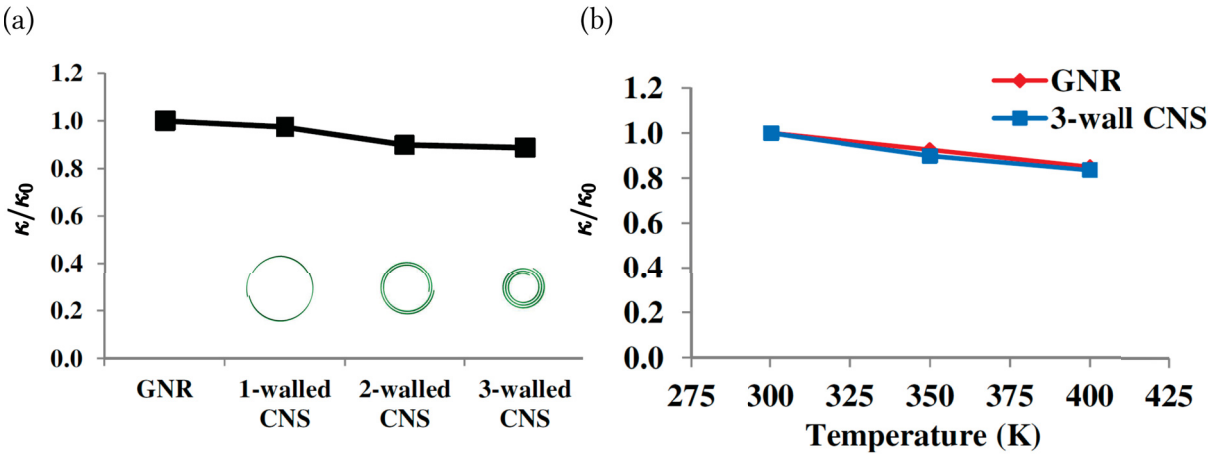


Figura 2.13 – Variação da condutividade térmica relativa de CNSs com respeito (a) ao número de voltas e (b) à temperatura. Os valores foram normalizados pelo valor para a GNR ($\kappa_0 = 484\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$) que originou os CNSs. Adaptada da referência [136].

Devido às dificuldades de síntese de GYs e GDYs, a maioria dos estudos reportados na literatura sobre as propriedades térmicas dessas estruturas se baseia em simulações de MD, e se referem, na sua grande maioria, ao tipo γ.

Utilizando simulações de NEMD com o campo de força AIREBO, Zhang e colaboradores [137] investigaram o transporte térmico em folhas de α-, β- e γ-GY, com dimensões de 20×20 nm. Os resultados indicaram que a presença de grupos acetilênicos causa uma significativa redução na capacidade de condução de calor dos GYs, quando comparada com a do grafeno. Isso foi atribuído à baixa densidade atômica dessas estruturas e às ligações sp mais fracas nos grupos acetilênicos, quando comparadas às ligações sp^2 fortes do grafeno. Observou-se que, à temperatura ambiente, a condutividade térmica diminui gradualmente com o aumento da porcentagem de grupos acetilênicos, como indica a Figura 2.14a. Embora o α-GY tenha

uma porcentagem maior de grupos acetilênicos do que o β-GY, ele exibiu maior valor de κ, possivelmente devido às diferentes configurações estruturais, especialmente a configuração hexagonal do α-GY. Nesse sentido, os autores concluíram que a condutividade térmica dos GYs depende não apenas da densidade de grupos acetilênicos, mas também da geometria da estrutura. Não foi observada uma diferença significativa entre os valores dessa grandeza ao longo das direções *zigzag* (x) e *armchair* (y), exceto para o grafeno. Por fim, foi constatado que a condutividade térmica dos GYs é mais sensível do que a do grafeno a variações de temperatura, devido à menor rigidez e maior flexibilidade desses materiais, sendo observada uma redução nos valores dessa propriedade com o aumento da temperatura, na faixa de 200 K a 800 K, conforme ilustrado na Figura 2.14b.

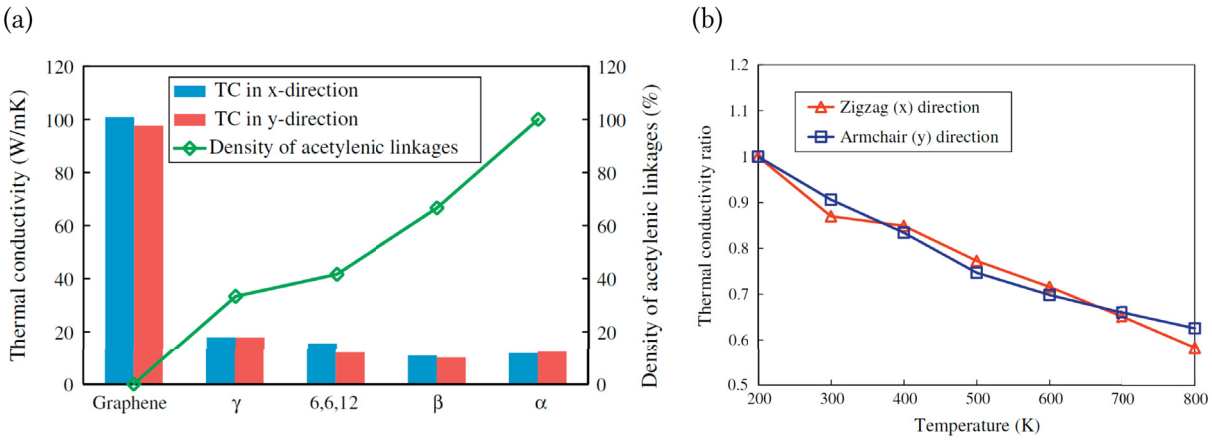


Figura 2.14 – Condutividade térmica nas direções *zigzag* (x) e *armchair* (y) para (a) GYs, em comparação com a do grafeno. As porcentagens de grupos acetilênicos nas estruturas também são mostradas; (b) γ-GY, normalizada pelo valor a 200 K, para diferentes temperaturas. Retirada da referência [137].

Empregando o mesmo método e campo de força que Zhang, Jing *et al.* [138] constataram que a habilidade de conduzir calor de γ-GYs diminui à medida que o número de grupos acetilênicos entre os anéis aromáticos aumenta, como indica a Figura 2.15a. Isso sugere que GDYs possuem condutividade térmica menor do que GYs. Os resultados indicaram valores cerca de duas ou três ordens de grandeza menor do que a do grafeno. Através da análise de fônons, os autores atribuíram esse fato às ligações sp mais fracas nos grupos acetilênicos dos GYs e à incompatibilidade dos modos de vibração da rede mais suaves para os grupos acetilênicos e mais rígidos para os anéis hexagonais, de modo que o transporte térmico nessas estruturas é dominado pelos modos longitudinais de baixa frequência. Também foi observado que GYs apresentam propriedades térmicas isotrópicas (a mesma em todas as direções analisadas), diferente do grafeno, que exibe κ anisotrópica (depende da direção, sendo geralmente maior na direção *zigzag*). Para as nanofitas, os resultados mostraram que a condutividade térmica cresce com o comprimento, mas a tendência crescente é gradualmente enfraquecida à medida que o número de grupos acetilênicos aumenta, conforme ilustrado na Figura 2.15b. A Figura 2.15c indica que, de forma oposta ao que é observado para o grafeno, os valores de κ para nanofitas de γ-GY diminui à medida que sua largura (W) aumenta, especialmente para $W > 5$ nm.

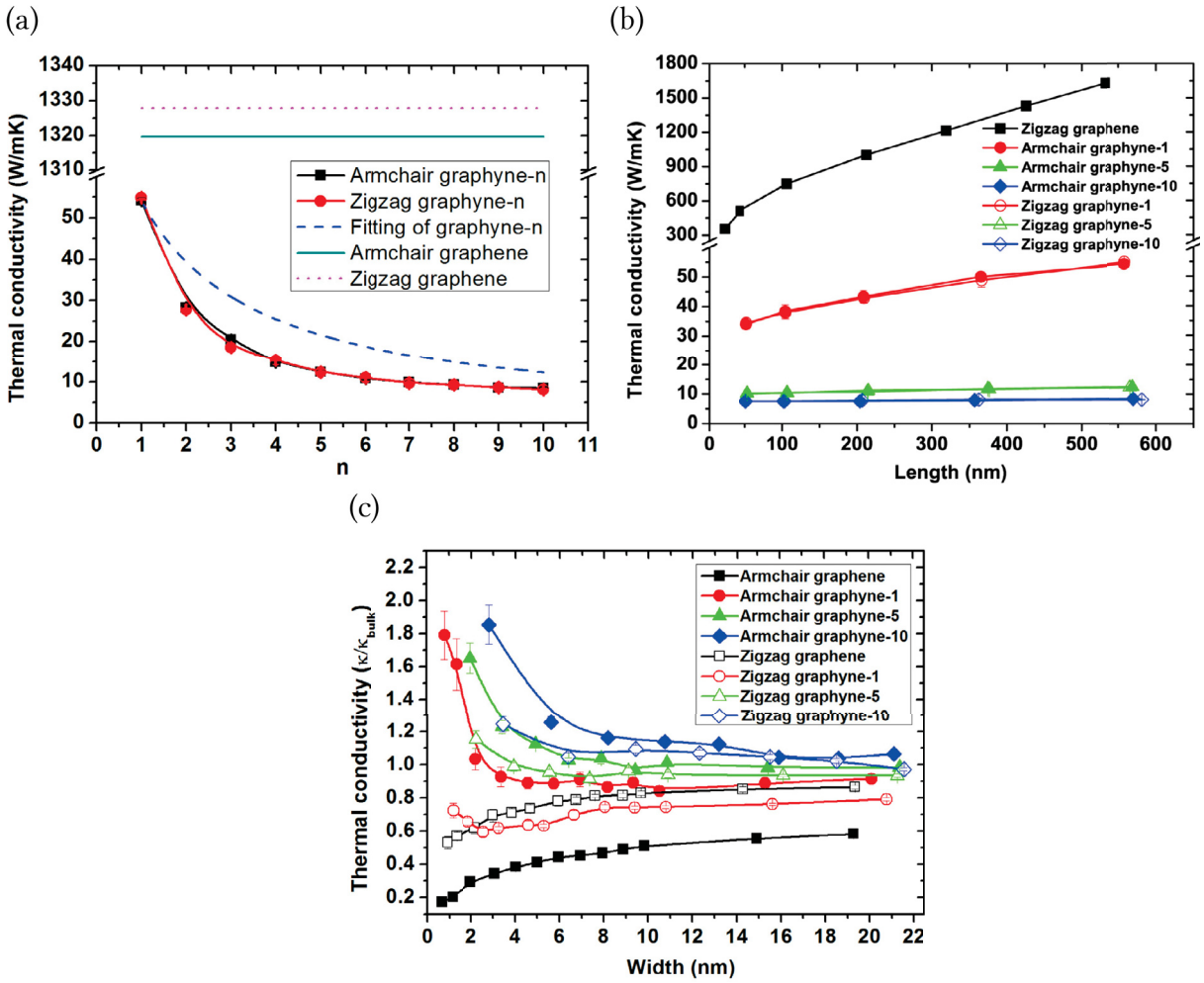


Figura 2.15 – Variação da condutividade térmica de nanofitas de γ-GY-n em função do (a) número de grupos acetilênicos entre os anéis aromáticos (n); (b) comprimento, com $W = 21$ nm e (c) da largura, com $L = 500$ nm. κ_{bulk} é a condutividade térmica das folhas. Retirada da referência [138].

Utilizando o mesmo método e campo de força, Pan *et al.* [139] encontraram resultados diferentes de Jing, relatando um aumento da condutividade térmica para nanofitas de γ-GY à medida que sua largura aumentou, mantendo o comprimento fixo. Os autores também observaram uma notável dependência dessa grandeza com a orientação, sendo esta maior para nanofitas *armchair* em comparação com as *zigzag*, com a mesma largura e comprimento, à temperatura ambiente. Por outro lado, também foi constatada uma diminuição nos valores de κ à medida que a temperatura aumentou, na faixa entre 200 K a 1000 K, mantendo a largura e comprimento fixos, de forma semelhante aos resultados obtidos por Zhang (Figura 2.14b).

Simulações de NEMD e HNEMD, utilizando diferentes campos de força (AIREBO [140] e a segunda geração do REBO [141], respectivamente), mostraram que nanotubos de γ-GY (γ-GNTs) exibem condutividade térmica cerca de uma ou duas ordens de grandeza menor do que CNTs com o mesmo comprimento. Resultados parecidos foram obtidos utilizando simulações de EMD e o potencial AIREBO [142]. Por meio da análise de fônons, os autores justificaram que a baixa eficiência térmica decorre da estrutura atômica única dos GNTs, que consiste de

grupos acetilênicos fracos e anéis hexagonais fortes, resultando em um grande descompasso dos modos de vibração entre esses dois componentes, de modo que o transporte térmico nos GNTs é dominado pelos modos longitudinais de baixa frequência nos grupos acetilênicos. Além disso, foi constatada uma diminuição nos valores de κ dessas estruturas à medida que o número de grupos acetilênicos entre os anéis aromáticos aumentou, como indica a Figura 2.16a. Isso sugere que nanotubos de GDYs possuem condutividade térmica mais baixa do que nanotubos de GYs. A dependência desse parâmetro com o comprimento e diâmetro dos nanotubos também foi investigada. Os resultados mostraram um aumento desta à medida que um desses parâmetros aumentava, enquanto o outro permanecia fixo, como mostra a Figura 2.16b-c.

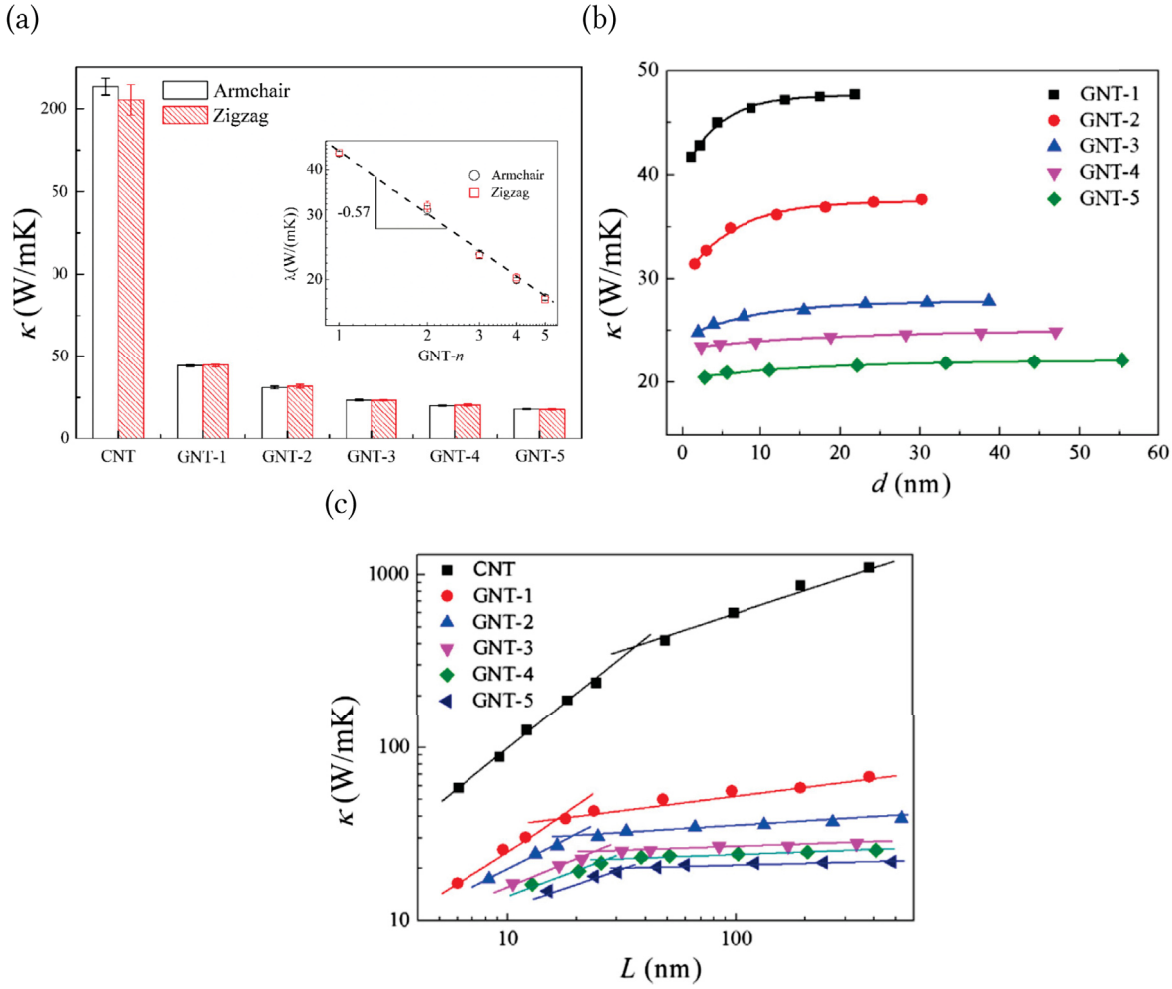


Figura 2.16 – Variação da condutividade térmica de γ-GNTs-n em função do (a) número de grupos acetilênicos entre os anéis aromáticos (n); (b) diâmetro e (c) comprimento. Retirada da referência [141].

Simulações de EMD empregando a segunda geração do campo de força REBO [143] investigaram o transporte térmico em nanotubos de α-, β- e γ-GY. Os resultados revelaram que essas estruturas apresentam uma condutividade térmica consideravelmente menor do que os CNTs. Entre os GNTs, os tipos α-GY e β-GY mostraram valores muito semelhantes, e significativamente mais baixos em comparação com o tipo γ-GY. Os autores atribuíram esse fato à uma velocidade de grupo acústico significativamente inferior, tempos de relaxação e

livre caminho médio de fônons mais curtos, e capacidade térmica volumétrica de fônons mais baixa nos GNTs. Resultados parecidos foram obtidos utilizando simulações de NEMD [42], destacando-se que dentre os GNTs analisados, β- e γ-GNTs apresentaram o menor e maior valor de κ, respectivamente, e que a condutividade térmica de todas as estruturas aumentou à medida que o comprimento dos nanotubos aumentou, sendo menos acentuada para GNTs, em relação aos CNTs. Ramazani *et al.* [143] também constataram uma diminuição dessa propriedade com o aumento da temperatura, na faixa entre 50 K e 400 K, para GNTs.

A pesquisa sobre as propriedades térmicas de nanorolos de GYs e GDYs é extremamente escassa. Até o momento, não foram encontrados na literatura estudos experimentais ou teóricos sobre esse tema. Isso pode ser atribuído a vários motivos. Em primeiro lugar, os nanorolos, de uma maneira geral, são uma área de estudo relativamente nova em comparação com os estudos sobre o grafeno, nanofitas e CNTs, que têm recebido uma atenção considerável nas últimas décadas. Além disso, a síntese controlada e a caracterização precisa dessas estruturas em escala nanométrica apresentam desafios significativos do ponto de vista experimental, o que pode limitar a disponibilidade de amostras. A complexidade das interações entre as diferentes camadas dos nanorolos também pode dificultar a modelagem computacional precisa de suas propriedades térmicas, o que pode desencorajar pesquisas teóricas nessa área. No entanto, com o crescente interesse em aplicações de nanomateriais em dispositivos térmicos, é provável que a pesquisa sobre as propriedades térmicas dos CNSs ganhe mais destaque no futuro, incentivando um aumento na disponibilidade de dados e estudos sobre o assunto. Por exibirem paredes abertas, diferente dos nanotubos, essa topologia pode apresentar uma forma interessante de transportar calor, podendo ter aplicações nas quais outras topologias possuem limitações.

É importante notar que a condutividade térmica de rede obtida através de simulações de MD tende a ser diferente dos valores relatados experimentalmente. Como apontado por muitos pesquisadores [119, 144], essa discrepância pode ser atribuída ao fato de que essa grandeza física é fortemente dependente do tamanho. Simulações de MD se concentram em sistemas da ordem de nanômetros, enquanto experimentalmente, os sistemas analisados possuem dimensões da ordem de micrômetros. Dessa forma, os valores de κ obtidos via MD tendem a convergir com o aumento do tamanho da amostra.

Os estudos sobre o transporte térmico em diferentes topologias de GYs e GDYs revelam uma série de padrões interessantes. Em termos gerais, a presença de grupos acetilênicos afeta significativamente a condução de calor nessas estruturas, resultando em uma redução entre uma e duas ordens de grandeza em suas condutividades térmicas, em comparação com a do grafeno. Essa redução é atribuída à baixa densidade atômica e às ligações mais fracas nos grupos acetilênicos. Consequentemente, conclui-se que GYs apresentam melhor desempenho em conduzir calor do que GDYs. Os resultados também sugerem que a geometria tende a influenciar no transporte térmico dessas estruturas. De acordo com isso, entre os tipos considerados, geralmente, o γ-GY exibe o melhor transporte térmico, seguido pelo α-GY e então β-GY. No

caso dos GDYs, não há dados suficientes para comparar entre os diferentes tipos, já que os trabalhos disponíveis estudaram apenas o tipo γ-GDY. Por fim, com base nas conclusões dos estudos analisados, por apresentarem valores de κ menores do que o do grafeno, GYs e GDYs, em diferentes topologias, são considerados excelentes candidatos para aplicações em dispositivos termoelétricos.

Capítulo 3

METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a metodologia adotada neste estudo. Iniciamos destacando a importância das simulações computacionais na ciência e sua interconexão com teoria e experimento. Em seguida, aprofundamos a fundamentação teórica e as etapas essenciais das simulações de MD. Por meio de ferramentas da Mecânica Estatística, justificamos como é possível obter propriedades macroscópicas a partir das informações microscópicas geradas pelas simulações de MD. Em seguida, exploramos os mecanismos responsáveis pelo transporte térmico em sólidos, detalhando as duas principais técnicas de MD para o cálculo da condutividade térmica de rede. Finalizamos o capítulo fornecendo os detalhes específicos das simulações utilizadas neste trabalho.

3.1 SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS ATOMÍSTICAS

Do ponto de vista científico, o conhecimento acerca da natureza ocorre através de dois protocolos fundamentais: observação e compreensão. É observando que fazemos perguntas e levantamos hipóteses, que, seguindo o método científico, são confirmadas ou refutadas. Na busca pela compreensão do fenômeno observado, a teoria é formulada a partir de hipóteses testadas e validadas, e regida pela linguagem da ciência teórica, a Matemática.

Inicialmente, a ciência era puramente empírica, baseada em observações e descrições dos fenômenos naturais através de experimentos. Há algumas centenas de anos surgiram os primeiros modelos teóricos, leis e teorias, como as leis de Kepler, de Newton, de Maxwell e a Teoria da Relatividade de Einstein. Conforme os modelos foram ficando mais complexos e trabalhosos de serem resolvidos analiticamente, surgiu a necessidade de uma ferramenta que fosse capaz de realizar cálculos longos e complicados. Foi durante a década de 1950, com o surgimento dos primeiros computadores eletrônicos, que cientistas começaram a utilizar esses dispositivos para realização de cálculos numéricos e simulações computacionais. Desde então, diversas técnicas computacionais têm sido desenvolvidas, abrangendo várias escalas de tempo e tamanho, constituindo o que chamamos de simulação em multiescala [145]. A Figura 3.1 mostra algumas das principais técnicas computacionais utilizadas em Física e Ciência dos Materiais, levando em conta a escala temporal e espacial considerada.

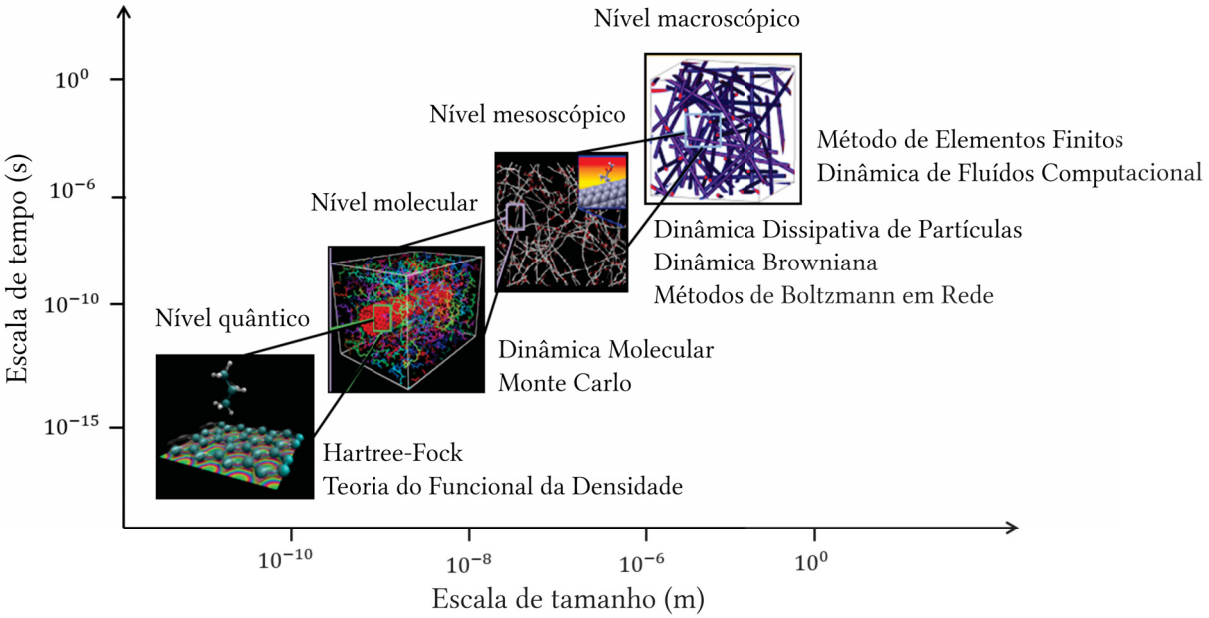


Figura 3.1 – Representação das principais técnicas computacionais utilizadas dentro de cada escala de tempo e tamanho. As técnicas a nível quântico são Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade. A nível molecular, têm-se a Dinâmica Molecular e o método de Monte Carlo. No nível mesoscópico, as principais técnicas utilizadas são a Dinâmica Dissipativa de Partículas, a Dinâmica Browniana e os Métodos de Boltzmann em Rede. No nível macroscópico, se destacam o Método de Elementos Finitos e a Dinâmica dos Fluídos Computacional. Adaptada da referência [146].

A necessidade de dividir as escalas espaço-temporais em submodelos de escala única decorre da inviabilidade computacional atual de se resolver a equação de Schrödinger para sistemas com muitos elétrons. Cada técnica é formada por uma teoria/modelo que descreve o comportamento dos fenômenos naquele nível, sendo implementada no computador através de um algoritmo, que resolve as equações e fornece dados, que posteriormente são analisados e interpretados utilizando-se ferramentas estatísticas. Por exemplo, no nível quântico precisamos fazer uso da Mecânica Quântica e resolver a equação de Schrödinger; no nível atômico usamos Mecânica Molecular e resolvemos a equação de Newton; na mesoescala usamos a Teoria Cinética e resolvemos a equação de Boltzmann e, por fim, na macroescala usamos a Teoria do Contínuo e resolvemos as equações de Navier-Stokes. O objetivo principal da simulação em multiescala é buscar o equilíbrio entre precisão e custo computacional, levando em conta que dependendo da escala espacial-temporal da qual estamos analisando determinado fenômeno, informações microscópicas podem ser ignoradas (dependendo da escala, elétrons e átomos são "visíveis" ou não). A escolha da técnica, teoria ou modelo para estudar um sistema depende da escala temporal e do tamanho desejados, considerando a precisão e viabilidade computacional.

Compreender um fenômeno através de determinada teoria física significa, na maior parte do tempo, resolver equações diferenciais ordinárias ou parciais. Tarefa que, embora envolva muitas aproximações e simplificações, se torna difícil (às vezes até impraticável) do ponto de vista analítico. Sabemos escrever a equação, mas não resolvê-la. Nesse sentido, a simulação computacional se torna uma ferramenta poderosa, fornecendo a possibilidade de

cálculos mais complexos e demorados. Enquanto cálculos analíticos feitos "à mão" se mostram difíceis ou impraticáveis, nosso entendimento da natureza através de experimentos também é limitado, necessitando em alguns casos de equipamentos de alta precisão, condições físicas (temperatura e pressão, por exemplo) extremas e alto custo. Nesse contexto, a simulação computacional surge como uma alternativa mais simples e barata, uma vez que o computador se torna o laboratório virtual. É importante ressaltar que, assim como a teoria não substitui o experimento, a simulação computacional não substitui a teoria nem o experimento. Na verdade, como apontado por Landau e Binder [147], a descrição completa de um fenômeno natural é alcançada quando há uma interconexão entre simulação computacional, teoria e experimento, de modo que cada um está fortemente conectado aos outros dois, conforme ilustrado na Figura 3.2. Dessa forma, a simulação computacional desempenha um papel de comunicação entre as áreas teórica e experimental, proporcionando explicações para fenômenos observados e antecipando comportamentos ainda não registrados, contribuindo para a melhora contínua de modelos e teorias.

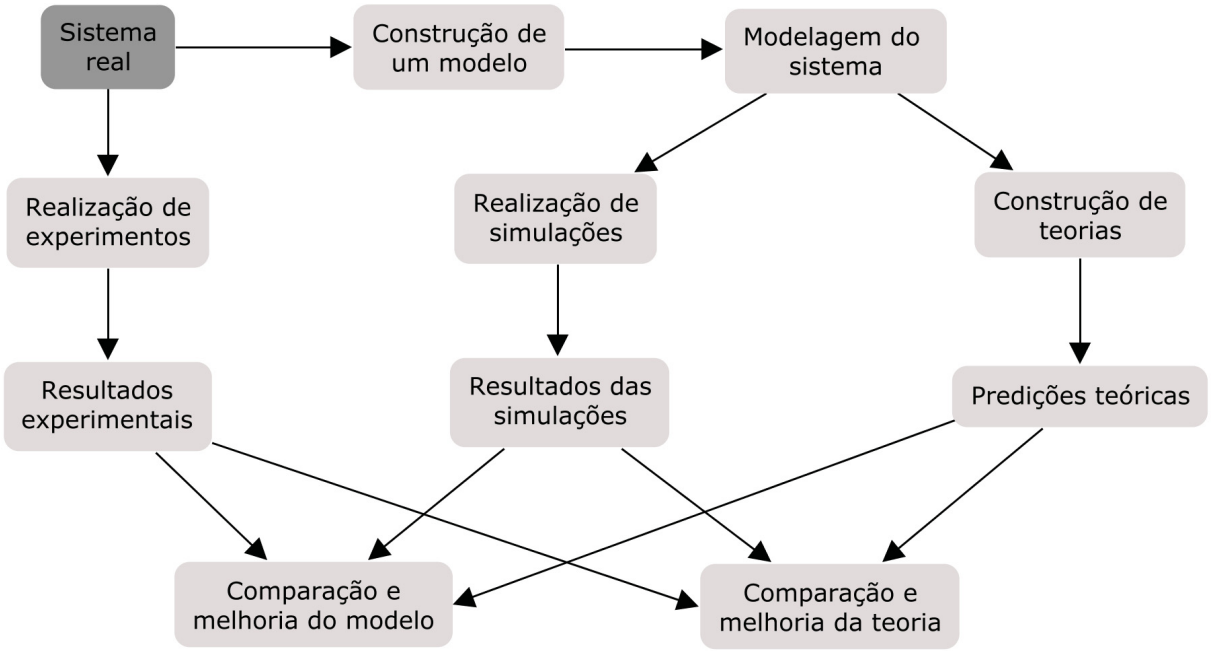


Figura 3.2 – Interconexão entre experimento, simulação e teoria. Retirada da referência [146].

Os problemas físicos de interesse geralmente envolvem um número muito grande de partículas ($\sim 10^{23}$), o que nos leva a trabalhar com propriedades macroscópicas do sistema, como densidade, pressão, energia, magnetização, etc. Para isso, dispomos da Termodinâmica, uma teoria fenomenológica que nos permite fazer uma série de previsões sobre um sistema em equilíbrio termodinâmico (quando suas propriedades macroscópicas não variam no tempo ou variam de forma lenta-adiabaticamente) [148]. No entanto, por se basear apenas nos fenômenos, essa teoria não estabelece nenhuma conexão entre a dinâmica microscópica e as variáveis macroscópicas. Essa conexão é feita pela Mecânica Estatística, que através de um enfoque matemático rigoroso, estabelece a conexão entre as propriedades macroscópicas com a distribuição

e movimento dos átomos e moléculas de um sistema com N corpos. A ideia principal dessa teoria é determinar a probabilidade de encontrar certo microestado (um estado do sistema de N partículas) quando o sistema se encontra em equilíbrio térmico à temperatura absoluta T [149]. Para tanto, duas abordagens foram desenvolvidas.

Uma das abordagens, feita por Josiah Willard Gibbs, se baseia no conceito de *ensemble*, que seria a coleção de todos os estados possíveis de um sistema que são diferentes microscopicamente, mas têm o mesmo estado macroscópico. Nesse enfoque, cada estado microscópico tem a mesma distribuição de probabilidade e o sistema é descrito por uma função de distribuição [149]. Os principais *ensembles* são: o conjunto microcanônico (NVE), que possibilita a troca de energia potencial e cinética, de forma que o número de partículas (N), o volume (V) e a energia (E) do sistema são mantidos fixos; o conjunto canônico (NVT), no qual o sistema físico é colocado em contato com um reservatório térmico de temperatura fixa, através de uma parede diatérmica, fixa e impermeável, de modo que o número de partículas, o volume e a temperatura (T) são mantidos constantes; o conjunto isotérmico-isobárico (NPT), em que o sistema está em contato com um termostato e um barostato, mantendo fixos a quantidade de partículas, a pressão (P) e a temperatura (essas condições correspondem às condições laboratoriais onde se tem um recipiente aberto sob temperatura e pressão ambiente); e o conjunto grande canônico (μPT), no qual o sistema é colocado em contato com um reservatório térmico, de partículas, e com um barostato, de modo que o potencial químico (μ), a pressão e a temperatura são mantidos constantes. No limite termodinâmico ($N \to \infty$) os *ensembles* são equivalentes, mas para sistemas finitos existem formas de transformações.

A outra abordagem, desenvolvida por Ludwig Boltzmann, se baseia no conceito atomístico da matéria. Nessa perspectiva, conhecendo o estado microscópico do sistema, definido pelas posições ($\boldsymbol{r}$) e momentos ($\boldsymbol{p}$) ou velocidades ($\boldsymbol{v}$), temos acesso ao espaço de fases do sistema, no qual podemos calcular observáveis, escrevendo estes como funções das posições e momentos [149].

Um enfoque específico dentro do campo mais amplo da Termodinâmica e da Mecânica Estatística é a Teoria Cinética dos Gases, a qual se concentra no estudo do comportamento macroscópico dos gases com base nos movimentos e nas interações das partículas individuais que os compõem [148]. Essa teoria descreve como as propriedades macroscópicas, tais como pressão, temperatura e volume, emergem das propriedades microscópicas das partículas, como velocidade e colisões. Portanto, a Teoria Cinética dos Gases representa uma aplicação específica dos princípios e métodos da Mecânica Estatística para o estudo de sistemas gasosos, fornecendo uma descrição detalhada do comportamento dos gases em condições específicas.

Do ponto de vista de simulações computacionais atomísticas, temos como resultados informações microscópicas sobre o sistema (posições e velocidades dos átomos), embora nosso interesse está em propriedades que podem ser mensuráveis, como temperatura, pressão, expansão térmica, etc. ou seja, propriedades macroscópicas. Como já mencionado, a conexão

entre o que ocorre microscopicamente e macroscopicamente é feita pela Mecânica Estatística, que nos permite explorar propriedades macroscópicas de um sistema a partir de informações microscópicas geradas por simulações computacionais.

Do ponto de vista experimental, realizar uma medida significa tomar a média de um determinado observável em um *ensemble*. Matematicamente, isso é feito através da integração do observável $O(\boldsymbol{R}^N, \boldsymbol{P}^N)$ sobre todos os momentos $\boldsymbol{P}$ e todas as posições $\boldsymbol{R}$, com um peso dado pela função de distribuição de probabilidade $\rho(\boldsymbol{R}^N, \boldsymbol{P}^N)$ [150]:

$$\left\langle O(\boldsymbol{R}^N, \boldsymbol{P}^N) \right\rangle_{\text{ensemble}} = \iint \rho(\boldsymbol{R}^N, \boldsymbol{P}^N)\, O(\boldsymbol{R}^N, \boldsymbol{P}^N)\, d\boldsymbol{R}^N d\boldsymbol{P}^N. \tag{3.1}$$

Do ponto de vista de simulações computacionais atomísticas, realizar uma medida tipicamente significa tomar a média temporal de medições sequenciais, feitas a cada passo de tempo, ao longo de um período de tempo suficientemente longo [150]:

$$\left\langle O(\boldsymbol{R}^N, \boldsymbol{P}^N) \right\rangle_{\text{tempo}} = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} O(\boldsymbol{R}^N, \boldsymbol{P}^N)\, dt. \tag{3.2}$$

Ao contrário da média de ensemble, na média temporal, apenas um conjunto de microestados acessíveis ao sistema pode ser amostrado. Entretanto, se assumirmos que o sistema, hipoteticamente, evolui indefinidamente no tempo, ele eventualmente percorrerá todos os seus possíveis microestados. Daí, podemos presumir que:

$$\left\langle O(\boldsymbol{R}^N, \boldsymbol{P}^N) \right\rangle_{\text{ensemble}} = \left\langle O(\boldsymbol{R}^N, \boldsymbol{P}^N) \right\rangle_{\text{tempo}}. \tag{3.3}$$

Esse axioma fundamental da Mecânica Estatística é conhecido como hipótese ergódica [151], e informa que é possível inferir sobre as propriedades macroscópicas de um sistema a partir de um conjunto de amostras de seus possíveis microestados, utilizando as ferramentas estatísticas. Essa hipótese justifica o uso de simulações atomísticas para obtenção de propriedades macroscópicas: tendo acesso ao espaço de fases e às médias temporais, somos capazes de inferir as propriedades macroscópicas do sistema. Na prática, não é necessário esperar um intervalo de tempo infinito, como exigido na Equação (3.2), para calcular a média temporal, basta esperarmos tempo suficiente para que a propriedade física de interesse atinja um estado estacionário.

3.2 MECÂNICA MOLECULAR

Se estamos interessados em estudar um sistema contendo N corpos, formado por partículas puntiformes não muito massivas e nem com velocidades próximas à da luz, podemos fazer uso da Mecânica Clássica, cuja ideia principal é encontrar a solução da equação de movimento de Newton:

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{p}(t) = \boldsymbol{F}(t). \tag{3.4}$$

O objetivo é especificar o estado do sistema em qualquer instante de tempo t, descrito por $\boldsymbol{r}(t)$ e $\boldsymbol{p}(t)$, a partir das condições iniciais $\boldsymbol{r_0} = \boldsymbol{r}(t_0)$ e $\boldsymbol{p_0} = \boldsymbol{p}(t_0)$. Outras duas alternativas são o

formalismo Lagrangeano e Hamiltoniano. No primeiro, definimos uma função que depende das coordenadas generalizadas q_i e das velocidades generalizadas $\dot{q}_i$ (para cada grau de liberdade), a função Lagrangeana $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i) = T - V$, onde T é a energia cinética do sistema e V a potencial. Então, temos que resolver:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0. \tag{3.5}$$

A partir das condições iniciais $\{q_i(t_0), \dot{q}_i(t_0)\}$, a solução da Equação (3.5) fornece o conjunto de coordenadas e velocidades generalizadas em qualquer instante de tempo futuro $\{q_i(t), \dot{q}_i(t)\}$. Esse conjunto forma o espaço de configurações do sistema, no qual é possível calcular observáveis físicos.

No segundo formalismo alternativo, definimos uma função que depende das coordenadas generalizadas q_i e dos momentos p_i das partículas (para cada grau de liberdade), a função Hamiltoniana $\mathcal{H}(p_i, q_i) = \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} = T + V$. Nessa equação, $p_i = \dfrac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$ é definido como o momento conjugado à coordenada q_i. Então, temos que resolver:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \qquad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}. \tag{3.6}$$

A partir das condições iniciais $\{p_i(t_0), q_i(t_0)\}$, a solução da Equação (3.6) fornece o conjunto de coordenadas generalizadas e momentos em qualquer instante de tempo futuro $\{p_i(t), q_i(t)\}$. Esse conjunto forma o espaço de fases do sistema, no qual observáveis físicos podem ser calculados.

De forma geral, na abordagem da Mecânica Clássica, partimos de certas condições iniciais para resolver a equação de movimento de Newton, ou as equações equivalentes de Lagrange ou Hamilton. A solução da equação de movimento fornece as posições e momentos/velocidades dos constituintes do sistema em qualquer instante de tempo futuro. Essas informações definem um espaço no qual podemos calcular observáveis físicos, escrevendo-os como funções das posições e momentos/velocidades [152].

A Mecânica Clássica é amplamente utilizada para descrever sistemas macroscópicos, como o movimento de corpos celestes ou o comportamento de objetos em movimento. No entanto, uma aplicação específica dessa teoria, utilizada principalmente para descrever sistemas microscópicos, como moléculas individuais ou agregados moleculares, é a Mecânica Molecular [153]. As principais suposições assumidas nessa abordagem são [154]: os elétrons ao redor do núcleo e o próprio núcleo são vistos, em conjunto, como uma esfera perfeita, de modo que efeitos eletrônicos são desconsiderados; a energia de interação entre as partículas depende de parâmetros experimentais como constantes de força e valores de equilíbrio; a energia de interação pode ser obtida através da soma de termos individuais, tais como energia de ligação, flexão de ângulo, de torção e interações de não ligação. Nesse sentido, a aproximação de Born-Oppenheimer é assumida como sendo válida e a energia potencial total $U(\boldsymbol{R}^N)$ é calculada como uma função exclusivamente das coordenadas nucleares, compondo um campo de força

conservativo, cujo negativo do seu gradiente fornece a força de interação, conforme a relação a seguir:

$$\boldsymbol{F} = -\nabla U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N). \tag{3.7}$$

Tipicamente, assumimos que a interação entre as partículas pode ser expressa através de um conjunto de equações pré-definidas e ajustáveis por meio de parâmetros, chamado UFF [89]. A expressão geral do UFF envolve dois grupos de interações: os termos intramoleculares, relacionados a átomos ligados, e intermoleculares, relacionados a átomos não-ligados [153]. Os termos ligados descrevem as deformações moleculares, associadas ao desvio sofrido nas ligações e ângulos de cada molécula em relação aos seus valores de referência. Essa contribuição é formada pela energia de ligação, angular e de torção (diedros), representadas nessa ordem na equação a seguir:

$$U_{\text{ligado}} = \sum_{\text{ligações}} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{ângulos}} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{diedros}} \frac{1}{2} k_\phi \left[1 + \cos\left(n\phi - \phi_0\right)\right]. \tag{3.8}$$

Na equação fornecida, k_b representa a constante de força de estiramento, k_θ a constante de força de flexão, k_ϕ a constante de força diedral, r_0 o comprimento de ligação de referência entre dois átomos ligados, r o comprimento de ligação após o estiramento, θ_0 e θ os ângulos de equilíbrio e após a deformação, respectivamente, n o número de fase, ϕ o ângulo diedral para a ligação central em uma sequência de quatro átomos e ϕ_0 o ângulo diedral máximo.

Os termos não-ligados descrevem as interações entre diferentes moléculas. Essa contribuição é formada pela energia de vdW, geralmente representada pelo potencial de LJ, e eletrostática, representada pelo potencial de Coulomb, exibidas nessa ordem na equação a seguir:

$$U_{\text{não-ligado}} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right] + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \tag{3.9}$$

Na equação fornecida, ε_{ij} é a profundidade do poço de potencial de LJ (valor de energia mínima do potencial), σ_{ij} é o diâmetro do poço (distância na qual a interação entre dois átomos i e j é nula), r_{ij} é a distância de interação entre os átomos i e j, Q_i e Q_j são as cargas parciais dos átomos i e j e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. O termo r_{ij}^{-6} está relacionado à força de longo alcance ou força de vdW, enquanto o termo r_{ij}^{-12} representa uma força repulsiva de curto alcance relacionada ao princípio da exclusão de Pauli.

Nas equações (3.8) e (3.9), os termos em azul estão relacionados com as posições e os termos em vermelho são os parâmetros a serem ajustados. Esses parâmetros são obtidos a partir de experimentos ou de simulações *ab initio* (primeiros princípios) para sistemas pequenos. Parametrizações mais sofisticadas exigem potenciais baseados na Mecânica Quântica.

A Figura 3.3 ilustra as possíveis interações descritas pelos termos ligados e não-ligados presentes no potencial geral descrito pela Mecânica Molecular.

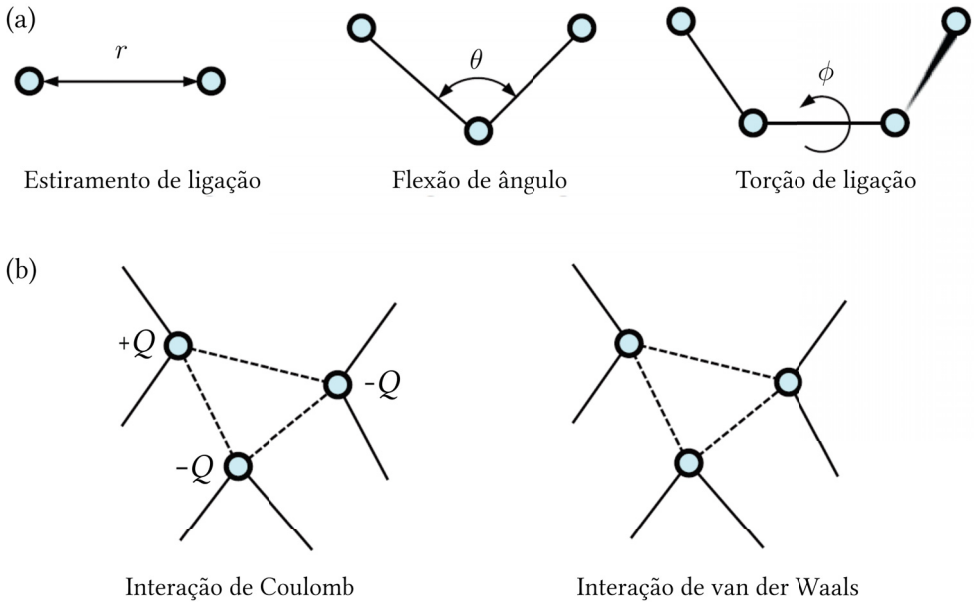


Figura 3.3 – Representação dos termos de interação (a) intramoleculares e (b) intermoleculares, presentes no potencial geral descrito pela Mecânica Molecular. Adaptada da referência [150].

3.3 FUNDAMENTOS DA DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA

Fundamentada nos princípios da Mecânica Molecular, entre as décadas de 1950-1960, surgiu a técnica de MD Clássica[1], utilizada para investigar a estrutura, dinâmica e propriedades de equilíbrio e de transporte de um sistema de muitos corpos interagentes, através da resolução numérica das equações de movimento de Newton, a partir de certas condições iniciais [156, 150]. Para um sistema composto por N partículas, temos que resolver:

$$\ddot{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{i}}(t) = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} \frac{\boldsymbol{F}_{ij}(t)}{m_i}, \tag{3.10}$$

sendo m_i a massa da partícula i, $\ddot{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{i}}$ sua aceleração e $\boldsymbol{F}_{i,j}$ a força que atua sobre ela devido à sua interação com a partícula j. A solução da Equação (3.10) fornece as trajetórias das partículas (posições e momentos/velocidades), que definem o espaço de fase/configuração do sistema, no qual observáveis físicos (energia, temperatura, condutividade térmica, etc.) são calculados escrevendo-os como funções das posições e dos momentos/velocidades das partículas, utilizando ferramentas da Mecânica Estatística, conforme discutido anteriormente. Como, em

[1] Existe também uma abordagem da MD sob a perspectiva da Mecânica Quântica, conforme discutido na referência [155]. No entanto, neste trabalho, concentramos nossa análise exclusivamente na MD Clássica, que será referida simplesmente como MD. No contexto clássico aqui mencionado, o movimento dos elétrons é ignorado, e as moléculas são tratadas como um conjunto de partículas com massa específica, conectadas entre si por um conjunto de molas, seguindo as leis da Física Clássica. Nesse contexto, os núcleos são considerados partículas com massa significativamente maior do que a dos elétrons, movendo-se mais lentamente, permitindo que os elétrons se ajustem instantaneamente aos movimentos nucleares, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer.

princípio, conhecidas as condições inicias do sistema, a subsequente evolução temporal pode ser estabelecida através da MD, esse método é determinístico, diferente do método de Monte Carlo [157], que é estocástico.

3.4 ETAPAS DE UMA SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR

Geralmente, uma simulação de MD segue as etapas básicas apresentadas na Figura 3.4.

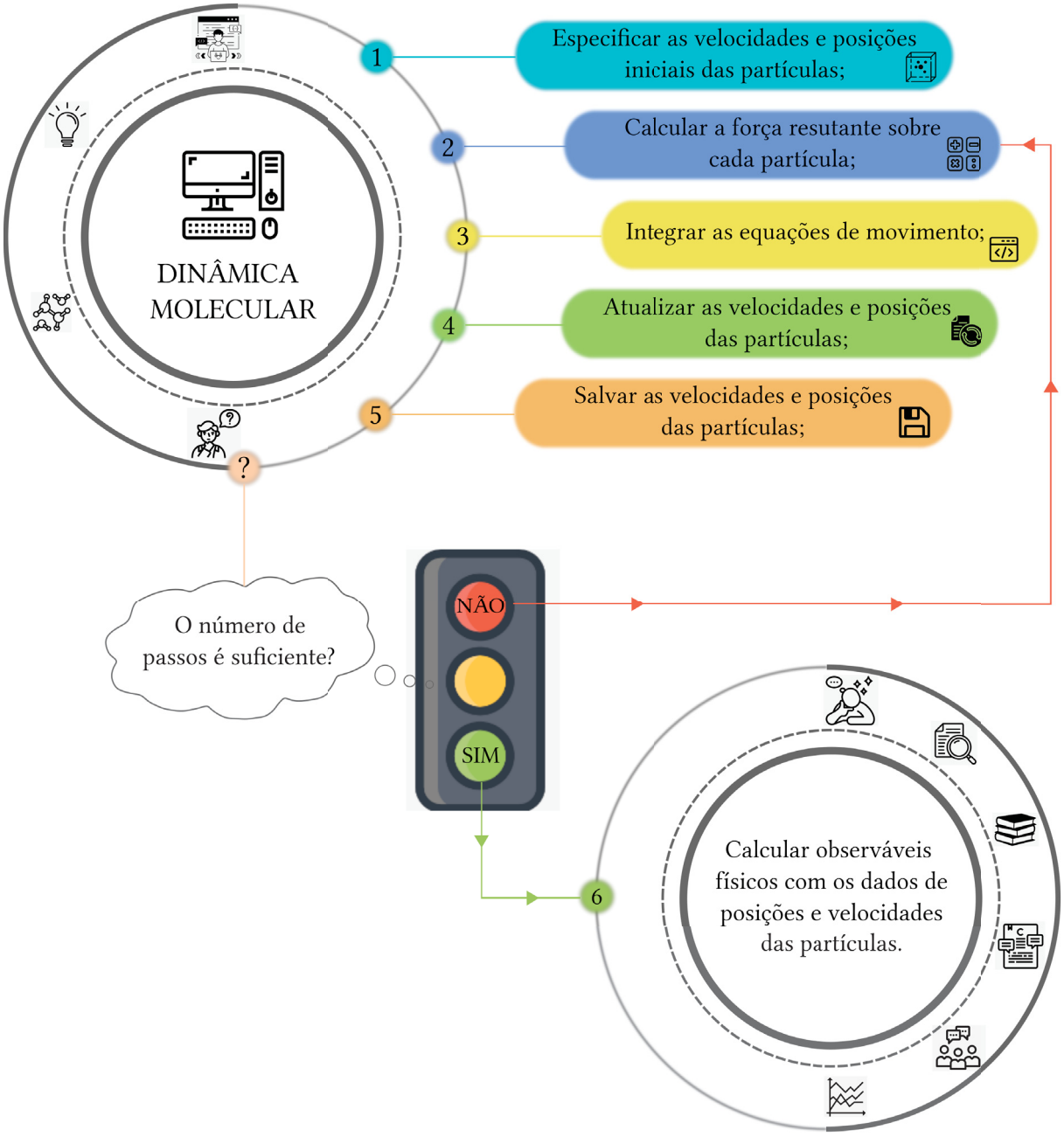


Figura 3.4 – Principais etapas de uma típica simulação de MD. Adaptada da referência [14].

Na etapa 1, as condições iniciais do sistema são estabelecidas, incluindo as posições iniciais dos átomos, velocidades, condições de contorno, restrições e potencial de interação. Na etapa 2, as forças atuantes em cada átomo/molécula são calculadas de acordo com a função de energia potencial estabelecida previamente. Na etapa 3, a Equação (3.10) é resolvida para cada partícula, usando um passo de tempo Δt suficientemente pequeno. Na etapa 4, as posições e velocidades dos átomos são atualizadas. Na etapa 5, as posições e as velocidades de cada átomo são armazenadas em um arquivo de dados. Posteriormente, retorna-se à etapa 2 e repete-se todos os ciclos sucessivos para um passo de tempo $t + \Delta t$, até que o número de passos de simulação atinja o limite pré-estabelecido. Finamente, após a conclusão da simulação, as propriedade macroscópicas do sistema são determinadas com os dados das trajetórias atômicas. Nas próximas seções, cada etapa é discutida em detalhes.

3.4.1 Inicialização

De posse da estrutura do material a ser estudado, uma simulação de MD começa com a definição da caixa de simulação (caixa virtual contendo N átomos confinados em um volume V) e das posições e velocidades dos constituintes do sistema. Usualmente, as posições iniciais são definidas a partir dos sítios da estrutura cristalina, enquanto as velocidades (v) iniciais são geradas a partir da distribuição de Maxwell-Boltzmann [158]:

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2\kappa_B T}\right), \tag{3.11}$$

sendo m a massa da partícula, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. O desvio padrão da distribuição é dado por $\sigma^2 = \frac{k_B T}{m}$. Depois da inicialização do sistema, as velocidades são ajustadas para que o momento total do sistema seja zero.

Eventualmente, antes da simulação principal, é necessário realizar uma etapa de minimização de energia e otimização da estrutura, na qual a estrutura é relaxada para atingir a configuração mais estável ou com energia mais baixa. Isso geralmente é feito movendo os átomos ao longo do gradiente de energia, na direção oposta às forças. Métodos como o método do gradiente conjugado [159] ou o método de descida de coordenadas [160] são comumente usados para fazer esses ajustes, sendo a principal diferença entre eles a maneira como é determinada a direção do movimento. O processo de minimização é repetido até que certo critério de convergência seja atingido. Isso pode ser definido em termos de uma mudança mínima na energia ou nas forças sobre os átomos. Essa etapa serve como ponto de partida para a simulação principal, garantindo que a simulação comece a partir de uma configuração mais realista e estável, melhorando assim a precisão e confiabilidade dos resultados obtidos.

3.4.2 Condições de contorno periódicas e convenção da mínima imagem

O número de partículas que simulações de MD conseguem lidar é muito pequeno quando comparado ao de sistemas macroscópicos, de modo que a razão entre o número de

constituintes na superfície do material pelo número total é muito maior quando comparada ao do sistema real, gerando um efeito de superfície indesejado. De fato, considerando uma caixa de simulação cúbica com aresta a e uma distribuição uniforme de átomos em seu interior, o número total de átomos N_t será proporcional ao volume da caixa, ou seja, $N_t \propto a^3$. Por outro lado, o número de átomos na superfície N_s será proporcional à área superficial da caixa, $N_s \propto 6a^2$. Consequentemente, $\frac{N_s}{N_t} \propto N_t^{-\frac{1}{3}}$. Para um sistema com 1000 átomos, essa razão é da ordem de décimos, enquanto para um sistema contendo 10^6 átomos (um número suficientemente grande para simulações de MD), a razão fica na ordem dos centésimos. Com isso, conclui-se que não importa quão numeroso em átomos o sistema simulado é, esse número sempre vai ser negligenciável quando comparado ao número de átomos de um corpo macroscópico ($\sim 10^{23}$).

Outro aspecto a ser considerado é que a caixa de simulação criada possui dimensões finitas, o que implica que os átomos localizados nas bordas terão menos vizinhos em comparação com seus equivalentes mais no interior da caixa. Isso resulta em uma dinâmica significativamente diferente para os átomos próximos às bordas, devido à falta de interações em todas as direções.

Na tentativa de corrigir ou amenizar os problemas mencionados, aplicamos condições de contorno periódicas PBC (do inglês, *Periodic Boundary Conditions*), que consistem em rodear a célula primitiva com suas réplicas, formando uma espécie de rede infinita, conforme ilustrado na Figura 3.5 para o caso bidimensional.

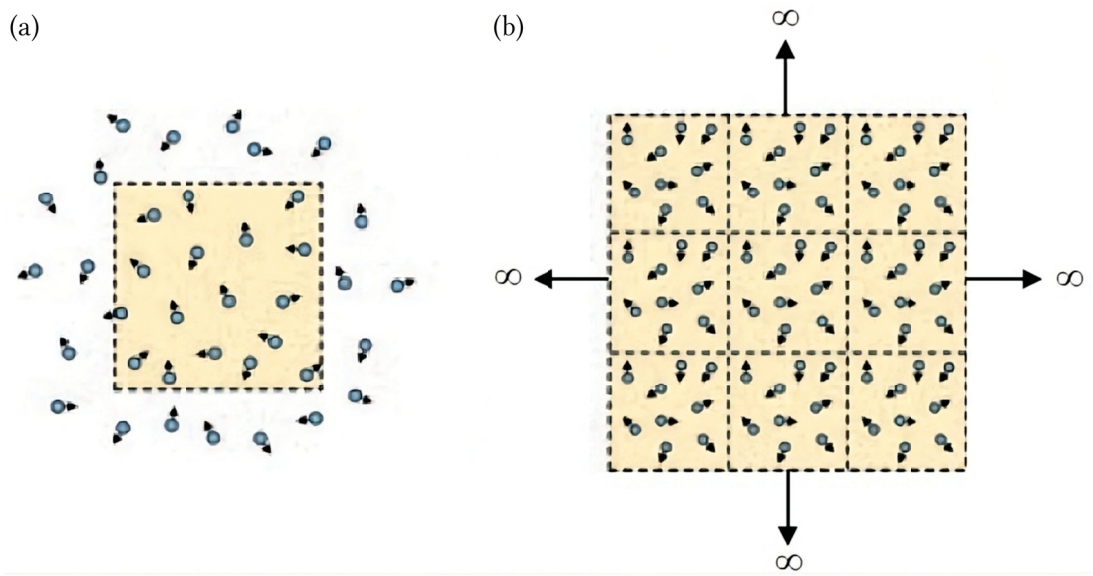


Figura 3.5 – Esquema de um sistema atômico bidimensional (a) realista, com a direção dos movimentos dos átomos indicada pelas setas pretas. A célula principal de simulação é delimitada por linhas pontilhadas e (b) artificial, construído duplicando-se a célula de simulação nas duas dimensões e estendendo-as até o infinito. Retirada da referência [150].

Com isso, uma dada partícula i dentro da célula primitiva interage com todas as outras partículas j dentro desta célula e com todas as outras partículas presentes nas células replicadas,

incluindo sua própria imagem. Isso ameniza o efeito de superfície, pois átomos na fronteira da célula primitiva possuem um número de vizinhos similar aos que estão mais no interior. Além disso, quando a partícula se move, sua imagem se move da mesma maneira, e caso alguma partícula saia por um lado da célula primitiva durante a simulação, sua imagem entrará pelo lado oposto, como mostra a Figura 3.6, conservando o número total de constituintes na célula primitiva e suas réplicas, o que é comumente requerido na maioria das simulações de MD.

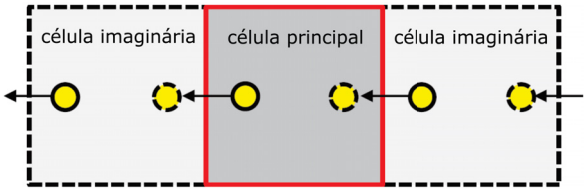


Figura 3.6 – Esquema representando o movimento síncrono de um átomo (círculo com linha contínua) que se move para fora da célula de simulação pela esquerda e de sua imagem (círculo com linha tracejada), movendo-se para dentro da caixa de simulação pela direita. Adaptada da referência [150].

Ao criar a caixa de simulação, temos a flexibilidade de escolher aplicar PBC em algumas ou todas as direções, dependendo do problema que pretendemos estudar. Se, por algum motivo, não precisamos de periodicidade em uma direção específica, podemos optar por deixar as bordas nessa direção livres ou fixas. Essa escolha estratégica permite adaptar a simulação às características particulares do sistema em estudo.

Um problema enfrentado ao se utilizar PBC é que a quantidade de termos de interação de pares se torna ligeiramente grande, já que há infinitas imagens de átomos e todas as partículas e suas imagens interagem entre si, o que é impraticável de ser calculado por simulações de MD. Felizmente, a maioria das interações atômicas são de curto alcance, decaindo rapidamente com a distância. Com essa justificativa, opta-se por escolher um raio de corte (r_{cut}), a partir do qual as interações de pares se tornam desprezíveis e podem ser ignoradas, reduzindo o custo computacional. Esse critério da mínima imagem, estabelece que determinada partícula i dentro da célula primitiva interage somente com a partícula j ou com sua imagem mais próxima. Para entender melhor essa convenção, considere o esquema ilustrado na Figura 3.7, onde quatro átomos estão presentes na célula primitiva, denotados por A (em amarelo), B (em vermelho), C (em azul), e D (em verde). A célula principal é rodeada por oito células imagens. Estabelecido o raio de corte, denotado pela circunferência tracejada, o cálculo das forças sobre o átomo A só considera as interações dele com o átomo B e as imagens dos átomos C e D. Para que o átomo A interaja com o átomo B e uma de suas imagens B1, ele deveria permanecer dentro de uma distância $2r_{\text{cut}}$ deles. No entanto, isso resultaria em uma caixa de simulação com dimensões menores do que essa distância. Como tipicamente as dimensões da célula primitiva são muito maiores do que $2r_{\text{cut}}$, o critério da mínima imagem é satisfeito e aplicado em conjunto com as PBC para a maioria das simulações de MD [150].

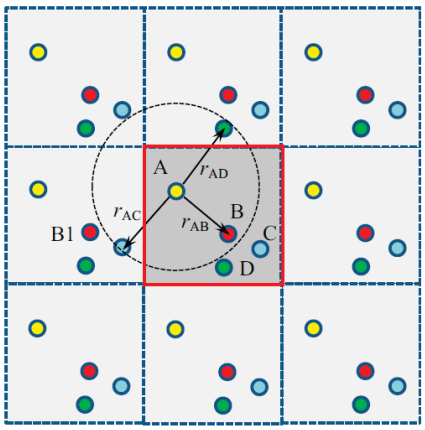


Figura 3.7 – Esquema mostrando os vizinhos mais próximos do átomo A na célula de simulação principal, conforme determinado pelo critério da mínima imagem. Os átomos/imagens localizados a uma distância de r_{cut} do átomo A são listados como seus vizinhos mais próximos, e podem interagir com ele. Retirada da referência [150].

Com o raio de corte estabelecido, interações entre dois átomos que estão separados por uma distância maior que tal valor são ignoradas. No entanto, ainda se faz necessário o cálculo das distâncias para todos os pares de átomos, algo tão custoso quanto o cálculo das forças de todos os pares. Como o passo de tempo em simulações de MD é pequeno ($\sim 10^{-15}$ s), o deslocamento de um átomo nesse intervalo de tempo é normalmente pequeno, de modo que seus átomos vizinhos raramente mudam em um curto período de tempo. Isso permite a criação de uma lista de átomos vizinhos, que é gerada, armazenada e atualizada para cada átomo. Assim, para cada passo de tempo, as distâncias e forças precisam ser calculadas apenas entre determinado átomo e sua lista de vizinhos.

3.4.3 Cálculo das forças e potenciais

Seguindo os princípios da Mecânica Molecular, em simulações de MD as forças sobre cada átomo são calculadas a partir da primeira derivada do potencial em relação às posições atômicas. O chamado campo de força é então composto por um conjunto de equações pré-definidas e com parâmetros ajustáveis. De maneira geral, os potenciais são classificados como reativos ou não-reativos. No primeiro caso, a conectividade é determinada pelo cálculo da ordem de ligação, que, por sua vez, é calculada a partir das distâncias interatômicas, que são atualizadas em cada passo da simulação. Já no caso não-reativo, a conectividade é determinada previamente e não se altera ao longo da simulação. O UFF mencionado na Seção 3.2 é um exemplo de campo não-reativo, pois não leva em consideração a quebra, formação ou recombinação de ligações químicas. Em muitos casos, apenas processos físicos não são suficientes, e reações químicas devem ser levadas em consideração. Existe na literatura uma variedade de potenciais reativos, adequados para tipos específicos de problema. Os principais potenciais utilizados no estudo de nanomateriais baseados em carbono são o potencial REBO [54, 55], Tersoff [53], ReaxFF [118] e AIREBO [56], que foi utilizado neste trabalho e será discutido em mais detalhes a seguir.

3.4.3.1 Campo de força AIREBO

O potencial AIREBO (do inglês, *Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order*) consiste de três termos principais [56]:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} E_{kijl}^{\text{TORSION}} \right]. \tag{3.12}$$

As equações e parâmetros para esses termos são encontradas em detalhes na referência [56] e no Apêndice 1. Nesse contexto, nossa discussão vai se concentrar exclusivamente no significado físico de cada um deles.

De maneira geral, o primeiro termo tem a mesma forma funcional que o potencial REBO desenvolvido por Brenner [54], com alguns parâmetros ligeiramente ajustados. Esse termo abrange contribuições repulsivas e atrativas, combinadas em uma razão determinada pela ordem de ligação entre átomos. Ele modela as interações locais entre átomos, refletindo a natureza adaptativa das ordens de ligação. O segundo termo diz respeito às interações intermoleculares. Ele modela a repulsão e dispersão intermolecular através de uma contribuição que incorpora o tradicional potencial de LJ, modificado por meio de diversas funções de comutação para evitar interferências das interações de curto alcance com a energia calculada pelo primeiro termo. O terceiro termo refere-se à contribuição do potencial de torção explícito. Esta contribuição está relacionada à rotação em torno das ligações químicas e é descrita pelos ângulos diédricos formados por quatro átomos ligados. Ele captura a resistência à rotação e influencia as conformações moleculares ao considerar as mudanças na orientação dos grupos atômicos.

O potencial AIREBO expande o potencial REBO ao adicionar interações intermoleculares e entre quatro átomos ligados (movimentos torcionais). Sua natureza adaptativa possibilita uma modelagem mais precisa da quebra e formação de ligações químicas, conferindo-lhe maior precisão e flexibilidade.

3.4.4 Integração das equações de movimento

Devido à impraticabilidade da resolução analítica da Equação (3.10) para $N > 2$, vários algoritmos de integração numérica estão presentes na literatura, baseados em um procedimento padrão para resolver equações diferenciais ordinárias, o método de diferenças finitas. De forma resumida, o tempo é discretizado em uma grade finita, e a distância entre pontos consecutivos nessa grade é denotada pelo passo de tempo Δt. A ideia é, a partir de $\boldsymbol{r}(t)$, $\boldsymbol{v}(t)$ e $\boldsymbol{a}(t)$ encontrar $\boldsymbol{r}(t+\Delta t)$, $\boldsymbol{v}(t+\Delta t)$ e $\boldsymbol{a}(t+\Delta t)$, sendo Δt significativamente pequeno comparado ao tempo que uma molécula leva para viajar seu próprio comprimento ($\sim 10^{-15}$ s). Na prática, o que se faz é uma expansão em série de Taylor até determinada ordem, acarretando em erros de truncamento, intrínsecos ao método e independentes da implementação computacional. Por outro lado, há também erros de arredondamento, que estão diretamente associados à implementação

computacional específica do algoritmo. Como exemplos de algoritmos comumente utilizados em simulações de MD, podemos citar o algoritmo Leap-Frog-Verlet [161], de Beeman [162], de Verlet [163] e *Velocity-Verlet* [164], que foi utilizado neste trabalho e será discutido detalhadamente a seguir.

3.4.4.1 Algoritmo *Velocity-Verlet*

A ideia básica do algoritmo *Velocity-Verlet* é calcular a posição e velocidade de cada partícula de um sistema dinâmico, em determinado instante de tempo, com base em seus valores conhecidos em um instante anterior. Dadas as posições atômicas, velocidades e forças no instante de tempo t, esse algorítmo retorna essas mesmas grandezas em um instante de tempo posterior $t + \Delta t$, de acordo com as equações (ver os detalhes no Apêndice 2) [164]:

$$\boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) + \boldsymbol{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i}\boldsymbol{F}_i(t)\Delta t^2, \tag{3.13}$$

$$\boldsymbol{v}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}\left[\boldsymbol{F}_i(t) + \boldsymbol{F}_i(t + \Delta t)\right]\Delta t, \tag{3.14}$$

sendo $\boldsymbol{r}_i$, $\boldsymbol{v}_i$ e m_i a posição, velocidade e massa da partícula i, respectivamente. A variável $\boldsymbol{F}_i$ representa a força que atua sobre a partícula i. A Equação (3.14) mostra a necessidade do cálculo das forças duas vezes (uma em t e outra em $t + \Delta t$) em um mesmo ciclo de integração. Para que apenas um vetor força seja armazenado a cada passo de tempo, a implementação iterativa do algoritmo descrito pelas equações (3.13) e (3.14) envolve duas fases, com uma avaliação das forças entre elas. Em cada passo de tempo $t \longrightarrow t + \Delta t$, o procedimento é o seguinte:

calcula as forças no instante de tempo t:

$$\boldsymbol{F}_i(t) = -\nabla U(\boldsymbol{r}_1(t), \boldsymbol{r}_2(t), \ldots, \boldsymbol{r}_N(t))$$

atualiza as velocidades em meio passo de tempo:

$$\boldsymbol{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \boldsymbol{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}\boldsymbol{F}_i(t)\Delta t$$

atualiza as posições em um passo de tempo:

$$\boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) + \boldsymbol{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t$$

calcula as novas forças:

$$\boldsymbol{F}_i(t + \Delta t) = -\nabla U(\boldsymbol{r}_1(t + \Delta t), \boldsymbol{r}_2(t + \Delta t), \ldots, \boldsymbol{r}_N(t + \Delta t))$$

atualiza as velocidades para outra metade de Δt:

$$\boldsymbol{v}_i\,(t + \Delta t) = \boldsymbol{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2m_i}\boldsymbol{F}_i(t + \Delta t)\Delta t$$

O algoritmo *Velocity-Verlet* destaca-se pela simplicidade de implementação computacional e notável estabilidade numérica, especialmente quando utilizado com um pequeno passo de tempo, minimizando erros de arredondamento. Além disso, sua natureza simplética, que preserva a dinâmica Hamiltoniana, confere-lhe propriedades como reversibilidade temporal e invariância frente a transformações canônicas. Essas características fazem desse algoritmo uma ferramenta poderosa e atrativa para simulações de MD, o que justifica sua preferência em relação aos métodos de Runge-Kutta [165], mais comumente empregados na resolução numérica de equações diferenciais ordinárias.

3.4.5 Armazenamento das trajetórias e cálculo de observáveis

Após a integração das equações de movimento, a cada passo de tempo, as posições e velocidades das partículas são atualizadas e armazenadas. Em um processo interativo, retorna-se à etapa do cálculo das forças, repetindo esse ciclo até atingir o número de passos de tempo desejado. Esse número deve ser suficientemente grande para que as propriedades físicas de interesse atinjam um estado estacionário. Ao final da simulação, têm-se o arquivo de dados que contém as informações sobre posições e velocidades atômicas, que permite calcular observáveis físicos utilizando as ferramentas da Mecânica Estatística.

O algoritmo implementado integra as equações de movimento e produz a trajetória de cada partícula no espaço $6N$-dimensional ($3N$ posições e $3N$ momentos). No entanto, essas informações não podem ser relacionadas diretamente com variáveis macroscópicas, muito menos com dados de experimentos reais. O que se faz é obter o conjunto de configurações distribuídas de acordo com alguma função de distribuição estatística.

Uma vez que o sistema simulado está isolado, a energia total é mantida constante durante simulações tradicionais de MD. Se assumirmos que a hipótese ergódica é válida, então as médias temporais obtidas durante a simulação são equivalentes às médias sobre o *ensemble* microcanônico. Nesse sentido, a MD tradicional, por conservar a energia total, é adequada para simular sistemas isolados, mas insuficiente se o sistema troca energia com o ambiente e/ou possui temperatura e pressão constantes, condições presentes na maioria dos experimentos reais feitos em laboratório. Em um primeiro momento, pode parecer que é impossível utilizar a MD em outros *ensembles* que não seja o microcanônico, mas esse impasse pode ser resolvido utilizando uma das duas principais estratégias presentes na literatura: misturando simulações de MD com Monte Carlo, ou reformulando as equações de movimento. Em particular, a segunda alternativa é a mais utilizada para estender a aplicabilidade da MD em outros *ensembles*. Na sequência, vamos discutir como é feito o controle da temperatura e pressão para utilizar a MD nos *ensembles* NVT e NPT. Para mais detalhes sobre simulações que envolvam MD e MC em conjunto, consulte a referência [156].

3.4.5.1 Controle da temperatura

A temperatura instantânea ($T(t)$) do sistema é obtida a partir do teorema de equipartição de energia:

$$T(t) = \frac{1}{fk_B} \sum_{i=1}^{N} m_i \boldsymbol{v_i}^2(t), \tag{3.15}$$

onde m_i é a massa de cada partícula, $\boldsymbol{v_i}$ sua velocidade, f o número de graus de liberdade do sistema e k_B a constante de Boltzmann.

O controle de temperatura é realizado através de um termostato, que corresponde a um reservatório térmico externo, conhecido como banho térmico, com a capacidade de adicionar ou remover energia cinética do sistema. Essa ação influencia diretamente o movimento dos átomos, resultando em modificações nas equações de movimento do sistema. Um dos primeiros e mais simples métodos para controlar a temperatura é baseado no reescalonamento das velocidades [166]. No entanto, esse método não reproduz fielmente o *ensemble* canônico, apenas um conjunto isocinético no qual a energia cinética do sistema é conservada. Por esse motivo, ele geralmente é utilizado apenas para uma rápida termalização do sistema, para que posteriormente, termostatos mais sofisticados possam ser aplicados. Existem na literatura vários modelos de termostatos, como o termostato de Berendsen [167], de Andersen [168], de Langevin [169] e de Nosé-Hoover, que foi utilizado neste trabalho e será discutido em detalhes a seguir.

O termostato de Nosé-Hoover foi inicialmente proposto por Nosé [170, 171] e posteriormente aprimorado por Hoover [172]. Sua ideia básica é acoplar o sistema a um reservatório de banho térmico externo, permitindo a troca de energia na forma de calor e, consequentemente, o controle da temperatura. Como resultado, termos fictícios de fricção são adicionados às equações de movimento devido aos acoplamentos. As equações de movimento dos constituintes de um sistema acoplado a um termostato de Nosé-Hoover são expressas como [156]:

$$\dot{\boldsymbol{r}}_i = \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i}, \tag{3.16}$$

$$\dot{\boldsymbol{p}}_i = \boldsymbol{F}_i - \dot{\xi}\boldsymbol{p}_i, \tag{3.17}$$

$$\dot{p_\xi} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{m_i} - f\kappa_B T, \tag{3.18}$$

$$\dot{\xi} = \frac{p_\xi}{Q}. \tag{3.19}$$

Nessas equações, os termos ξ e Q referem-se ao acoplamento do banho térmico ao sistema. O primeiro, pode ser entendido como um coeficiente de acoplamento que determina a rapidez com que a energia flui através do banho térmico para o sistema, ou seja, informa quão fortemente o sistema e o banho térmico estão acoplados. O segundo, é um parâmetro inercial com unidade de massa, frequentemente mencionado como "massa do termostato". Além disso, a Equação (3.17) é semelhante à equação de movimento de um corpo sujeito à uma força de atrito, enquanto a Equação (3.18) descreve o movimento do termostato acoplado ao sistema. Assim, o termo

adicionado na equação de movimento age como uma força fictícia que estabiliza a temperatura do sistema [173].

3.4.5.2 Controle da pressão

O cálculo da pressão (P) é tipicamente realizado a partir do teorema virial:

$$P = \frac{Nk_BT}{V} + \frac{1}{Vd}\sum_{i=1}^{N'} \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i, \tag{3.20}$$

onde d é a dimensão do sistema (2 para 2D, 3 para 3D), V é o volume (ou área, no caso 2D), T a temperatura, k_B a constante de Boltzmann e $\boldsymbol{r}_i$ e $\boldsymbol{F}_i$ são a posição e força do átomo i. Somente quando não há condições de contorno periódicas e a simulação é rodada em série é que a soma é feita sobre todos os átomos do sistema ($N = N'$). O primeiro termo desta equação descreve a pressão de um gás ideal (sem nenhuma interação entre as moléculas), enquanto a segunda contribuição, conhecida como termo virial, vem das forças internas que atuam em cada átomo.

O controle de pressão é feito por um barostato, que corresponde a um reservatório de pressão externo acoplado ao sistema (banho de pressão), atuando como pistões, que podem aumentar ou diminuir a pressão do sistema alterando seu volume. As estratégias para controlar a pressão são parecidas com as utilizadas para a temperatura. Os métodos mais utilizados são o barostato de Berendsen [167], de Andersen [168], de Parrinello-Rahman [174], de MTTK (Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein) [175, 176] e de Nosé-Hoover, que foi utilizado neste trabalho e será discutido em detalhes a seguir.

O barostato de Nosé-Hoover [177] consiste em acoplar o sistema a um reservatório de pressão externo, permitindo a troca de volume entre ambos e, consequentemente, o controle da pressão. Como resultado, termos fictícios são adicionados às equações de movimento devido aos acoplamentos. As equações de movimento dos constituintes de um sistema acoplado a um barostato de Nosé-Hoover são expressas como [156]:

$$\dot{\boldsymbol{r}}_i = \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W}\boldsymbol{r}_i, \tag{3.21}$$

$$\dot{\boldsymbol{p}}_i = \boldsymbol{F}_i - \dot{\xi}\boldsymbol{p}_i - \frac{p_\epsilon}{W}\boldsymbol{p}_i, \tag{3.22}$$

$$\dot{p_\xi} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i{}^2}{m_i} - f\kappa_B T - \frac{p_\epsilon{}^2}{W}, \tag{3.23}$$

$$\dot{p_\epsilon} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i{}^2}{m_i} + \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i - 3PV - \frac{p_\xi}{Q}\boldsymbol{p}_i, \tag{3.24}$$

$$\dot{\xi} = \frac{p_\xi}{Q}. \tag{3.25}$$

Nessas equações, os termos ϵ e W referem-se ao acoplamento do banho de pressão ao sistema. O primeiro, pode ser entendido como um coeficiente de acoplamento que informa quão fortemente o sistema e o banho de pressão estão acoplados. O segundo, é um parâmetro inercial com

unidade de massa, frequentemente mencionado como "massa do barostato". Os demais termos correspondem ao termostato apresentado anteriormente.

A implementação tanto do termostato quanto do barostato de Nosé-Hoover implica na introdução de variáveis fictícias, simulando um reservatório térmico/de pressão. Essas variáveis interagem dinamicamente com o sistema, possibilitando a regulação das propriedades termodinâmicas desejadas. Essa estratégia é essencial para simulações realistas de MD, onde o objetivo é reproduzir as condições de temperatura e pressão de um sistema físico real. Contudo, o uso de um único termostato/barostato de Nosé-Hoover é suficiente apenas para sistemas livres da ação de forças externas, com centro de massa fixo e pouca variação de volume. Em sistemas mais complexos, nos quais essas condições não são satisfeitas, costuma-se utilizar a abordagem de cadeias de Nosé-Hoover [178], que, em palavras gerais, consiste em acoplar o termostato/barostato a outro, ou, se necessário, a uma cadeia deles. Isso adiciona graus de liberdade adicionais e, consequentemente, termos extras às equações de movimento apresentadas anteriormente. A interação entre essas variáveis auxiliares permite uma dinâmica mais suave e eficiente para controlar a temperatura/pressão do sistema simulado.

3.4.6 Validade e limitações da Dinâmica Molecular

A técnica de MD é poderosa e eficiente, mas possui limitações. Um questionamento que surge imediatamente é: qual a justificativa para utilizar as leis da Mecânica Clássica e as equações de Newton para descrever o movimento de átomos, quando sistemas na escala atômica obedecem às leis da Mecânica Quântica e a equação de Schrödinger deveria ser resolvida? A validade da aproximação clássica para a equação de movimento pode ser verificada através do comprimento de onda térmico de De Broglie (λ_t):

$$\lambda_t = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \tag{3.26}$$

sendo h a constante de Planck, k_B a constante de Boltzmann, m a massa e T a temperatura. Se $\lambda_t \ll a$, sendo a a distância média entre as partículas, podemos negligenciar a sobreposição das funções de onda, de tal forma que o tratamento ondulatório é desnecessário [179]. Para casos nos quais o sistema está sob uma temperatura suficientemente baixa ou contém átomos leves, o comprimento de onda pode ser comparável à separação média entre os átomos. Nesse contexto, a relação anterior não é satisfeita, indicando que os efeitos quânticos se tornam relevantes. Consequentemente, em tais situações, os resultados de simulações de MD clássica devem ser interpretados com atenção. Além disso, pelo fato de considerarmos que os elétrons estão no estado fundamental e se ajustam quase que instantaneamente ao movimento dos núcleos, desconsideramos o movimento eletrônico. Dessa forma, estados excitados, processos de transferência eletrônica e reações químicas não podem ser tratados com esse método. Outras restrições referem-se às interações entre as partículas (acurácia do campo de força e do raio de corte para potenciais de longa distância) e às escalas de tempo e tamanho. Para mais detalhes, consulte as seções 1.1.4 e 5.1.2 das referências [150, 180], respectivamente.

3.5 APLICAÇÕES DA DINÂMICA MOLECULAR EM PROBLEMAS TÉRMICOS

Por definição, calor é o processo de transferência de energia entre corpos ou regiões com temperaturas diferentes. Esse fenômeno ocorre por três mecanismos básicos: condução, convecção e radiação [181]. A condução se refere a transferência de energia em forma de calor devido ao movimento difusivo de elétrons/vibrações em um meio sólido. Isso significa que a energia térmica é transferida de partícula para partícula através de colisões. Já a convecção, se refere à transferência de energia em forma de calor devido ao movimento coordenado (não difusivo) de um meio fluido. Esse mecanismo é predominantemente observado em líquidos e gases, onde o calor é transportado por correntes de convecção. Por fim, a radiação é baseada na propagação de energia por meio de ondas eletromagnéticas, já que corpos com temperatura não nula emitem radiação eletromagnética, que pode ser absorvida por outros corpos, aumentando sua temperatura. Diferentemente da condução e da convecção, que requerem um meio material para transferência de energia, a radiação térmica pode ocorrer no vácuo.

No caso de sólidos, a equação fundamental que modela a condução de calor é a equação de Fourier [22]:

$$\boldsymbol{J} = -\overleftrightarrow{\kappa} \cdot \nabla T, \tag{3.27}$$

onde $\boldsymbol{J}$, $\overleftrightarrow{\kappa}$ e ∇T denotam o vetor fluxo de calor, o tensor de condutividade térmica e o gradiente de temperatura, respectivamente. O sinal negativo se deve ao fato da energia fluir no sentido decrescente da temperatura.

Assim como outras equações de transporte, como a lei de Ohm e a lei de Fick, por exemplo, a lei de Fourier relaciona uma causa (gradiente de temperatura) com uma consequência (fluxo de calor), através de uma propriedade intrínseca do meio material (condutividade térmica). Fisicamente, κ representa a taxa pela qual a energia é transferida através do processo de difusão.

Na forma matricial, a Equação (3.27) é escrita como:

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} & \kappa_{xz} \\ \kappa_{yx} & \kappa_{yy} & \kappa_{yz} \\ \kappa_{zx} & \kappa_{zy} & \kappa_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} \\ \frac{\partial T}{\partial y} \\ \frac{\partial T}{\partial z} \end{bmatrix}. \tag{3.28}$$

De forma alternativa, têm-se:

$$J_\alpha = -\sum_\beta \kappa_{\alpha\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta}, \tag{3.29}$$

onde J_α é o fluxo de calor na direção α, $\frac{\partial T}{\partial x_\beta}$ é a componente do gradiente de temperatura na direção β e $\kappa_{\alpha\beta}$ é um elemento do tensor $\overleftrightarrow{\kappa}$. Para materiais isotrópicos ou com geometria simétrica $\kappa_{\alpha\beta} = \kappa\delta_{\alpha\beta}$, sendo $\delta_{\alpha\beta}$ a delta de Kronecker.

Em sólidos, a energia em forma de calor se propaga através de fônons (vibrações da rede) e elétrons, de modo que a condutividade térmica possui duas contribuições [22]:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l. \tag{3.30}$$

No caso de metais, as duas contribuições estão presentes, embora a contribuição eletrônica (κ_e) seja muito superior à dos fônons (κ_l) - às vezes chamada de condutividade térmica de rede. Já para semicondutores, a contribuição dos fônons é dominante [22].

Por desconsiderar a dinâmica dos elétrons, simulações de MD clássica não incluem a contribuição eletrônica da condutividade térmica. Entretanto, para os casos nos quais os fônons são os principais responsáveis pelo transporte térmico, pode-se utilizar essa técnica para o cálculo de κ_l de determinado material. Nesse sentido, no contexto de simulações de MD, fica subentendido que a condutividade térmica se refere à contribuição dos fônons, de modo que a especificação da contribuição é frequentemente omitida. Na próxima subseção, vamos discutir sobre os métodos de MD disponíveis para o cálculo de κ_l.

3.5.1 Métodos de Dinâmica Molecular para o cálculo da condutividade térmica

Do ponto de vista experimental, a condutividade térmica de determinado material é tipicamente mensurada aplicando-se um gradiente de temperatura e medindo-se o fluxo de calor resultante. Do ponto de vista de simulações de MD, podemos calcular essa grandeza física através de duas técnicas distintas [182, 150]: a EMD e a NEMD.

O método de NEMD é mais intuitivo de compreender e converge rapidamente. Porém, pode apresentar gradientes de temperatura e fluxos de calor que se mostram fisicamente não realistas. Além disso, sua aplicação fica restrita a sistemas (homogêneos e inomogêneos) grandes o suficiente para permitir a criação de gradientes de temperatura e fluxos de calor mensuráveis e representativos. Ademais, para obter o valor de κ ao longo de diferentes direções, é necessário realizar simulações distintas para cada orientação desejada. Em contraste, o método de EMD é ideal para sistemas (homogêneos) em equilíbrio, permitindo sua aplicação em escalas pequenas, com a vantagem de fornecer o tensor de condutividade térmica completo em uma única simulação. Contudo, sua convergência é mais lenta, representando um desafio na determinação do momento em que a integral de autocorrelação envolvida atinge convergência. De forma geral, a comparação entre os métodos de equilíbrio e não-equilíbrio tem sido feita por pesquisadores, que concluíram que ambos fornecem resultados consistentes [183–185]. Na sequência, o método de EMD é detalhadamente discutido devido à sua aplicação neste trabalho, enquanto o método de NEMD é abordado de maneira breve e geral, sendo possível encontrar mais informações no capítulo 6 da referência [150] e no capítulo 11 da referência [186].

3.5.1.1 Dinâmica Molecular de Equilíbrio

No método de EMD, o sistema mantém uma temperatura média constante, de tal forma que o fluxo médio de calor é nulo. No entanto, devido às flutuações instantâneas na temperatura, oriundas das transições entre os microestados do sistema, em cada instante de tempo surge um fluxo de calor finito. Baseado nas flutuações locais do fluxo de calor e no teorema geral da flutuação-dissipação [156], cada componente do tensor de condutividade térmica é relacionada

com a função de autocorrelação do fluxo de calor (HFACF, do inglês, *Heat Flux Autocorrelation Function*) através da fórmula de Green-Kubo [187]:

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{k_B T^2} \lim_{t'\to\infty} \lim_{V\to\infty} V \int_0^{t'} \left\langle J_\alpha(t)\, J_\beta(0) \right\rangle dt, \tag{3.31}$$

onde J_α e J_β denotam as componentes do fluxo de calor nas direções α e β, e V é o volume da amostra. Os *brackets* denotam uma média sobre o *ensemble*, que no caso de simulações de MD, deve ser substituída por uma média no tempo, de acordo com a hipótese ergódica. Para que a integral acima convirja, é necessário que a função de autocorrelação $\left\langle J_\alpha(t)\, J_\beta(0) \right\rangle$ decaia mais rapidamente que $1/t$. O decaimento (ω) da HFACF é caracterizado por um parâmetro chamado tempo de correlação ($\tau = \omega^{-1}$), que informa por quanto tempo as correlações no fluxo de calor persistem. Esse parâmetro é característico de cada material e estrutura. Portanto, $\kappa_{\alpha\beta}$ é dado pelo valor estacionário da Equação (3.31).

Na prática, o tempo de simulação infinito requirido na Equação (3.31) é impossível. Então, do ponto de vista de simulações de MD, um tempo finito de simulação é escolhido e a Equação (3.31) é discretizada na forma de um somatório [52]:

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{V\Delta t}{k_B T^2} \sum_{m=1}^{M} \frac{1}{N-m} \sum_{n=1}^{N-m} J_\alpha(m+n) J_\beta(n), \tag{3.32}$$

sendo Δt o passo de tempo, $J_\alpha(m+n)$ o fluxo de calor instantâneo na direção α no passo de tempo $(m+n)$ e $J_\beta(n)$ o fluxo de calor instantâneo na direção β no passo de tempo n. Para se obter uma boa média estatística, o número M de passos de tempo considerado para calcular a correlação deve ser substancialmente menor que o número total N de passos de tempo após a equilibração. Ele deve ser suficientemente longo para capturar as correlações relevantes do fluxo de calor e permitir que elas se reduzam a zero de maneira confiável, mas não excessivamente longo, a ponto de acumular muito ruído, podendo levar a uma estimativa imprecisa da condutividade térmica. Encontrar o equilíbrio entre um tempo adequado e computacionalmente eficiente é essencial, exigindo muitas vezes um processo iterativo de validação e otimização.

O vetor fluxo de calor instantâneo $\boldsymbol{J}(t)$ é definido como [188]:

$$\boldsymbol{J}(t) = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \sum_{i}^{N} \boldsymbol{r_i}(t) e_i(t), \tag{3.33}$$

com $\boldsymbol{r_i}(t)$ sendo a posição do i-ésimo átomo no instante de tempo t e $e_i(t)$ a energia associada a cada átomo nesse tempo, composta pela soma da energia cinética e potencial [188]:

$$e_i(t) = \frac{1}{2} m_i \boldsymbol{v_i}^2 + e_i^{\text{pot}}, \tag{3.34}$$

onde m_i á a massa do átomo i, $\boldsymbol{v}_i$ sua velocidade e e_i^{pot} a energia potencial.

Uma consideração importante do método de Green-Kubo é a falta de uma definição precisa para e_i^{pot} quando as interações interatômicas são descritas por um potencial de muitos

corpos. Geralmente, o que se faz é uma decomposição da energia potencial total em uma soma de energias potenciais locais. No caso específico de um potencial de dois corpos $U(r_{ij})$, uma escolha natural é dividir a energia potencial por 2, ou seja, $e_i^{\text{pot}} = \sum_{j,j\neq i} U(r_{ij})/2$. Embora tal decomposição não seja necessária para a derivação das forças, é necessária para calcular o fluxo de calor, que envolve uma derivada temporal da energia potencial. Há outras maneiras de distribuir a energia potencial entre os átomos, mas isso não afeta o resultado para o fluxo de calor [189–191].

No caso específico do *software* de código aberto chamado *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) [192], amplamente utilizado para simulações de MD, o fluxo de calor é definido como [188]:

$$\boldsymbol{J} = \frac{1}{V}\left[\sum_i e_i \boldsymbol{v}_i - \sum_i \boldsymbol{S}_i \boldsymbol{v}_i\right], \tag{3.35}$$

com cada elemento do tensor de *stress* ($\boldsymbol{S_i}$) dado pela seguinte expressão, onde a e b podem assumir as direções x, y, z [193]:

$$S_{ab} = -m v_a v_b - \mathcal{W}_{ab}. \tag{3.36}$$

O primeiro termo refere-se à energia cinética de cada átomo, e o segundo é a contribuição virial devido às interações intra e intermoleculares, dado por [193]:

$$\begin{aligned}\mathcal{W}_{ab} = &\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N_p}(r_{1_a}F_{1_b} + r_{2_a}F_{2_b}) + \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N_b}(r_{1_a}F_{1_b} + r_{2_a}F_{2_b}) \\ &+ \frac{1}{3}\sum_{n=1}^{N_a}(r_{1_a}F_{1_b} + r_{2_a}F_{2_b} + r_{3_a}F_{3_b}) + \frac{1}{4}\sum_{n=1}^{N_d}(r_{1_a}F_{1_b} + r_{2_a}F_{2_b} + r_{3_a}F_{3_b} + r_{4_a}F_{4_b}) \\ &+ \frac{1}{4}\sum_{n=1}^{N_i}(r_{1_a}F_{1_b} + r_{2_a}F_{2_b} + r_{3_a}F_{3_b} + r_{4_a}F_{4_b}) + \text{Kspace}(r_{i_a}, F_{i_b}) + \sum_{n=1}^{N_f} r_{i_a}F_{i_b}.\end{aligned} \tag{3.37}$$

Nessa equação, o primeiro termo é a contribuição da energia de pares, sendo $\boldsymbol{r_1}$ e $\boldsymbol{r_2}$ as posições dos dois pares na interação, $\boldsymbol{F_1}$ e $\boldsymbol{F_2}$ as forças nos dois átomos, resultantes da interação dos pares. O segundo termo é a contribuição das ligações nas quais o átomo i faz parte. Há na sequência termos similares para interações de ângulo, diedral e imprópria. Existe também um termo para a contribuição *Kspace* resultante de interações Coulombiana $\frac{1}{r^6}$ de longo alcance (se definida). Finalmente, o termo restante refere-se a um termo de correção, que aplica forças de restrição interna para o átomo em questão.

Uma discussão sobre a definição do tensor de *stress* implementada no LAMMPS tem sido levantada na literatura [188, 193–196], com argumentos de que a Equação (3.37), embora válida para potenciais de pares, resulta em uma subestimação do fluxo de calor, quando considerados os termos para três ou quatro corpos, podendo acarretar em erros na predição da condutividade térmica. No entanto, a correção proposta por esses trabalhos indica que a

definição utilizada pelo LAMMPS gera um fluxo de calor cerca de $10 - 15\%$ abaixo do valor supostamente corrigido. Isso não tem um impacto tão significativo, considerando que a maioria dos campos de forças utilizados em simulações de MD já produzem um valor de κ abaixo do medido experimentalmente, como discutido no final do Capítulo 2.

3.5.1.2 Dinâmica Molecular de Não-Equilíbrio

A ideia geral do método de NEMD é aplicar uma perturbação térmica no sistema e, a partir de sua resposta, calcular a condutividade térmica [51]. Há basicamente duas formas de realizar essa perturbação, a primeira é impondo um gradiente de temperatura no sistema e monitorando o fluxo de calor, enquanto a segunda é impondo um fluxo de calor no sistema e monitorando o gradiente de temperatura. A primeira estratégia é subdividida em duas categorias, o método direto [197] e o método homogêneo, que na literatura é referido como HNEMD [198, 199]. A segunda estratégia é chamada de método reverso, ou método de Müller-Plathe, e na literatura também pode aparecer como Dinâmica Molecular de Não-Equilíbrio Reverso (RNEMD, do inglês, *Reverse Non-Equilibrium Molecular Dynamics*) [200].

O método direto é semelhante ao método experimental (daí o nome) e envolve a divisão da caixa de simulação em N partes de tamanhos iguais e perpendiculares à direção desejada para calcular κ. Duas dessas regiões são acopladas a um termostato, onde uma atua como fonte e a outra como dissipador de calor. A posição das regiões quente/fria dependerá das condições de contorno utilizadas. Nessas condições, dado um tempo suficientemente longo, um gradiente de temperatura é estabelecido na estrutura, permitindo a troca de energia na forma de calor entre as regiões quente e fria. Com isso, calcula-se o fluxo de calor necessário para manter esse gradiente de temperatura. Finalmente, a condutividade térmica é obtida pela razão entre o fluxo de calor e o gradiente de temperatura, conforme a equação de Fourier.

No método homogêneo, um análogo mecânico para o processo de transporte térmico é estabelecido e a teoria de resposta linear é utilizada para calcular os coeficientes de transporte. Em resumo, um campo de força fictício é empregado para imitar o efeito de um gradiente de temperatura, tirando o sistema do equilíbrio e, assim, simplificando o problema de transporte térmico a um problema mecânico. Com base na teoria da resposta linear, é possível demonstrar que a média do fluxo de calor do sistema fora do equilíbrio é proporcional ao campo de força externo aplicado (quando esse é suficientemente pequeno), sendo κ a constante de proporcionalidade. Essa estratégia permite calcular o tensor de condutividade térmica sem a necessidade de calcular explicitamente a função de autocorrelação, embora sua implementação computacional possa ser mais complexa e dependa de algumas premissas teóricas.

No método reverso, um fluxo de calor é induzido na estrutura e o gradiente de temperatura resultante é calculado, sendo o inverso do método direto (daí o nome). Utilizando os dados do fluxo de calor e gradiente de temperatura, a condutividade térmica é calculada de forma semelhante ao método direto. Existem duas maneiras de impor o fluxo de calor no

método reverso: a primeira é permutando as energias cinéticas das partículas que se movem mais lentamente na região quente com as energias cinéticas das partículas que se movem mais rapidamente na região fria, até que haja uma concentração de partículas com maior energia cinética nas regiões quentes e menor energia cinética nas regiões frias; e a segunda é adicionando/retirando energia continuamente de todos os átomos das regiões quente/fria.

3.6 PROTOCOLOS E DETALHES DE SIMULAÇÃO

Nosso primeiro passo para investigar as propriedades térmicas de GYs e GDYs através de simulações de MD foi verificar a validade dessa técnica para esse estudo. Segundo alguns trabalhos [34, 30, 75], as distâncias interatômicas para esse materiais são no mínimo de 1,2 Å. Dado que a massa da estrutura é o produto entre o número de átomos e a massa do carbono, pode-se mostrar que $\lambda_{t\,\mathrm{max}} \approx 0{,}01$ Å $\ll 1{,}2$ Å $= a_{\mathrm{min}}$, considerando a estrutura com o menor número de átomos (ver a Tabela 4.1) e $T = 100$ K na Equação (3.26). Isso sugere que as propriedades quânticas das partículas individuais são muito pequenas para serem observadas no contexto do sistema como um todo, de modo que a MD Clássica fornece uma descrição adequada e eficaz desses sistemas. Nesse contexto, as simplificações inerentes à descrição clássica, como tratar as partículas como entidades pontuais com massa e posição definidas, são justificadas pela falta de observação de efeitos quânticos significativos nessa escala.

Começamos gerando as estruturas (arquivo de dados contendo as posições atômicas e tipos de átomos) e a caixa de simulação, utilizando o *software* de código aberto chamado *Visual Molecular Dynamics* (VMD) [201], amplamente utilizado para modelagem, visualização e análise de amostras moleculares. Primeiramente, foram geradas folhas de grafeno, GY (α, β, γ) e GDY (α, β, γ), com comprimento $L \approx 100$ Å e largura $W \approx 200$ Å, utilizando os parâmetros correspondentes da célula unitária e aplicando PBC nas direções do plano da folha. Posteriormente, foram geradas as nanofitas com as mesmas dimensões, que do ponto de vista computacional, são folhas com PBC em apenas uma direção (*armchair* nesse caso). As estruturas planares foram construídas de modo que L é definido ao longo da direção *armchair* e W ao longo da direção *zigzag*. Finalmente, os nanorolos foram gerados a partir do enrolamento das nanofitas (ver a Figura 3.8) em uma topologia que segue os pontos de uma espiral Arquimediana (Equação (2.1) com raio interno $r_0 \approx 10$ Å, espaçamento entre camadas $h \approx 3{,}4$ Å e $\phi \in [0, 4\pi \text{ rad}]$), utilizando o *plugin* Sculptor, implementado dentro do VMD. Assim como as nanofitas, os nanorolos possuem PBC apenas em uma direção (ao longo do seu eixo axial, correspondendo à orientação *armchair*). Para todas as estruturas, as direções que não foram aplicadas PBC foram mantidas fixas. As dimensões das folhas, nanofitas, e consequentemente dos nanorolos, bem como os parâmetros utilizados na Equação (2.1), foram escolhidos com base nos resultados apresentados na referência [86], que indicaram que nanorolos de α-, β- e γ-GY/GDY feitos a partir do enrolamento de folhas com dimensões $L \approx 100$ Å e $W \approx 200$ Å, são estruturalmente e termodinamicamente estáveis com o campo de força ReaxFF. Esse estudo serviu como referência principal para a

construção de nanorolos mais próximos de uma configuração estável, amenizando possíveis erros de simulação ocasionados pela abertura dessas estruturas.

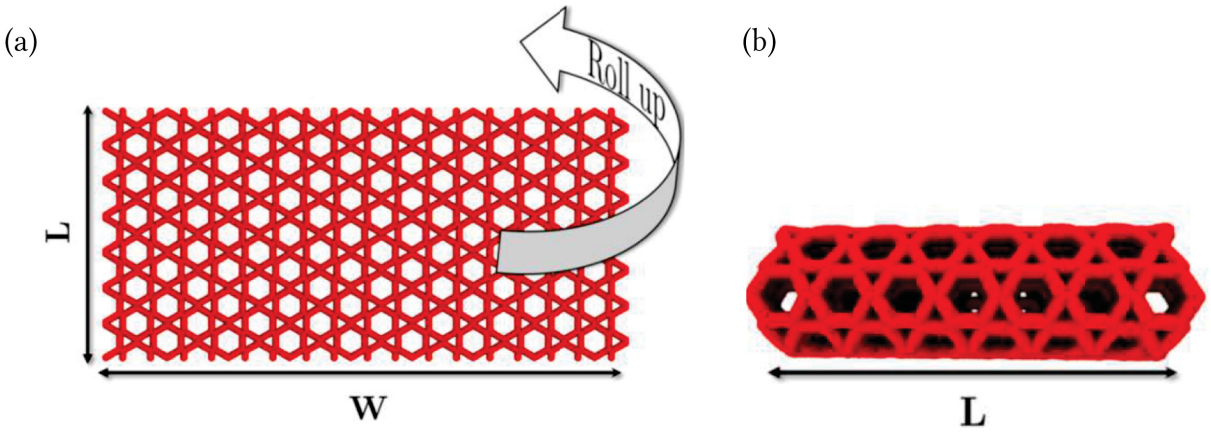


Figura 3.8 – Representação de (a) uma folha com comprimento L e largura W e (b) um nanorolo de comprimento L, formado a partir do enrolamento da configuração planar mostrada em (a). Retirada da referência [86].

Todas as simulações foram realizadas utilizando o *software* LAMMPS. O campo de força escolhido para este estudo foi o AIREBO. Esse campo de força tende a subestimar os valores de condutividade térmica para nanoestruturas de carbono, devido à subestimação das velocidades de grupo, quando comparadas aos valores experimentais. Embora tenhamos considerado a possibilidade de realizar simulações com o campo de força Tersoff, esse se mostrou inadequado para manter a estrutura atômica de GYs e GDYs, como já relatado em estudos anteriores [140]. Dado que este trabalho se concentra principalmente na comparação entre a condutividade térmica de GYs, GDYs e grafeno em diferentes topologias, o campo de força AIREBO foi a escolha mais viável até o momento. No entanto, é importante salientar que os valores de κ apresentados na sequência não devem ser considerados como quantitativos, mas sim como qualitativos, para comparar as ordens de grandeza entre as condutividades térmicas dos materiais e topologias analisadas, permitindo identificar tendências e relações entre elas. Portanto, os resultados devem ser utilizados com cautela e como uma referência para análises comparativas, em vez de como medidas precisas das propriedades térmicas desses materiais. Essa ressalva é necessária devido às limitações mencionadas do campo de força e à natureza comparativa do estudo.

Com o arquivo das estruturas, a caixa de simulação, as PBC e o campo de força selecionados, nosso *script* de simulação seguiu as etapas básicas de simulações de EMD [52]. Inicialmente, foi realizada uma etapa de minimização de energia, para garantir que o sistema esteja em uma configuração estável e realista, evitando instabilidades numéricas ou físicas que poderiam ocorrer durante a simulação. As próximas etapas envolvem o equilíbrio da estrutura à uma temperatura finita. Isso é alcançado através de duas fases de simulação: um equilíbrio utilizando o *ensemble* (i) NPT, para equilibrar o tamanho da estrutura e caixa de simulação na temperatura e pressão desejadas e (ii) NVE, para equilibração final. Na primeira fase, o sistema

foi relaxado para valores de temperatura ($T = 100, 200, 300, 400, 500$ K) e pressão ($P = 0$ Pa) fixos, por 1×10^3 passos de tempo, sendo esse de 0,001 ps. A temperatura e pressão foram controladas utilizando o termostato e barostato de Nosé-Hoover. Após a primeira etapa de termalização, as dimensões do sistema, que eventualmente mudaram, foram atualizadas. Na segunda fase, o sistema foi mantido a volume e energia constantes, de modo que a remoção do termostato e barostato permitiu uma equilibração mais próxima da realidade. Com o sistema termalizado, a condutividade térmica foi calculada utilizando os procedimentos de simulações de EMD descritos na subseção 3.5.1.1 durante 20×10^6 passos de tempo. Como discutido anteriormente, κ é um tensor de segunda ordem com seis componentes independentes. Entretanto, simetrias podem ser consideradas para diminuir esse número. No caso de sistemas 2D, como o grafeno, GY e GDY, a simetria resulta em apenas duas componentes independentes não-nulas, ao longo das direções planares. Por outro lado, para sistemas 1D, como CNTs, o sistema pode ser orientado de maneira que a única componente não-nula é ao longo do eixo axial da estrutura. Para cada passo de tempo, os valores dessa grandeza são calculados e armazenados em um arquivo de dados. Para cada material, topologia e temperatura, foram realizadas três simulações com condições iniciais distintas, para se obter uma média e reduzir eventuais desvios estatísticos.

A aplicação da Equação (3.31) para sistemas em nanoescala requer uma definição sutil de volume. Neste trabalho, como estamos comparando o transporte térmico em diferentes topologias, escolhemos utilizar o mesmo volume para todas elas, se tratando de um mesmo material, com a referência sendo o volume da folha, definido como o produto das dimensões planares pela espessura de uma folha de grafeno $L_z = 3{,}35$ Å. Assim, para cada material, o volume utilizado na Equação (3.31) foi $V_{\text{nanofita}} = V_{\text{nanorolo}} = V_{\text{folha}} := L_x L_y L_z$, com L_x e L_y sendo as dimensões planares da folha desse material.

Ao final das simulações, foi realizada a análise visual para confirmar se as estruturas mantiveram sua topologia durante a simulação. Com a confirmação da estabilidade das estruturas, os dados de saída foram analisados e interpretados por meio de bibliotecas do *Python*.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentamos os resultados referentes à condutividade térmica do grafeno, GY (α, β, γ) e GDY (α, β, γ), obtidos por meio dos protocolos de simulação detalhados na Seção 3.6. Inicialmente, discutimos o mecanismo de formação dos nanorolos a partir do enrolamento de estruturas planares. Em seguida, realizamos uma breve análise da HFACF, que resultou nos valores de κ apresentados na sequência. Posteriormente, comparamos os valores dessa grandeza para folhas de GYs e GDYs com os do grafeno à temperatura ambiente. Também destacamos o efeito da densidade atômica no transporte térmico nesses materiais. Por fim, mostramos o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura para os materiais e topologias estudadas.

4.1 FORMAÇÃO DOS NANOROLOS

Antes de investigar as propriedades térmicas, buscamos entender de forma detalhada o mecanismo de formação dos nanorolos. Para tanto, analisamos a variação de energia durante o processo de flexão da folha para formar o nanorolo. O processo de enrolamento é dominado por duas contribuições principais de energia: o aumento da energia elástica devido à flexão da folha, que diminui a estabilidade, e a diminuição da energia livre resultante das forças de coesão, ou seja, das interações de vdW das regiões sobrepostas da folha, o que aumenta a estabilidade. No caso do campo de força AIREBO, uma abordagem mais intuitiva consiste em analisar a contribuição dos termos ligados (E_{REBO} e $E_{TORSION}$) e não-ligados (E_{LJ}), que descrevem a energia desse potencial.

A Figura 4.1 mostra a variação de energia dos termos ligados, não-ligados e total, relativa à uma folha não torcida, durante o processo de flexão da estrutura planar para formar nanorolos de (a) grafeno, (b) α-GY e (c) α-GDY, no caso estático. Antes de ocorrer a sobreposição da folha (configurações 1-6 da Figura 4.1), a energia de vdW, descrita pelo termo de LJ, é nula, enquanto a contribuição dos termos ligados aumenta, devido à flexão da folha. Conforme o processo de rolagem continua e regiões de sobreposição começam a aparecer (a partir da configuração 7 da Figura 4.1), valores não-nulos da energia de vdW podem ser observados. O ganho de energia devido às interações de vdW é diretamente proporcional à área de sobreposição,

o que significa que o aumento do enrolamento resulta em um acréscimo negativo dessa energia. Após determinado ponto (a partir da configuração 16 da Figura 4.1b, por exemplo), devido às dimensões da folha serem finitas, aumentar o enrolamento aproxima mais os átomos (veja os *snapshots* das configurações na parte superior da Figura 4.1), de modo que a energia de LJ começa a ficar repulsiva.

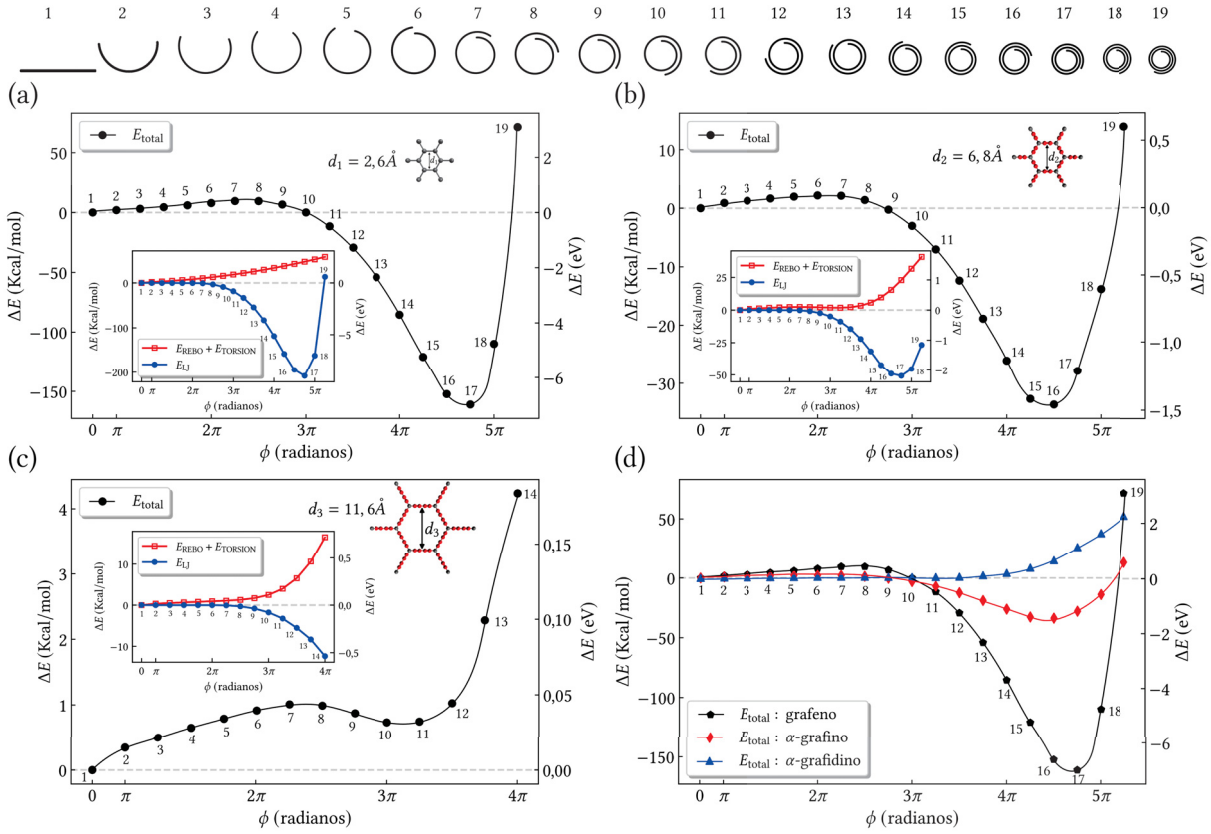


Figura 4.1 – Variação de energia total (relativa à folha não flexionada) durante o processo de enrolamento de uma folha para formar nanorolos de (a) grafeno, (b) α-GY e (c) α-GDY. As energias associadas aos termos ligados (E_{REBO} e $E_{TORSION}$) e não-ligados (E_{LJ}) são mostradas nos gráficos inseridos. Na parte superior são mostrados os *snapshots* das configurações. Em (d), a variação da energia total dos três casos é apresentada para fins de comparação. Em (c), os dados foram exibidos apenas até $\phi = 4\pi$, para que o ponto de mínimo seja facilmente visível. O parâmetro d_i, com $i = 1, 2, 3$, está relacionado diretamente com a porosidade das estruturas.

Nas curvas de variação de energia total, é observado que conforme a folha é flexionada, mas antes de ocorrer a sobreposição (configurações 1-6 da Figura 4.1d), a energia total de todas as estruturas aumenta, devido ao custo energético necessário para flexionar a estrutura planar, que é muito estável. Claramente, esse aumento de energia é dominado pela contribuição de flexão, tornando essas configurações pouco flexionadas menos estáveis do que a folha. Isso implica que a transição da estrutura planar para estas configurações requer a adição de energia externa (por exemplo, através de sonicação nos métodos experimentais atuais). Após ocorrer a sobreposição de camadas (a partir da configuração 7 da Figura 4.1d) a contribuição de vdW se torna mais significativa, aumentando a estabilidade das estruturas. Consequentemente,

a energia total do sistema diminui. Existe um valor crítico de sobreposição acima do qual o processo de rolagem evolui espontaneamente (a partir da configuração 11 da Figura 4.1d, por exemplo), como resultado de um ganho de energia de vdW que supera a energia dos termos ligados. Esse valor depende do material, das dimensões iniciais da folha e da direção de enrolamento. A partir de determinado ponto (configuração 17 da Figura 4.1d, por exemplo), a energia total aumenta novamente, dominada pela contribuição repulsiva do termo de LJ, indicando a presença de um mínimo de energia. A configuração enrolada pode ser ainda mais estável do que a folha (configuração 17 da Figura 4.1a, por exemplo).

De maneira geral, podemos concluir que, para essas estruturas, existe uma configuração enrolada que apresenta um mínimo local de energia. Isso significa que essa configuração, diferente das outras configurações enroladas, é estável. Desse modo, se deixarmos a dinâmica de estruturas enroladas de 4π acontecer, essas estruturas vão procurar minimizar a energia, se estabilizando em uma configuração energeticamente mais favorável, isto é, vão para o mínimo de energia. Isso justifica o fato de não precisarmos saber exatamente a configuração estável do nanorolo, pois se começamos com uma configuração enrolada que tenha pelo menos a sobreposição crítica necessária para o processo de rolagem ser favorável, o sistema se encarregará de atingir a configuração estável. Por exemplo, na Figura 4.1a, a dinâmica da configuração 4 a levaria para a estrutura planar, pois é energeticamente mais favorável. Por outro lado, a dinâmica da configuração 14 a levaria para a configuração enrolada 17, pois é energeticamente mais favorável.

A diferença entre os mínimos de energias mostrados na Figura 4.1d é resultado da variação de densidade[1] entre esses materiais, como indica a Tabela 4.1. Isso reflete na contribuição de energia de vdW, que depende da densidade das estruturas. Essa parcela de energia é maior para o grafeno do que para o α-GY/GDY. Essa discrepância nas densidades e, consequentemente, nas porosidades, facilita o processo de rolagem no caso de estruturas mais porosas (menos densas ou com maior d_i na Figura 4.1), como os GDYs, que possuem interações entre camadas adjacentes mais fracas, tornando o material menos propenso a se empilhar. Isso pode resultar em uma estrutura mais aberta. De fato, comparando as configurações de nanorolos de grafeno e α-GY/GDY (ver a Figura 4.2) após a termalização, nota-se que nanorolos de α-GY e, principalmente de α-GDY, apresentam um formato elíptico em sua base (seção transversal), enquanto nanorolos de grafeno tendem a ter base mais circular e serem mais fechados. Desse modo, a maior capacidade de deformação dessas estruturas está diretamente relacionada aos arranjos estruturais de seus átomos e à alta porosidade. Esses resultados estão de acordo com o trabalho de Solis *et al.* [86], que concluíram que dentre todos os materiais considerados neste trabalho, α-GDY é o mais flexível, enquanto o grafeno é o mais rígido.

[1] Nesse caso, considere densidade como sendo o número total de átomos na célula unitária divido pela sua área planar.

Tabela 4.1 – Densidade e número de átomos para folhas de grafeno, α-, β- e γ-GY/GDY.

Estrutura	**Densidade** (átomos/Å^2)	**# átomos**
Grafeno	0,393	7872
α-GY	0,238	4320
β-GY	0,259	4752
γ-GY	0,335	6120
α-GDY	0,153	2520
β-GDY	0,179	3360
γ-GDY	0,253	4752

Devido à escolha única do número de voltas, espaçamento entre camadas e raio interno para todos os nanorolos, todos eles estavam fora do equilíbrio. Durante a termalização, o sistema busca a configuração mais estável, como explicado anteriormente, de modo que esses parâmetros iniciais se alteram. A Figura 4.2 mostra como o número de voltas de nanorolos de grafeno, α-GY e α-GDY muda após a termalização, para diferentes temperaturas.

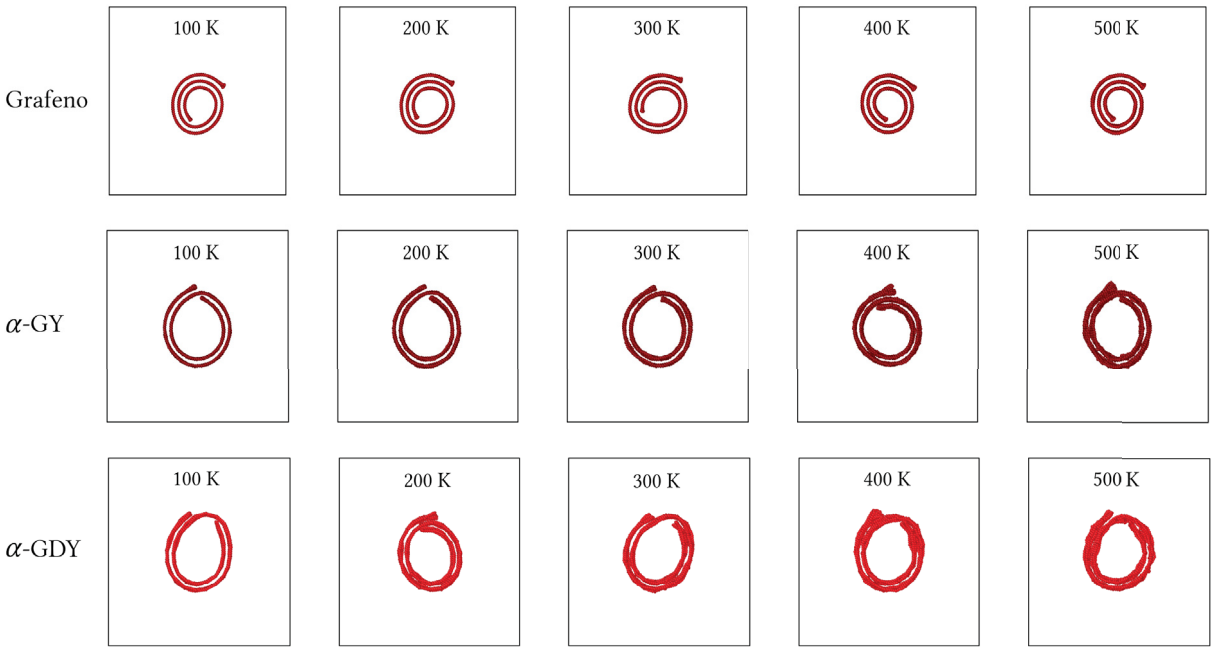


Figura 4.2 – Representação da variação no número de voltas para nanorolos de grafeno, α-GY e α-GDY, após a termalização, para diferentes temperaturas. Os *snapshots* das estruturas foram gerados no *software* VMD.

Ao compararmos o número de voltas após a termalização, mostrado na Figura 4.2, com o correspondente ao mínimo de energia na Figura 4.1, percebemos que eles diferem. No caso estático, não estamos considerando a temperatura, de modo que não há energia cinética no sistema. Já no caso dinâmico, a temperatura, e consequentemente a energia cinética, influencia no balanço energético, mudando o ponto de mínimo, principalmente do tipo α-GY/GDY, que, se tratando de estabilidade, se mostrou mais sensível à temperatura nos resultados de Solis *et*

al. [86]. No entanto, a análise do balanço energético pode servir como base para a escolha de configurações mais próximas de estruturas estáveis.

Conclusões semelhantes podem ser obtidas para a formação de nanorolos de β- e γ-GY/GDY, analisando o balanço energético. Para mais detalhes sobre esses casos, consulte a referência [86].

4.2 CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO GRAFENO, GRAFINOS E GRAFIDINOS

Nesta seção, apresentamos os resultados para a condutividade térmica considerando as estruturas de grafeno, GYs e GDYs. Para melhor compreensão dos resultados, vamos apresentá-los por partes, de acordo com as etapas que realizamos durante nossa análise de dados.

4.2.1 Análise da Função de Autocorrelação do Fluxo de Calor

Com o objetivo de ganhar intuição física sobre o método de EMD, analisamos o comportamento da HFACF, presente no integrando da Equação (3.31). Essa etapa é fundamental para entender como as flutuações no fluxo de calor do sistema se correlacionam ao longo do tempo e como isso informa a capacidade do sistema transportar calor.

De maneira geral, uma função de autocorrelação é uma medida estatística que descreve como uma série temporal está correlacionada com ela mesma em diferentes intervalos de tempo. No contexto da expressão de Green-Kubo, a função de autocorrelação está relacionada à correlação das flutuações no fluxo de calor ao longo do tempo.

Essencialmente, o método de EMD calcula a condutividade térmica em equilíbrio térmico, isto é, sem a presença de um gradiente de temperatura. Nessa situação, o fluxo de calor médio é nulo ($\langle \boldsymbol{J} \rangle = 0$) . No entanto, mesmo em equilíbrio térmico, ocorrem flutuações, oriundas das flutuações estatísticas nos microestados do sistema. Isso torna possível correlacionar essas flutuações do fluxo de calor ao longo do tempo através da HFACF ($\langle \boldsymbol{J}(t)\, \boldsymbol{J}(0) \rangle$).

O comportamento da HFACF é um elemento crucial do método de Green-Kubo para o cálculo de κ, isso porque ela mede o quão rapidamente as flutuações no fluxo de calor do sistema se correlacionam consigo mesmas ao longo do tempo. De forma intuitiva, se um fluxo de calor for gerado por flutuação no instante de tempo $t = 0$, a HFACF mede a correlação desse fluxo em instantes de tempo subsequentes $t > 0$, isto é, a persistência das flutuações no fluxo de calor ao longo do tempo. Quanto maior seu valor para um determinado tempo t, mais tempo o fluxo de calor persiste como resultado da flutuação inicial em $t = 0$. Assim, quando a HFACF decai rapidamente, isso significa que as flutuações no fluxo de calor do sistema se dissipam rapidamente. Por outro lado, se a HFACF decai lentamente, as flutuações persistem por mais tempo. Em outras palavras, a HFACF nos dá uma ideia de por quanto tempo o fluxo de calor possui um efeito de memória em relação à flutuação inicial.

A relação com a condutividade térmica está no fato de que a taxa de dissipação das flutuações no fluxo de calor, medida pela HFACF, está relacionada à capacidade do sistema de transportar calor. Quanto mais lentamente as flutuações no fluxo de calor se dissipam, mais eficiente é o sistema em transportar calor. Isso porque, maior será a área debaixo da curva da HFACF e, portanto, da integral da Equação (3.31).

Tipicamente, espera-se que correlação diminua à medida que o tempo passe. Em suma, o fluxo de calor é degradado, de modo que não há mais uma correlação entre seu valor em um momento posterior e o inicial. A partir desse ponto, a média do produto das flutuações se reduz ao produto das médias de cada uma das flutuações, que se torna nula, pelo fato que $\langle \boldsymbol{J} \rangle = 0$. Isso ocorre porque a correlação entre as flutuações desaparece, então a contribuição para a média do produto devido à correlação entre as flutuações também desaparece. Portanto, resta apenas a contribuição das médias individuais das flutuações. Geralmente, a HFACF decai exponencialmente $\langle \boldsymbol{J}(t)\, \boldsymbol{J}(0) \rangle \sim e^{-\omega t}$. Nesse sentido, o decaimento (ω) é determinado por um parâmetro ($\tau = \omega^{-1}$) chamado tempo de correlação, que indica a rapidez com que a função de autocorrelação decai para zero. Para que a integral da Equação (3.31) convirja, é necessário que esse decaimento seja mais rápido que $1/t$. Certamente, se a HFACF decai mais lentamente do que $1/t$, isso significa que a correlação persiste por muito tempo e a soma infinita na expressão de Green-Kubo pode divergir.

Além de um decaimento exponencial, termos oscilatórios podem aparecer. De fato, Pereverzev *et al.* [202] mostraram que essas oscilações são reais e devem ser levadas em conta para o cálculo da condutividade térmica. Os autores expressaram a HFACF utilizando modos de vibração (fônons) e puderam mostrar que essa função para isolantes e semicondutores, obtida usando simulações de MD, exibem características tanto de decaimento exponencial puro quanto de decaimento exponencial oscilatório. Para alguns materiais, os termos oscilatórios contribuem significativamente (no sentido que reduzem drasticamente o valor da integral presente na Equação (3.31)) para a condutividade térmica calculada a partir da função de autocorrelação. Contudo, a origem e significado físico dos termos oscilatórios não é bem compreendida e a sua contribuição para a o valor de κ é explicada ajustando-os a funções empíricas.

A Figura 4.3 mostra o comportamento da HFACF para folhas de grafeno, α-GY e α-GDY, para as temperaturas de 100 K e 300 K. Os dados são mostrados apenas para o intervalo de tempo suficiente para que a HFACF decai aproximadamente para zero, a fim de facilitar a visualização.

Observa-se que, no caso do grafeno, a HFACF exibe o comportamento de um decaimento exponencial, enquanto no caso dos GYs e GDYs, termos oscilatórios estão presentes. De maneira geral, em todos os casos, a HFACF é proporcional a uma exponencial, o que certamente implica em um decaimento mais rápido do que $1/t$, indicando a convergência da integral e, portanto, de κ. Além disso, embora não tenhamos feito os ajustes de curvas, é evidente que

o tempo de correlação τ diminui à medida que a temperatura aumenta. Se pensarmos em correlação como uma espécie de memória do sistema, quanto maior o tempo de correlação, mais memória o sistema tem das flutuações passadas. Consequentemente, maior é sua capacidade de transportar calor. Com o aumento da temperatura, as partículas no sistema se movem mais rapidamente e as colisões entre elas ocorrem com mais frequência. Isso leva a flutuações do fluxo de calor mais rápidas e diminui o tempo de correlação. Em outras palavras, à medida que a temperatura aumenta, a capacidade do sistema de reter informações sobre flutuações passadas diminui. Isso pode ser pensado como uma degradação da memória do sistema, onde as flutuações são mais breves e se dissipam mais rapidamente.

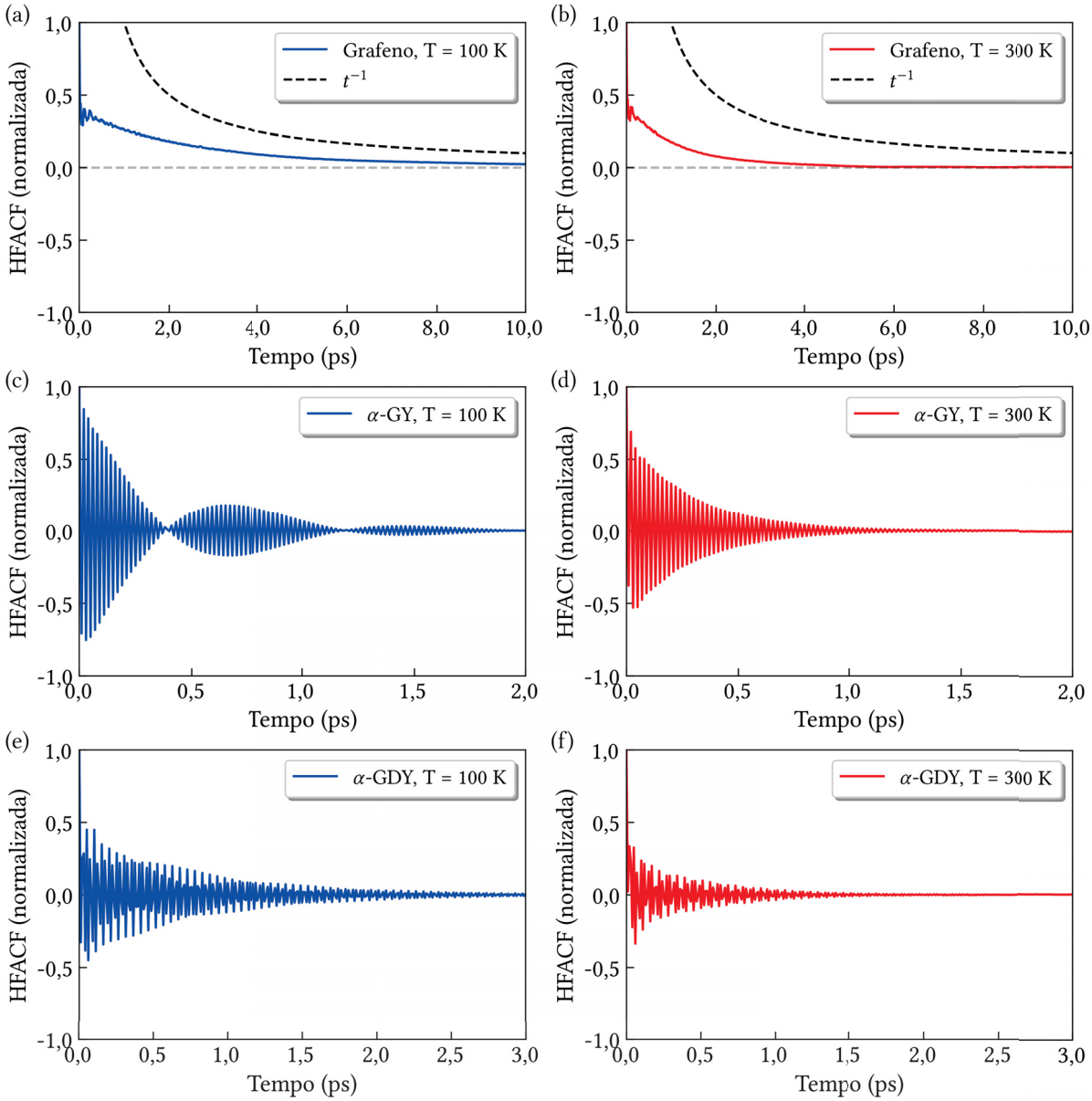


Figura 4.3 – HFACF normalizada pelo seu valor em $t = 0$ para folhas de (a)-(b) grafeno, (c)-(d) α-GY e (e)-(f) α-GDY, a 100 K e 300 K.

Ainda nesse sentido, se mesmo na ausência de um gradiente térmico as flutuações do

fluxo de calor duram muito tempo, isto é, o sistema tem muita memória, então com o gradiente de temperatura o processo será muito mais eficaz, indicando um alto desempenho no transporte térmico. Com base nessa discussão, a análise da HFACF para o grafeno, α-GY e α-GDY, sugere que o primeiro apresente melhor desempenho em conduzir calor do que os últimos. Além disso, é esperado que a condutividade térmica de todas as estruturas diminua com o aumento de temperatura.

4.2.2 Estado estacionário da condutividade térmica

Um aspecto necessário para a interpretação correta dos resultados de simulações de EMD para o cálculo de κ é a verificação da sua estabilidade ao longo do tempo de simulação. Como exemplo, a Figura 4.4 mostra o comportamento dessa grandeza na direção *armchair* em função do tempo de simulação para folhas de grafeno, α-GY e α-GDY, à temperatura de 300 K.

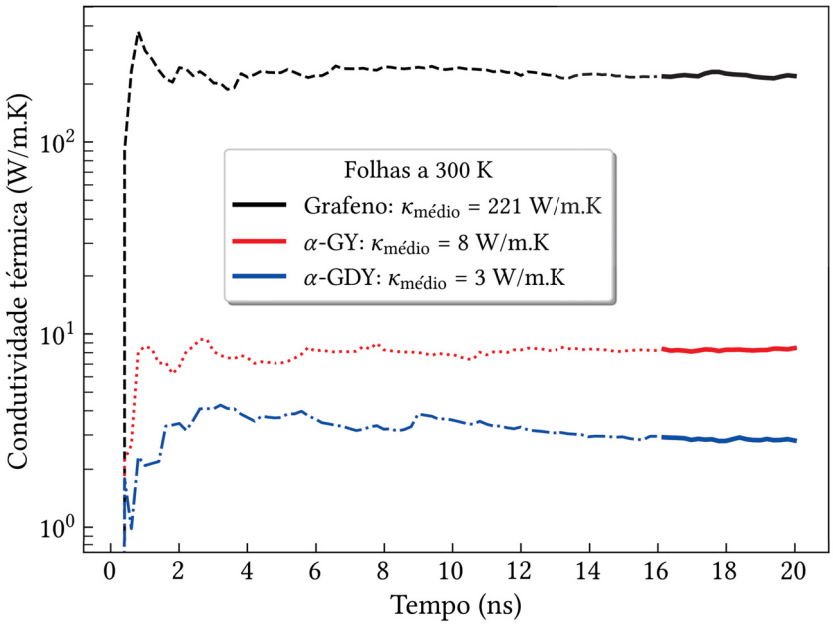


Figura 4.4 – Evolução temporal da condutividade térmica na direção *armchair* para folhas de grafeno, α-GY e α-GDY. Cada curva é o resultado da média de três simulações, e o valor de κ mostrado na legenda representa a média dos últimos 20% dos dados de cada curva (linha sólida).

Nos primeiros nanosegundos de simulação a condutividade térmica oscila drasticamente, até atingir um valor aproximadamente estacionário a partir de determinado tempo, que varia entre os diferentes materiais. Mais especificamente, os últimos 20% dos valores (linha sólida) variam bem pouco, de modo que podemos calcular o valor final dessa propriedade a partir da média sobre esse conjunto de dados.

Foi observado o mesmo padrão de comportamento para a condutividade térmica em função do tempo de simulação para as outras topologias, materiais, temperaturas e direções analisadas neste estudo, com diferenças no instante de tempo em que ela começa a atingir o equilíbrio. Por esse motivo, mostramos apenas os casos dispostos na Figura 4.4. Entretanto, a

análise individual de cada caso mostrou que a condutividade térmica (nas direções *armchair* e *zigzag*) de todos os materiais e topologias analisadas atinge um estado estacionário dentro dos 20 ns simulados, uma escala de tempo comum nesse cenário.

Com a estabilidade de κ verificada, podemos agora apresentar seus valores obtidos para as estruturas e materiais analisados.

4.2.3 Efeito da densidade atômica

Sob as condições de simulação descritas na Seção 3.6, a condutividade térmica de folhas de grafeno, GY (α, β, γ) e GYD (α, β, γ) nas direções *zigzag* e *armchair* foi obtida, considerando a temperatura inicial de 300 K. Os resultados para cada material são mostrados na Figura 4.5, juntamente com suas respectivas densidades, dispostas na Tabela 4.1.

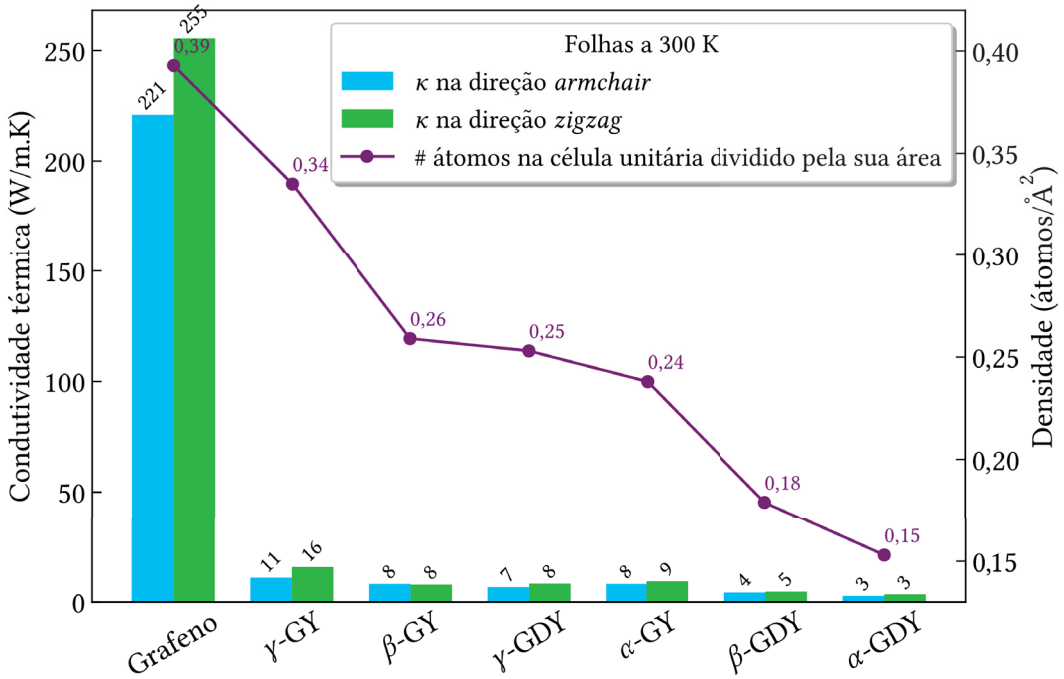


Figura 4.5 – Condutividade térmica nas direções *zigzag* e *armchair* para folhas de grafeno, GY (α, β, γ) e GDY (α, β, γ) a 300 K. A densidade de átomos das estruturas também é mostrada. Cada ponto representa a média dos últimos 20% dos dados de três simulações.

Como mostra a Figura 4.5, a condutividade térmica ao longo da direção *zigzag* é relativamente maior do que ao longo da direção *armchair* no caso do grafeno, indicando uma forte dependência dessa grandeza com a direção. Por outro lado, não há diferença significativa no caso dos GYs e GDYs, ao longo dessas diferentes direções, exceto no caso do γ-GY. Isso sugere que, diferente do grafeno, que exibe transporte térmico anisotrópico, GYs e GDYs apresentam transporte térmico majoritariamente isotrópico.

Em concordância com resultados de outras simulações de MD presentes na literatura [137, 138], os valores de κ para GYs e GDYs são cerca de uma a duas ordens de grandeza

menor do que para o grafeno. Como já discutido em outros trabalhos, em comparação com as ligações sp^2 fortes presentes no grafeno, as ligações sp nos grupos acetilênicos nos GYs/GDYs são mais fracas, resultando em um transporte térmico através de vibração de rede ineficiente. Portanto, a condutividade térmica de desses materiais é afetada. Evidentemente, os valores dessa grandeza para o grafeno estão muito abaixo dos relatados experimentalmente. Como discutido anteriormente, simulações de MD tendem a fornecer valores de κ mais baixos que os encontrados experimentalmente, devido à dependência dessa grandeza com o tamanho do sistema. Além disso, o campo de força e o método de simulação influenciam nos valores finais. Como estamos mais interessados em comparar o transporte térmico entre materiais e topologias, não devemos nos ater tanto aos valores relatados aqui, mas sim na comparação entre eles.

Como pode der visto na Figura 4.5, a densidade de átomos tem um efeito significativo no transporte térmico. A condutividade térmica é reduzida drasticamente do grafeno (maior densidade) para o α-GDY (menor densidade). Os resultados também sugerem que dentre os GYs, o tipo γ- apresenta o melhor desempenho em conduzir calor. A mesma tendência é observada para os GDYs. Comparando os mesmos tipos de GYs e GDYs, é evidente que os primeiros superam os últimos nos valores de κ. Levando em conta que GDYs possuem o dobro de grupos acetilênicos presentes nos GYs, esses resultados estão em concordância com os relatados na literatura [138].

4.2.4 Efeito da temperatura

Sob as condições de simulação descritas na Seção 3.6, a condutividade térmica de folhas, nanofitas e nanorolos de grafeno, GY (α, β, γ) e GYD (α, β, γ) na direção *armchair* foi obtida, para os valores de temperatura inicial na faixa entre $100 - 500$ K. Inicialmente, apresentamos os resultados para o grafeno, que servirá como referência para comparação com GYs e GDYs.

A Figura 4.6 mostra a variação da condutividade térmica na direção *armchair* em função da temperatura para o grafeno, nas topologias folha, nanofita e nanorolo. As figuras inseridas ilustram a densidade e a direção na qual o transporte térmico está sendo analisado. De maneira geral, comparando as topologias, fica evidente que as folhas apresentam o melhor desempenho em transportar calor, seguidas pelas nanofitas e pelos nanorolos. Analisando em contraste as topologias planares e levando em consideração que, do ponto de vista computacional, a diferença entre essas topologias é a periodicidade, esses resultados sugerem que as PBC têm um papel fundamental para o transporte de calor no grafeno, de modo que a falta de periodicidade em uma direção planar diminui o transporte térmico na outra. Desse modo, a diferença entre a condutividade térmica de folhas e nanorolos não é resultado unicamente do enrolamento, mas também da mudança de periodicidade. Por outro lado, a comparação entre as topologias 1D e a consideração de que os nanorolos foram construídos a partir das nanofitas, sugere que o enrolamento afeta o transporte de calor, tornando a topologia enrolada menos eficiente

em conduzir calor, quando comparado com a configuração planar com a mesma dimensão e periodicidade. No entanto, essa diferença é atenuada para $T \geq 300\,\mathrm{K}$, sugerindo que o efeito do enrolamento nas propriedades térmicas é mais relevante para temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Resultados parecidos foram encontrados comparando-se valores de κ de folhas e nanotubos de grafeno obtidos através de simulações de EMD [124].

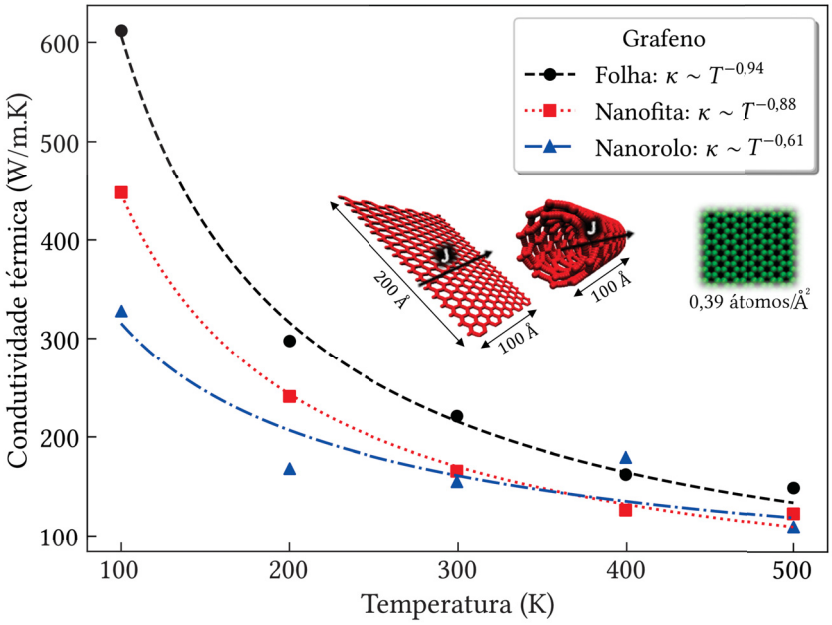


Figura 4.6 – Variação da condutividade térmica na direção *armchair* em função da temperatura para o grafeno, nas topologias folha, nanofita e nanorolo. Cada ponto representa a média dos últimos 20% dos dados obtidos em três simulações. Os ajustes de curva são exibidos na legenda. As figuras inseridas ilustram a densidade e a direção na qual o transporte térmico está sendo analisado.

A respeito da temperatura, os resultados sugerem que a condutividade térmica do grafeno nas três topologias consideradas diminui à medida que a temperatura aumenta de 100 K para 500 K, seguindo uma relação aproximada de $\kappa \sim T^{-n}$, um comportamento típico de nanoestruturas de carbono. De fato, temperaturas mais elevadas aumentam o movimento de vibração dos átomos, o que diminui a resistência do material à deformação, resultando em uma redução da sua rigidez, maior dispersão de fônons e, consequentemente, menor valor de κ [137]. No caso dos nanorolos, a precisão do ajuste de curva aos dados gerados pelas simulações não se equipara à das estruturas planares. Enquanto o modelo de ajuste $\kappa \sim T^{-n}$ descreve adequadamente o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura para folhas e nanofitas de grafeno, sua aplicação aos nanorolos de grafeno revela discrepâncias significativas, principalmente para 200 K e 400 K. Embora a variação de temperatura afete o transporte térmico nessas estruturas, o número de voltas não permanece fixo ao longo dos diferentes valores de temperatura. Isso significa que, estritamente, não estamos simulando a mesma estrutura em todos os casos. Em outras palavras, ao variarmos a temperatura, mudamos também o enrolamento dos nanorolos. De fato, a Figura 4.2 evidencia que o número de voltas dos nanorolos, mesmo quando feitos do mesmo material, é ligeiramente diferente para cada

uma das temperaturas consideradas. Na prática, o sistema oscila em torno de uma posição de equilíbrio. Possivelmente, essa diferença sutil entre o número de voltas dos nanorolos para valores distintos de temperatura pode influenciar nos valores de κ obtidos para essa topologia.

É importante ressaltar que as estruturas planares são mais sensíveis à variação de temperatura, quando comparadas com a configuração enrolada. Isso pode ser atribuído a várias razões, como por exemplo, ao movimento atômico restrito. Em estruturas enroladas, os átomos podem ter menos liberdade de movimento em comparação com estruturas planares, onde estão mais expostos e podem vibrar mais livremente. Isso pode tornar as estruturas enroladas menos sensíveis à variações de temperatura.

Os resultados obtidos para o grafeno validaram nossa metodologia, corroborando nossas conclusões com as existentes na literatura. Com isso em mente, estabelecemos uma base sólida para comparação, a qual utilizaremos para analisar os resultados para os GYs e GDYs, que serão apresentados em seguida. Esta etapa é crucial devido à escassez de estudos sobre as propriedades térmicas desses materiais, especialmente na topologia de nanorolos.

A Figura 4.7 mostra a variação da condutividade térmica na direção *armchair* em função da temperatura para o GY (α, β, γ), nas topologias folha, nanofita e nanorolo. Comparando as topologias, nota-se que, assim como para o grafeno, as folhas de GY apresentam o melhor desempenho em conduzir calor (para $T < 400\,\mathrm{K}$), seguidas pelas nanofitas e pelos nanorolos. Considerando os resultados obtidos para as folhas e nanofitas, é possível concluir que, de forma semelhante ao que ocorre no grafeno, a falta de periodicidade em uma direção planar diminui o transporte térmico na outra. Consequentemente, a periodicidade afeta a capacidade de conduzir calor das nanofitas, quando comparada com a das folhas. No entanto, isso parece ser mais relevante nos tipos β- e γ-GY. Olhando para os resultados obtidos para as nanofitas e nanorolos, é perceptível que o enrolamento degrada o transporte de calor, principalmente para temperaturas abaixo da temperatura ambiente, de forma semelhante ao que acontece com o grafeno. Nesse sentido, podemos afirmar que tanto a falta de periodicidade quanto o enrolamento degradam a capacidade dos nanorolos conduzirem calor, quando comparados com as estruturas planares.

Analisando o efeito da temperatura, os resultados sugerem que a condutividade térmica dos GYs, nas três topologias consideradas, diminui à medida que a temperatura aumenta de 100 K para 500 K, seguindo uma relação aproximada de $\kappa \sim T^{-n}$, de maneira similar ao grafeno. Contudo, essa relação não se aplica fielmente para o γ-GY na topologia folha, como mostra o gráfico da Figura 4.7c. O comportamento de κ em função da temperatura para esse caso sugere a existência de um mínimo próximo de $T = 300\,\mathrm{K}$. Não foi possível estabelecer uma correlação entre esse comportamento diferenciado e qualquer característica ou parâmetro específico da simulação do γ-GY na topologia folha. Ademais, dentre os três tipos, a condutividade térmica do α-GY foi a mais degradada com o aumento da temperatura, devido à sua maior flexibilidade e porosidade.

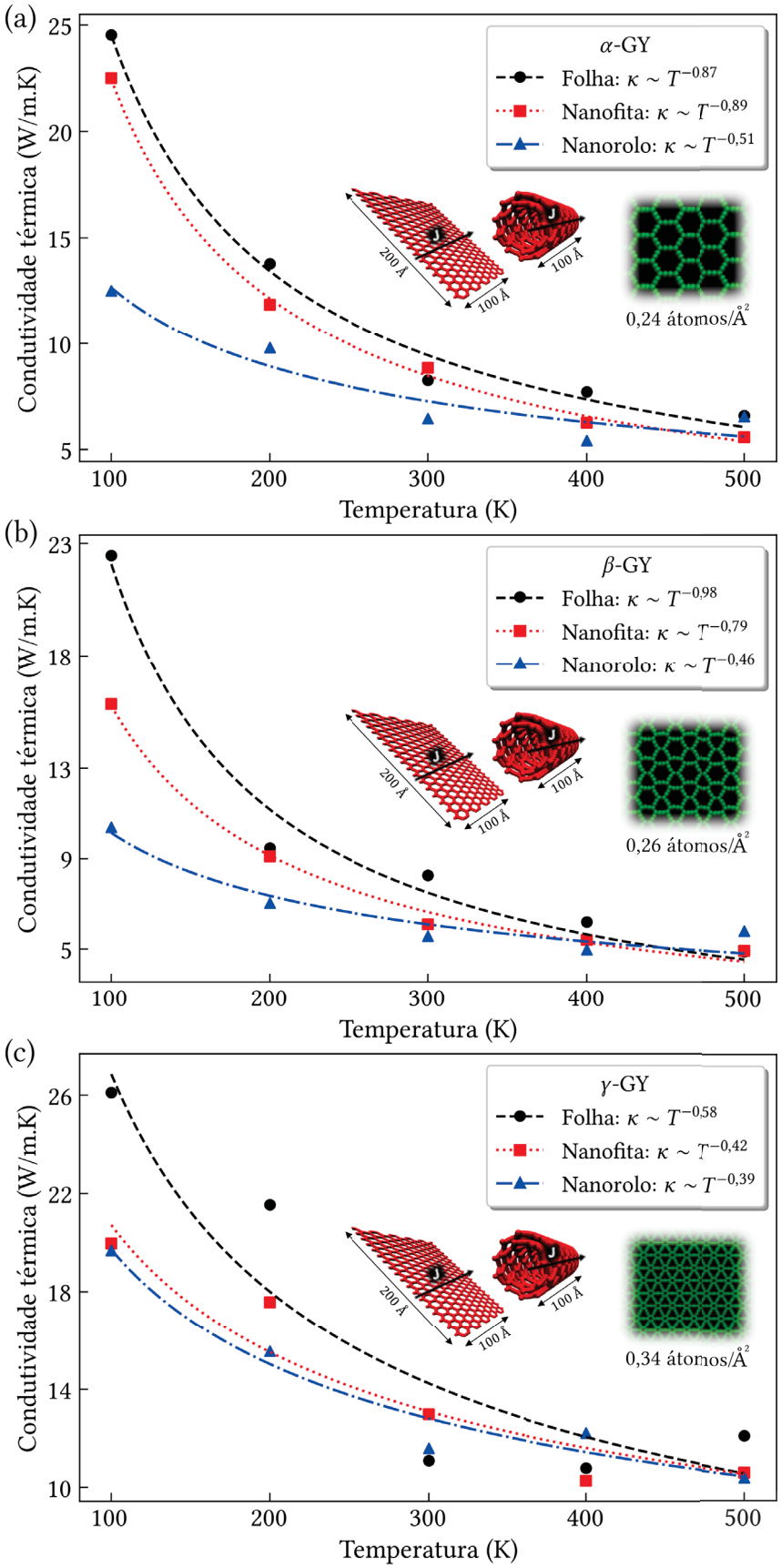


Figura 4.7 – Variação da condutividade térmica na direção *armchair* em função da temperatura para o GY (a) α, (b) β e (c) γ, nas topologias folha, nanofita e nanorolo. Cada ponto representa a média dos últimos 20% dos dados de três simulações. Na legenda são mostrados os ajustes de curva. As figuras inseridas ilustram as densidades e a direção na qual o transporte térmico está sendo analisado.

Comparando os três tipos de GYs, conclui-se que o tipo γ-GY apresenta globalmente a melhor capacidade de conduzir calor, nas três topologias, seguido pelo α- e β-GY. Embora o α-GY tenha densidade menor do que o β-GY, sua condutividade térmica superou a do último, possivelmente devido às diferentes configurações estruturais, especialmente a configuração hexagonal do α-GY, que se assemelha a do grafeno. Esses resultados estão em concordância com os encontrados por Zhang *et al.* [137]. Além disso, a mesma tendência é relatada na literatura para nanotubos de α-, β- e γ-GY [42, 143].

A Figura 4.8 mostra a variação da condutividade térmica na direção *armchair* em função da temperatura para o GDY (α, β, γ), nas topologias folha, nanofita e nanorolo. Claramente, a capacidade de GDYs conduzirem calor é menos sensível à mudanças de temperatura. Diferente do que ocorre para o grafeno e GYs, os valores de κ para GDYs apresentam variações mínimas à medida que a temperatura aumenta de 100 K para 500 K. Além disso, esses valores são bastante semelhantes entre as três topologias. Essa proximidade de valores, combinada com as flutuações estatísticas inerentes ao método de EMD, resulta em uma sobreposição significativa dos dados. Como resultado, o ajuste de curva não é eficaz para elucidar o efeito do enrolamento e da periodicidade no transporte térmico dos GDYs, embora seja esperado algo semelhante ao que ocorre com o grafeno e GYs. Inicialmente, pensamos que o número de simulações (três) consideradas para o cálculo de κ não fosse o suficiente no caso dos GDYs. No entanto, resultados parecidos foram obtidos ao dobrar o número de simulações consideradas.

De maneira geral, dentre os GDYs, o γ-GDY exibe globalmente o melhor transporte térmico, nas três topologias. Curiosamente, o β-GDY apresentou melhor desempenho em conduzir calor do que o α-GDY, diferente do que acontece nos GYs. Possivelmente, isso pode ser atribuído ao fato do α-GDY ser muito flexível e, portanto, mais propenso a ficar achatado, proporcionando um efeito parecido com o de folhas empilhadas.

GDYs possuem o dobro de grupos acetilênicos que GYs, e isso é refletido na sua eficiência em conduzir calor. Para os mesmos tipos de GYs/GDYs, percebe-se que, em linhas gerais, GYs exibem maiores valores de κ do que GDYs. Como já registrado na literatura, o transporte térmico tende a ser degradado à medida que o número de grupos acetilênicos aumenta [138, 142].

Os resultados apresentados para o grafeno (Figura 4.6), GYs (Figura 4.7) e GDYs (Figura 4.8) nas topologias folha, nanofita e nanorolo sugerem que o grafeno exibe o melhor desempenho no transporte térmico, seguido pelos GYs e GDYs. Embora as flutuações estatísticas e proximidade de valores tenham dificultado a determinação do efeito da periodicidade e do enrolamento no caso dos GDYs, espera-se resultados parecidos com os encontrados para o grafeno e GYs, ou seja, que as estruturas planares de GDYs superem as enroladas no desempenho em transportar calor.

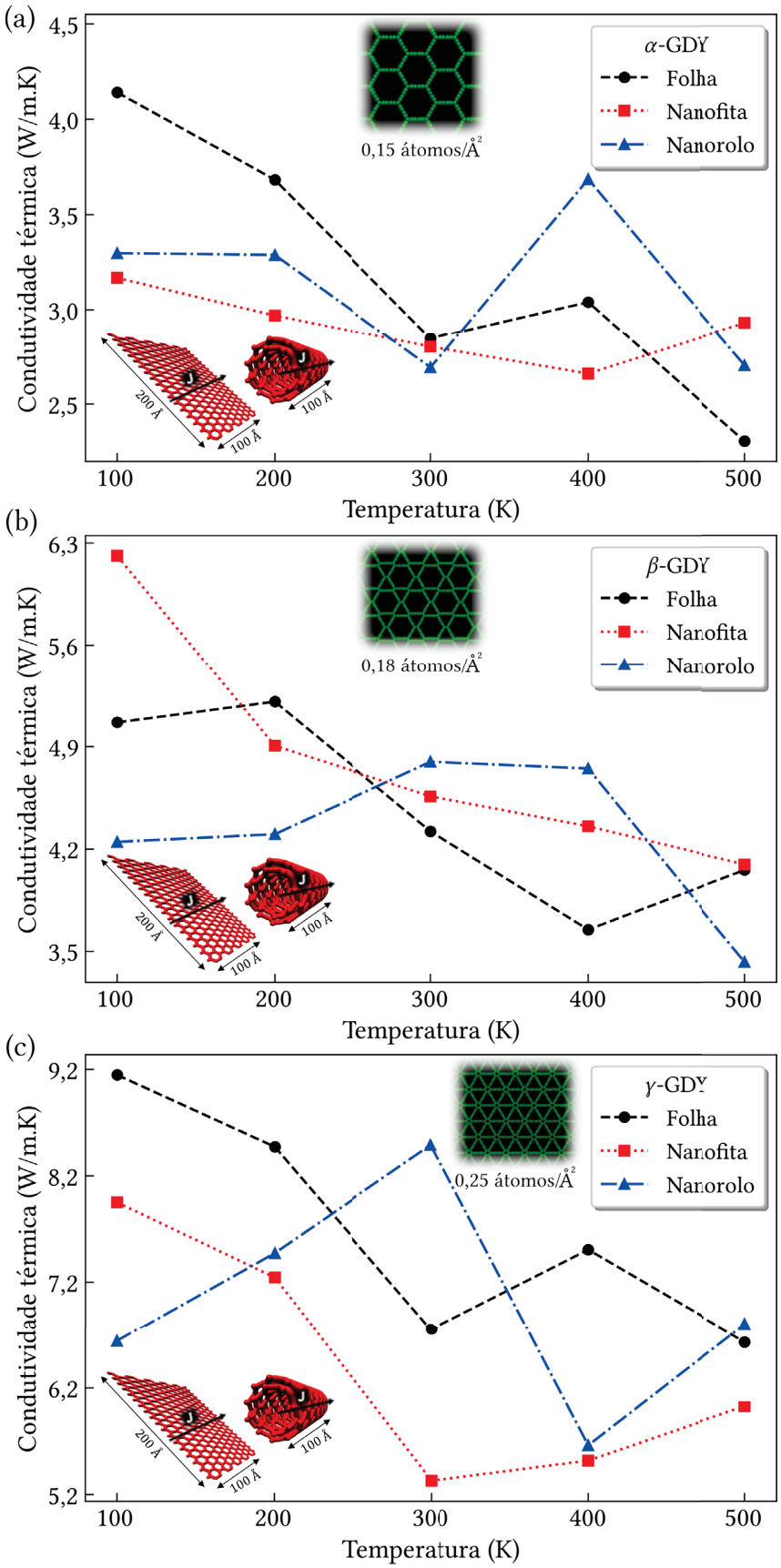


Figura 4.8 – Variação da condutividade térmica na direção *armchair* em função da temperatura para o GDY (a) α, (b) β e (c) γ, nas topologias folha, nanofita e nanorolo. Cada ponto representa a média dos últimos 20% dos dados de três simulações. As figuras inseridas ilustram as densidades e a direção na qual o transporte térmico está sendo analisado.

Embora simulações de MD com o campo de força AIREBO forneçam valores de κ abaixo dos relatados experimentalmente, quando comparamos nossos resultados com os presentes na literatura, concluímos que os valores encontrados estão em concordância com outros trabalhos [137, 138]. A Tabela 4.2 apresenta valores típicos dessa grandeza para alguns materiais, sob pressão atmosférica e temperatura de 300 K.

Tabela 4.2 – Condutividade térmica de alguns materiais sob pressão atmosférica e temperatura de 300 K. Todos os valores foram retirados da referência [203].

Material	**Condutividade térmica** ($\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$)	**Classificação**
Diamante	895-2300*	Possui propriedades de isolante
Prata	429	Metal
Cobre	401	Metal
Ouro	317	Metal
Alumínio	237	Metal
Berílio	200	Metal
Silício	148	Semimetal
Arsênio	50	Semimetal
Mercúrio	8,34	Metal
Bismuto	7,87	Metal
Manganês	7,82	Metal
Telúrio	3,37	Semimetal

*Dependendo da pureza.

O diamante, um alótropo do carbono, se destaca com o maior valor de condutividade térmica dentre os materiais considerados na Tabela 4.2. Para os metais mostrados, os valores estão na faixa entre algumas dezenas à centenas de $\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$, com a prata exibindo o maior valor e o manganês o menor.

Comparando os resultados da Figura 4.5 com os valores mostrados na Tabela 4.2, podemos concluir que o grafeno ($\kappa \sim 250\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ a 300 K) exibe alta capacidade de conduzir calor. Já os GYs, possuem valores de κ cerca de uma ordem de grandeza mais baixo ($\kappa \sim 10\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ a 300 K), enquanto os GDYs exibem valores ainda menores ($\kappa \sim 5\,\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$ a 300 K). Essas quantidades são comparáveis ao do manganês e do bismuto, que dentre os metais, exibem os menores valores de condutividade térmica. Isso torna GYs e GDYs excelentes candidatos para aplicações em dispositivos termoelétricos. De fato, diversos trabalhos têm destacado esses materiais por apresentarem alto valor de figura de mérito [35–42].

Capítulo 5

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, simulações de EMD foram realizadas, com as interações entre as partículas descritas pelo campo de força AIREBO, para comparar a condutividade térmica de nanorolos de grafeno, GY (α, β, γ) e GDY (α, β, γ) com as topologias planares de folha e nanofita, para diferentes temperaturas.

A primeira parte deste trabalho se dedicou ao entendimento do mecanismo de formação dos nanorolos. Embora nanorolos de GYs e GDYs tenham se mostrado estáveis com o campo de força ReaxFF no trabalho de Solis *et al.* [86], essa etapa foi crucial em nosso estudo, considerando o campo de força escolhido. O processo de enrolamento de uma folha ou nanofita para formar um nanorolo é uma competição entre um custo de energia associado à flexão da folha e um ganho de energia associado às interações entre camadas sobrepostas. A análise desse balanço energético mostrou que existe uma configuração enrolada que exibe um mínimo de energia. A verificação visual das estruturas após as simulações confirmou que os nanorolos se mantiveram na topologia papiro. No entanto, no caso dos GDYs, principalmente o tipo α- e β-GDY, a base do nanorolo apresentou um aspecto elíptico, diferente dos nanorolos de grafeno, que mantêm uma forma circular em sua base e são mais fechados. Isso pode ser explicado comparando as densidades dessas estruturas (Tabela 4.1). Estruturas menos densas são mais porosas, tornando o processo de enrolamento mais fácil. Em resumo, o grafeno é mais rígido, enquanto os GDYs são mais flexíveis e os GYs estão no caso intermediário.

A segunda parte deste trabalho se dedicou ao cálculo da condutividade térmica dos materiais e topologias citadas. Em um primeiro momento, buscamos ganhar intuição física sobre o método de EMD. Para isso, analisamos o comportamento da HFACF ao longo do tempo de simulação para alguns materiais. Enquanto o grafeno exibiu uma HFACF com decaimento exponencial puro, GYs e GDYs exibiram HFACFs com decaimento exponencial oscilatório. Em ambos os casos, a HFACF exibe decaimento mais rápido do que $1/t$, indicando a convergência da Equação (3.31). A comparação entre diferentes temperaturas permitiu concluir que o tempo de correlação diminui com o aumento da temperatura do sistema. A análise do tempo de correlação necessário para as dissipações das oscilações na HFACF decaírem a zero e sua relação com a capacidade do sistema transportar calor tornou possível compreender detalhadamente o cálculo

de κ através da expressão de Green-Kubo.

Com o entendimento sobre o significado do comportamento da HFACF e seu papel no método de EMD, verificamos a estabilidade da condutividade térmica ao longo do tempo de simulação considerado. Essa investigação mostrou que o tempo de 20 ns foi o suficiente para que a essa propriedade física atingisse um valor estacionário. Para melhores resultados, o valor final de κ foi obtido a partir da média dos últimos 20% dos dados de três simulações com condições iniciais distintas. Essa é uma abordagem muito utilizada em trabalhos envolvendo simulações de EMD, visto que essa técnica está sujeita a muitos erros estatísticos.

Ao comparar os diferentes materiais e suas respectivas densidades, vimos que a capacidade de conduzir calor tende a diminuir à medida que a densidade diminui. Em outras palavras, a condutividade térmica decai drasticamente quando o número de grupos acetilênicos aumenta do grafeno ($n = 0$) para o GDY ($n = 2$). Isso ocorre devido à prevalência de ligações sp mais fracas nos grupos acetilênicos, quando comparadas às ligações sp^2 fortes presentes no grafeno, o que degrada o transporte térmico por vibrações da rede. De fato, os resultados sugerem que GYs e GDYs exibem valores de κ cerca de uma a duas ordens de grandeza menores do que o grafeno.

Ao comparar a condutividade térmica de um mesmo material para diferentes topologias e temperaturas, observamos uma série de resultados interessantes. Para o grafeno e os GYS, a topologia folha se mostrou a mais eficiente em termos de transporte térmico (para $T < 400$ K), seguida pela nanofita e por último pelos nanorolos. Ao comparar folhas e nanofitas, pudemos perceber que a falta de periodicidade diminui a capacidade do material conduzir calor na direção planar periódica. Essa comparação foi fundamental para essa conclusão. Se tivéssemos apenas comparando folhas e nanorolos, poderíamos chegar à conclusão errônea de que o transporte térmico em nanorolos é exclusivamente afetado pelo enrolamento, quando na verdade, a mudança de dimensionalidade de 2D para a folha para 1D para os nanorolos também degrada essa propriedade. No entanto, quando comparamos a condutividade térmica de nanorolos com a das nanofitas que os originaram, percebemos uma redução nos valores dessa grandeza. Isso se deve principalmente ao sistema estar torcido. Uma análise mais detalhada e que traria mais informações sobre o efeito do enrolamento seria possível se tivéssemos dados sobre o transporte térmico em nanotubos desses materiais. Entretanto, isso iria além do tempo que tínhamos disponível para realização deste trabalho. Para $T \geq 300$ K, observou-se que a diferença entre os valores de κ para as diferentes topologias tende a ficar mais tênue, indicando que a periodicidade e enrolamento têm um efeito mais significativo na capacidade do material conduzir calor para temperaturas menores que a temperatura ambiente. No caso dos GDYs, a diferença entre os valores de condutividade térmica para as diferentes topologias foi pequena, o que, somado às flutuações estatísticas presentes nos resultados, não nos permitiu determinar com precisão o efeito da periodicidade e enrolamento nesse material.

Calcular κ para diferentes temperaturas foi importante para determinar qual é o

comportamento dessa grandeza à medida que o sistema está sob temperaturas mais elevadas. Ficou evidente que a condutividade térmica do grafeno e dos GYs diminui à medida que a temperatura aumenta de 100 K para 500 K, de acordo com uma lei de potência do tipo $\kappa \sim T^{-n}$, típico de sistemas nanoestruturados em carbono. No caso dos nanorolos, além da variação da temperatura, a diferença sutil entre o número de voltas para cada temperatura pode ter afetado os resultados, dificultando a determinação precisa da capacidade do sistema transportar calor em função da temperatura nessa topologia. Para os GDYs, os resultados sugerem que a temperatura tem um efeito mais tênue na capacidade de condução de calor desse material. Embora os resultados para o grafeno e GYs indiquem que a estrutura enrolada seja menos sensível à variação de temperatura, o efeito de restrição da vibração atômica nos nanorolos não é o suficiente para justificar esse fato. A relação entre a curvatura da estrutura e sua condutividade térmica é mais complexa do que aparenta ser e depende de diversos fatores, como a dispersão de fônons nessa topologia.

Dentre os tipos de GYs estudados, o γ-GY apresentou o maior valor de κ, seguido pelo α- e posteriormente β-GY. Embora o α-GY seja mais poroso que o β-GY, sua estrutura hexagonal semelhante a do grafeno o torna mais eficiente no transporte térmico. Já no caso dos GDYs, o tipo γ-GDY exibiu melhor desempenho em conduzir calor, seguido pelo β- e finalmente α-GDY. Possivelmente, isso está relacionado com a maior flexibilidade do α-GDY, que o torna mais propenso a ficar achatado, proporcionando um efeito parecido com o de folhas empilhadas.

De maneira geral, os resultados sugerem que GYs e GDYs, por exibirem condutividade térmica cerca de uma a duas ordens de grandeza menor que o grafeno, são melhores candidatos para aplicações em dispositivos termoelétricos. A respeito da topologia, nanorolos aparentam ser mais promissores em tais aplicações, já que os dados indicam que eles apresentam menores valores de κ do que as folhas e nanofitas, principalmente para $T < 300$ K.

Em conclusão, espera-se que a pesquisa em nanomateriais com propriedades térmicas únicas ajude no desenvolvimento e aplicação de dispositivos termoelétricos, que podem resolver várias limitações tecnológicas atuais impostas pelo problema de gerenciamento térmico. Particularmente, este estudo contribuiu para o entendimento sobre o efeito da periodicidade, enrolamento, densidade e temperatura no transporte térmico em GYs e GDYs, em estruturas planares e enroladas, destacando a aplicação promissora desses materiais em dispositivos termoelétricos. Em última análise, buscamos inspirar outros pesquisadores a explorar topologias enroladas, como os nanorolos, e utilizar métodos e campos de força mais sofisticados para compreender o transporte térmico em GYs e GDYs.

5.1 PERSPECTIVAS

Para trabalhos futuros, algumas possibilidades seriam utilizar outros métodos de MD para calcular a condutividade térmica de nanorolos, ou considerar mais simulações, para se ter uma média estatística mais fiel. Outra alternativa bastante promissora, envolve o ajuste de curva

para as HFACFs e integração analítica, através do *Python* por exemplo, ao invés da integração numérica realizada pelo LAMMPS. O tempo de correlação em uma HFACF é um indicador do tempo em que as flutuações térmicas no sistema permanecem correlacionadas. Após esse tempo, as flutuações se tornam essencialmente independentes e não contribuem significativamente para a integral. Se a HFACF for integrada numericamente além do tempo de correlação, as flutuações descorrelacionadas que ocorrem após esse ponto ainda serão incluídas na integral. Isso pode introduzir erros na estimativa de κ, pois essas flutuações descorrelacionadas podem levar a contribuições imprecisas ou insignificantes para a média da integral. A princípio, seria possível encontrar funções analíticas que descrevessem as HFACFs mostradas na Figura 4.3 (pelo menos nos primeiros momentos de simulação, enquanto as oscilações estão correlacionadas) e integrar analiticamente. Por exemplo, no caso do grafeno, em teoria, a HFACF poderia ser ajustada por uma exponencial pura. A integral analítica seria facilmente resolvida considerando $t' \to \infty$. Isso reduziria drasticamente o acúmulo de erros estatísticos oriundos de oscilações posteriores ao tempo de correlação que estão descorrelacionadas com a oscilação inicial.

Simulações de EMD informam os valores de κ, isto é, quantidade. Por outro lado, temos pouca física para explicar o motivo desses valores serem baixos ou altos, quando comparados com valores apresentados por outros materiais. A discrepância entre as propriedades térmicas de diferentes materiais e topologias pode ser melhor explicada através da análise da dispersão de fônons. Isso forneceria mais informações sobre o comportamento dos modos de vibração de rede nessas estruturas, permitindo o entendimento mais detalhado da influencia dos grupos acetilênicos, periodicidade, enrolamento e temperatura no transporte térmico.

Ademais, métodos de *machine learning* (aprendizado de máquina) têm sido empregados para o reconhecimento de novos padrões de materiais com propriedades físicas otimizadas [204, 205] e para parametrização de campos de força [206–208] utilizados em simulações de MD. Embora um pouco recente, essa área aparenta ser tentadora e promissora, dado a crescente popularização e as aplicações da inteligência artificial na ciência nos últimos anos [209].

REFERÊNCIAS

[1] HULLA, JE; SAHU, SC; HAYES, AW. Nanotechnology: History and future. *Human & amp; Experimental Toxicology*, SAGE Publications, v. 34, n. 12, p. 1318–1321, nov. 2015. ISSN 1477-0903. DOI: 10.1177/0960327115603588.

[2] BOBOKULOVA, Muxtaram. The Role of Nanotechnology in Modern Physics. Zenodo, 2024. DOI: 10.5281/ZENODO.10570465.

[3] FEYNMAN, Richard P. There's plenty of room at the bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems*, Institute of Electrical e Electronics Engineers (IEEE), v. 1, n. 1, p. 60–66, mar. 1992. ISSN 1941-0158. DOI: 10.1109/84.128057.

[4] BINNIG, G. et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 49, n. 1, p. 57–61, jul. 1982. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/physrevlett.49.57.

[5] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, Ch. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 56, n. 9, p. 930–933, mar. 1986. ISSN 0031-9007. DOI: 10.1103/physrevlett.56.930.

[6] SHARON, M. *History of nanotechnology*. Edição: Madhuri Sharon. Wiley Scrivener, mai. 2019. ISBN 1119460085.

[7] KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, Springer Science e Business Media LLC, v. 318, n. 6042, p. 162–163, nov. 1985. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/318162a0.

[8] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 306, n. 5696, p. 666–669, out. 2004. ISSN 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1102896.

[9] IIJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Springer Science e Business Media LLC, v. 354, n. 6348, p. 56–58, nov. 1991. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/354056a0.

[10] DUTTA, Sudipta; PATI, Swapan K. Novel properties of graphene nanoribbons: a review. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 20, p. 8207–8223, 38 2010. DOI: 10.1039/C0JM00261E.

[11] PERIM, Eric; MACHADO, Leonardo Dantas; GALVAO, Douglas Soares. A Brief Review on Syntheses, Structures, and Applications of Nanoscrolls. *Frontiers in Materials*, Frontiers Media SA, v. 1, dez. 2014. ISSN 2296-8016. DOI: 10.3389/fmats.2014.00031.

[12] MOORE, Gordon E. Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from Electronics, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, Institute of Electrical e Electronics Engineers (IEEE), v. 11, n. 3, p. 33–35, set. 2006. ISSN 1098-4232. DOI: 10.1109/n-ssc.2006.4785860.

[13] MOORE, Gordon E. Progress in digital integrated electronics [Technical literaiture, Copyright 1975 IEEE. Reprinted, with permission. Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.] *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, Institute of Electrical e Electronics Engineers (IEEE), v. 11, n. 3, p. 36–37, set. 2006. ISSN 1098-4232. DOI: 10.1109/n-ssc.2006.4804410.

[14] FÉLIX, Isaac de Macêdo. *Condução de calor em nanofitas quase-periódicas de grafeno-hBN*. 2020. Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tese de Doutorado.

[15] GARIMELLA, Suresh V. et al. Thermal Challenges in Next-Generation Electronic Systems. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, Institute of Electrical e Electronics Engineers (IEEE), v. 31, n. 4, p. 801–815, dez. 2008. ISSN 1521-3331. DOI: 10.1109/tcapt.2008.2001197.

[16] ČITAKOVIĆ, Nada. Physical properties of nanomaterials. *Vojnotehnicki glasnik*, Centre for Evaluation in Education e Science (CEON/CEES), v. 67, n. 1, p. 159–171, 2019. ISSN 2217-4753. DOI: 10.5937/vojtehg67-18251.

[17] POP, E.; SINHA, S.; GOODSON, K.E. Heat Generation and Transport in Nanometer Scale Transistors. *Proceedings of the IEEE*, Institute of Electrical e Electronics Engineers (IEEE), v. 94, n. 8, p. 1587–1601, ago. 2006. ISSN 1558-2256. DOI: 10.1109/jproc.2006.879794.

[18] WANG, Peng. Recent Advance in Thermoelectric Devices for Electronics Cooling. In: ENCYCLOPEDIA of Thermal Packaging. World Scientific Publishing Company, dez. 2014. P. 145–168. DOI: 10.1142/9789814678063_0007.

[19] CHOWDHURY, Ihtesham et al. On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics. *Nature Nanotechnology*, Springer Science e Business Media LLC, v. 4, n. 4, p. 235–238, jan. 2009. ISSN 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2008.417.

[20] SNYDER, G. Jeffrey; TOBERER, Eric S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, Springer Science e Business Media LLC, v. 7, n. 2, p. 105–114, fev. 2008. ISSN 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat2090.

[21] VINING, Cronin B. Semiconductors are cool. *Nature*, Springer Science e Business Media LLC, v. 413, n. 6856, p. 577–578, out. 2001. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/35098159.

[22] KITTEL, Charles; MCEUEN, Paul. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018. ISBN 978-0471415268.

[23] DRESSELHAUS, M. S. et al. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, Wiley, v. 19, n. 8, p. 1043–1053, mar. 2007. ISSN 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.200600527.

[24] FRANZ, R.; WIEDEMANN, G. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Annalen der Physik*, Wiley, v. 165, n. 8, p. 497–531, jan. 1853. ISSN 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.18531650802.

[25] VENKATASUBRAMANIAN, Rama et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, Springer Science e Business Media LLC, v. 413, n. 6856, p. 597–602, out. 2001. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/35098012.

[26] BISWAS, Kanishka et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, Springer Science e Business Media LLC, v. 489, n. 7416, p. 414–418, set. 2012. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/nature11439.

[27] ZHAO, Li-Dong et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, Springer Science e Business Media LLC, v. 508, n. 7496, p. 373–377, abr. 2014. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/nature13184.

[28] BAUGHMAN, R. H.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 87, n. 11, p. 6687–6699, dez. 1987. ISSN 1089-7690. DOI: 10.1063/1.453405.

[29] HALEY, Michael M.; BRAND, Stephen C.; PAK, Joshua J. Carbon Networks Based on Dehydrobenzoannulenes: Synthesis of Graphdiyne Substructures. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley, v. 36, n. 8, p. 836–838, mai. 1997. ISSN 0570-0833. DOI: 10.1002/anie.199708361.

[30] PUIGDOLLERS, Antonio Ruiz; ALONSO, Gerard; GAMALLO, Pablo. First-principles study of structural, elastic and electronic properties of α-, β- and γ-graphyne. *Carbon*, Elsevier BV, v. 96, p. 879–887, jan. 2016. ISSN 0008-6223. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.10.043.

[31] NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, Springer Science e Business Media LLC, v. 438, n. 7065, p. 197–200, nov. 2005. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/nature04233.

[32] CASTRO NETO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 1, p. 109–162, jan. 2009. ISSN 1539-0756. DOI: 10.1103/revmodphys.81.109.

[33] TENE, Talia et al. Calibration of Fermi Velocity to Explore the Plasmonic Character of Graphene Nanoribbon Arrays by a Semi-Analytical Model. *Nanomaterials*, MDPI AG, v. 12, n. 12, p. 2028, jun. 2022. ISSN 2079-4991. DOI: 10.3390/nano12122028.

[34] HOU, Xun et al. Study of Electronic Structure, Thermal Conductivity, Elastic and Optical Properties of α, β, γ-Graphyne. *Materials*, MDPI AG, v. 11, n. 2, p. 188, jan. 2018. ISSN 1996-1944. DOI: 10.3390/ma11020188.

[35] SEVINÇLI, Hâldun; SEVIK, Cem. Electronic, phononic, and thermoelectric properties of graphyne sheets. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 105, n. 22, p. 223108, dez. 2014. ISSN 1077-3118. DOI: 10.1063/1.4902920.

[36] WANG, Xiao-Ming; MO, Dong-Chuan; LU, Shu-Shen. On the thermoelectric transport properties of graphyne by the first-principles method. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 138, n. 20, mai. 2013. ISSN 1089-7690. DOI: 10.1063/1.4806069.

[37] JIANG, P.H. et al. Thermoelectric properties of γ-graphyne from first-principles calculations. *Carbon*, Elsevier BV, v. 113, p. 108–113, mar. 2017. ISSN 0008-6223. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.11.038.

[38] TAN, Xiaojian et al. High thermoelectric performance in two-dimensional graphyne sheets predicted by first-principles calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 17, n. 35, p. 22872–22881, 2015. ISSN 1463-9084. DOI: 10.1039/c5cp03466c.

[39] YANG, Zhi et al. The thermal properties and thermoelectric performance of γ-graphyne nanoribbons. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 49, n. 14, p. 145102, mar. 2016. ISSN 1361-6463. DOI: 10.1088/0022-3727/49/14/145102.

[40] WANG, Xiao-Ming; LU, Shu-Shen. Thermoelectric Transport in Graphyne Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 117, n. 38, p. 19740–19745, set. 2013. ISSN 1932-7455. DOI: 10.1021/jp406536e.

[41] SUN, L. et al. Graphdiyne: A two-dimensional thermoelectric material with high figure of merit. *Carbon*, Elsevier BV, v. 90, p. 255–259, ago. 2015. ISSN 0008-6223. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.04.037.

[42] REIHANI, Amin et al. Graphyne Nanotubes: Materials with Ultralow Phonon Mean Free Path and Strong Optical Phonon Scattering for Thermoelectric Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 122, n. 39, p. 22688–22698, set. 2018. ISSN 1932-7455. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b05898.

[43] ASHA, Anika Benozir; NARAIN, Ravin. Nanomaterials properties. In: POLYMER Science and Nanotechnology. Elsevier, 2020. P. 343–359. DOI: 10.1016/b978-0-12-816806-6.00015-7.

[44] PARAS et al. A Review on Low-Dimensional Nanomaterials: Nanofabrication, Characterization and Applications. *Nanomaterials*, MDPI AG, v. 13, n. 1, p. 160, dez. 2022. ISSN 2079-4991. DOI: 10.3390/nano13010160.

[45] POULIKAKOS, D.; MARUYAMA, Shigeo. Molecular Dynamics simulation in nanoscale heat transfer: a review. *Microscale Thermophysical Engineering*, Informa UK Limited, v. 7, n. 3, p. 181–206, jan. 2003. ISSN 1091-7640. DOI: 10.1080/10893950390219047.

[46] TERMENTZIDIS, Konstantinos; MERABI, Samy. Molecular Dynamics Simulations and Thermal Transport at the Nano-Scale. In: MOLECULAR Dynamics - Theoretical Developments and Applications in Nanotechnology and Energy. InTech, abr. 2012. DOI: 10.5772/36936.

[47] MARUYAMA, Shigeo. *Molecular Dynamics Method for Micro/Nano Systems*. Wiley, dez. 2000. P. 659–695. ISBN 9780470172599. DOI: 10.1002/9780470172599.ch21.

[48] NIKA, Denis L; BALANDIN, Alexander A. Phonons and thermal transport in graphene and graphene-based materials. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 80, n. 3, p. 036502, jan. 2017. ISSN 1361-6633. DOI: 10.1088/1361-6633/80/3/036502.

[49] DRESSELHAUS, M. S.; EKLUND, P. C. Phonons in carbon nanotubes. *Advances in Physics*, Informa UK Limited, v. 49, n. 6, p. 705–814, set. 2000. ISSN 1460-6976. DOI: 10.1080/000187300413184.

[50] KLEMENS, P. G. Theory of the a-Plane Thermal Conductivity of Graphite. *Journal of Wide Bandgap Materials*, SAGE Publications, v. 7, n. 4, p. 332–339, abr. 2000. ISSN 1524-511X. DOI: 10.1106/7fp2-qbln-tjpa-nc66.

[51] TODD, Billy D; DAIVIS, Peter J. *Nonequilibrium molecular dynamics*. Cambridge, England: Cambridge University Press, mar. 2017.

[52] ALEXANDER, Jude S. et al. Equilibrium Molecular Dynamics Calculations of Thermal Conductivity: A "How-To" for the Beginners. *CNL Nuclear Review*, Canadian Nuclear Laboratories Limited, v. 9, n. 1, p. 11–25, dez. 2020. ISSN 2369-6931. DOI: 10.12943/cnr.2018.00009.

[53] TERSOFF, Jerry. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 12, p. 6991, 1988.

[54] BRENNER, Donald W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical review B*, APS, v. 42, n. 15, p. 9458, 1990.

[55] BRENNER, Donald W et al. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 4, p. 783, 2002.

[56] STUART, Steven J; TUTEIN, Alan B; HARRISON, Judith A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000.

[57] WALIMBE, Pratik; CHAUDHARI, Mangesh. State-of-the-art advancements in studies and applications of graphene: a comprehensive review. *Materials Today Sustainability*, Elsevier BV, v. 6, p. 100026, dez. 2019. ISSN 2589-2347. DOI: 10.1016/j.mtsust.2019.100026.

[58] INÁCIO, José. The State of the Art of Graphene and Its Potential Technological Applications in Electrical Engineering. In: MATERIAIS 2022. MDPI, mai. 2022. (Materiais 2022). DOI: 10.3390/materproc2022008012.

[59] PIERSON, Hugh O. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew, 2012.

[60] TUČEK, Jiří et al. Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 47, n. 11, p. 3899–3990, 2018. ISSN 1460-4744. DOI: 10.1039/c7cs00288b.

[61] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, Springer Science e Business Media LLC, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar. 2007. ISSN 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat1849.

[62] NAYAK, Arpan Kumar; TIWARI, Santosh K (Ed.). *Nanocarbon Allotropes Beyond Graphene: Synthesis, properties and applications*. IOP Publishing, jun. 2023. (2053-2563). ISBN 978-0-7503-5177-5. DOI: 10.1088/978-0-7503-5177-5.

[63] JAMES, Anto et al. Graphynes: indispensable nanoporous architectures in carbon flatland. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 8, n. 41, p. 22998–23018, 2018. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/c8ra03715a.

[64] KANG, Jun; WEI, Zhongming; LI, Jingbo. Graphyne and Its Family: Recent Theoretical Advances. *ACS Applied Materials & amp; Interfaces*, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 3, p. 2692–2706, abr. 2018. ISSN 1944-8252. DOI: 10.1021/acsami.8b03338.

[65] CHALIFOUX, Wesley A.; TYKWINSKI, Rik R. Synthesis of extended polyynes: Toward carbyne. *Comptes Rendus Chimie*, Cellule MathDoc/CEDRAM, v. 12, 3–4, p. 341–358, mar. 2009. ISSN 1631-0748. DOI: 10.1016/j.crci.2008.10.004.

[66] LI, Xu et al. A review of graphynes: Properties, applications and synthesis. *New Carbon Materials*, Elsevier BV, v. 35, n. 6, p. 619–629, dez. 2020. ISSN 1872-5805. DOI: 10.1016/s1872-5805(20)60518-2.

[67] NARANG, Garima et al. A review on the synthesis, properties, and applications of graphynes. *FlatChem*, Elsevier BV, v. 40, p. 100517, jul. 2023. ISSN 2452-2627. DOI: 10.1016/j.flatc.2023.100517.

[68] SRINIVASU, K.; GHOSH, Swapan K. Graphyne and Graphdiyne: Promising Materials for Nanoelectronics and Energy Storage Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 116, n. 9, p. 5951–5956, fev. 2012. ISSN 1932-7455. DOI: 10.1021/jp212181h.

[69] GAO, Xin et al. Graphdiyne: synthesis, properties, and applications. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 48, n. 3, p. 908–936, 2019. ISSN 1460-4744. DOI: 10.1039/c8cs00773j.

[70] HUANG, Changshui et al. Progress in Research into 2D Graphdiyne-Based Materials. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 16, p. 7744–7803, jul. 2018. ISSN 1520-6890. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00288.

[71] CHEN, Siao; XUE, Yurui; LI, Yuliang. 2D graphdiyne, what's next? *Next Materials*, Elsevier BV, v. 1, n. 3, p. 100031, set. 2023. ISSN 2949-8228. DOI: 10.1016/j.nxmate.2023.100031.

[72] LI, Yongjun et al. Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 43, n. 8, p. 2572, 2014. ISSN 1460-4744. DOI: 10.1039/c3cs60388a.

[73] CRANFORD, Steven W.; BROMMER, Dieter B.; BUEHLER, Markus J. Extended graphynes: simple scaling laws for stiffness, strength and fracture. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 4, n. 24, p. 7797, 2012. ISSN 2040-3372. DOI: 10.1039/c2nr31644g.

[74] ENOKI, Toshiaki; FUJII, Shintaro; TAKAI, Kazuyuki. Zigzag and armchair edges in graphene. *Carbon*, Elsevier BV, v. 50, n. 9, p. 3141–3145, ago. 2012. ISSN 0008-6223. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.10.004.

[75] IVANOVSKII, A.L. Graphynes and graphdyines. *Progress in Solid State Chemistry*, Elsevier BV, v. 41, 1–2, p. 1–19, mai. 2013. ISSN 0079-6786. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.001.

[76] LI, Jiaqiang; HAN, Yu. Artificial carbon allotrope γ-graphyne: Synthesis, properties, and applications. *Giant*, Elsevier BV, v. 13, p. 100140, mar. 2023. ISSN 2666-5425. DOI: 10.1016/j.giant.2023.100140.

[77] PAN, L. D. et al. Graphyne- and graphdiyne-based nanoribbons: Density functional theory calculations of electronic structures. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 98, n. 17, abr. 2011. ISSN 1077-3118. DOI: 10.1063/1.3583507.

[78] LIU, Qiaohan et al. Graphyne and graphdiyne nanoribbons: from their structures and properties to potential applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 26, n. 3, p. 1541–1563, 2024. ISSN 1463-9084. DOI: 10.1039/d3cp04393b.

[79] LI, Xuan et al. 1D Nanoribbons of 2D Materials. *Progress in Chemistry*, v. 35, n. 1, p. 88–104, 2023.

[80] RAO, C. N. R. et al. Nanotubes. *ChemPhysChem*, Wiley, v. 2, n. 2, p. 78–105, fev. 2001. ISSN 1439-7641. DOI: 10.1002/1439-7641(20010216)2:2<78::aid-cphc78>3.0.co;2-7.

[81] IBRAHIM, Khalid Saeed. Carbon nanotubes-properties and applications: a review. *Carbon letters*, Korean Carbon Society, v. 14, n. 3, p. 131–144, jul. 2013. ISSN 1976-4251. DOI: 10.5714/cl.2013.14.3.131.

[82] COLUCI, V. R. et al. Families of carbon nanotubes: Graphyne-based nanotubes. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 68, n. 3, jul. 2003. ISSN 1095-3795. DOI: 10.1103/physrevb.68.035430.

[83] WIKIPÉDIA, Contribuidores. *Nanotubo de carbono — Wikipédia, a enciclopédia livre*. 2022. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Nanotubo_de_carbono&oldid=63562752. Acesso em 10 abril 2024.

[84] WOELLNER, C. F. et al. Structural transformations of carbon and boron nitride nanoscrolls at high impact collisions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 20, n. 7, p. 4911–4916, 2018. ISSN 1463-9084. DOI: 10.1039/c7cp07402f.

[85] DRESSELHAUS, M.S. et al. Nanowires and nanotubes. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier BV, v. 23, n. 1, p. 129–140, jan. 2003. ISSN 0928-4931. DOI: 10.1016/s0928-4931(02)00240-0.

[86] SOLIS, Daniel A. et al. Structural and Thermal Stability of Graphyne and Graphdiyne Nanoscroll Structures. *ACS Applied Materials & amp; Interfaces*, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 3, p. 2670–2676, jun. 2018. ISSN 1944-8252. DOI: 10.1021/acsami.8b03481.

[87] BACON, Roger. Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 31, n. 2, p. 283–290, fev. 1960. ISSN 1089-7550. DOI: 10.1063/1.1735559.

[88] DRAVID, V. P. et al. Buckytubes and Derivatives: Their Growth and Implications for Buckyball Formation. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 259, n. 5101, p. 1601–1604, mar. 1993. ISSN 1095-9203. DOI: 10.1126/science.259.5101.1601.

[89] RAPPE, A. K. et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 114, n. 25, p. 10024–10035, dez. 1992. ISSN 1520-5126. DOI: 10.1021/ja00051a040.

[90] BRAGA, Scheila F. et al. Structure and Dynamics of Carbon Nanoscrolls. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 5, p. 881–884, abr. 2004. ISSN 1530-6992. DOI: 10.1021/nl0497272.

[91] LIU, Hongdong et al. Carbon nanoscrolls: synthesis and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer Science e Business Media LLC, v. 29, n. 22, p. 18891–18904, set. 2018. ISSN 1573-482X. DOI: 10.1007/s10854-018-0074-1.

[92] RURALI, R.; COLUCI, V. R.; GALVÃO, D. S. Prediction of giant electroactuation for papyruslike carbon nanoscroll structures: First-principles calculations. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 74, n. 8, ago. 2006. ISSN 1550-235X. DOI: 10.1103/physrevb.74.085414.

[93] MAI, Liqiang et al. Nanoscroll Buffered Hybrid Nanostructural VO2 (B) Cathodes for High-Rate and Long-Life Lithium Storage. *Advanced Materials*, Wiley, v. 25, n. 21, p. 2969–2973, mar. 2013. ISSN 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.201205185.

[94] LI, Xinlu et al. Graphene nanoscrolls encapsulated TiO2 (B) nanowires for lithium storage. *Journal of Power Sources*, Elsevier BV, v. 268, p. 372–378, dez. 2014. ISSN 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.056.

[95] ZENG, Fanyan et al. Supercapacitors based on high-quality graphene scrolls. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 4, n. 13, p. 3997, 2012. ISSN 2040-3372. DOI: 10.1039/c2nr30779k.

[96] LI, Hai et al. Graphene Oxide Scrolls on Hydrophobic Substrates Fabricated by Molecular Combing and Their Application in Gas Sensing. *Small*, Wiley, v. 9, n. 3, p. 382–386, out. 2012. ISSN 1613-6829. DOI: 10.1002/smll.201202358.

[97] KARIMI, Hediyeh et al. Analytical prediction of liquid-gated graphene nanoscroll biosensor performance. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 4, n. 31, p. 16153, abr. 2014. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/c3ra47432a.

[98] YAN, Mengyu et al. Nanowire Templated Semihollow Bicontinuous Graphene Scrolls: Designed Construction, Mechanism, and Enhanced Energy Storage Performance. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 135, n. 48, p. 18176–18182, nov. 2013. ISSN 1520-5126. DOI: 10.1021/ja409027s.

[99] COLUCI, V. R. et al. Prediction of the hydrogen storage capacity of carbon nanoscrolls. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 75, n. 12, mar. 2007. ISSN 1550-235X. DOI: 10.1103/physrevb.75.125404.

[100] ALLEN, Matthew J.; TUNG, Vincent C.; KANER, Richard B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 110, n. 1, p. 132–145, jul. 2009. ISSN 1520-6890. DOI: 10.1021/cr900070d.

[101] PARK, Sungjin; RUOFF, Rodney S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, Springer Science e Business Media LLC, v. 4, n. 4, p. 217–224, mar. 2009. ISSN 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2009.58.

[102] REINA, Alfonso et al. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 1, p. 30–35, jan. 2009. ISSN 1530-6992. DOI: 10.1021/nl801827v.

[103] BHUYAN, Md. Sajibul Alam et al. Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, Springer Science e Business Media LLC, v. 6, n. 2, p. 65–83, fev. 2016. ISSN 2228-5326. DOI: 10.1007/s40089-015-0176-1.

[104] SHAMS, S. Saqib; ZHANG, Ruoyu; ZHU, Jin. Graphene synthesis: a Review. *Materials Science-Poland*, Walter de Gruyter GmbH, v. 33, n. 3, p. 566–578, set. 2015. ISSN 2083-134X. DOI: 10.1515/msp-2015-0079.

[105] LI, Qiaodan et al. Synthesis of γ-graphyne by mechanochemistry and its electronic structure. *Carbon*, Elsevier BV, v. 136, p. 248–254, set. 2018. ISSN 0008-6223. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.04.081.

[106] YANG, Chaofan et al. Mechanochemical Synthesis of γ-Graphyne with Enhanced Lithium Storage Performance. *Small*, Wiley, v. 15, n. 8, jan. 2019. ISSN 1613-6829. DOI: 10.1002/smll.201804710.

[107] BARUA, Manaswee; SARASWAT, Aditi; RAO, C.N.R. A novel method for synthesis of γ-graphyne and their charge transfer properties. *Carbon*, Elsevier BV, v. 200, p. 247–252, nov. 2022. ISSN 0008-6223. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.08.061.

[108] DESYATKIN, Victor G. et al. Scalable Synthesis and Characterization of Multilayer γ-Graphyne, New Carbon Crystals with a Small Direct Band Gap. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 144, n. 39, p. 17999–18008, set. 2022. ISSN 1520-5126. DOI: 10.1021/jacs.2c06583.

[109] HU, Yiming et al. Synthesis of γ-graphyne using dynamic covalent chemistry. *Nature Synthesis*, Springer Science e Business Media LLC, v. 1, n. 6, p. 449–454, mai. 2022. ISSN 2731-0582. DOI: 10.1038/s44160-022-00068-7.

[110] HALEY, Michael M. Synthesis and properties of annulenic subunits of graphyne and graphdiyne nanoarchitectures. *Pure and Applied Chemistry*, Walter de Gruyter GmbH, v. 80, n. 3, p. 519–532, jan. 2008. ISSN 0033-4545. DOI: 10.1351/pac200880030519.

[111] DU, Huiping et al. Graphdiyne applied for lithium-ion capacitors displaying high power and energy densities. *Nano Energy*, Elsevier BV, v. 22, p. 615–622, abr. 2016. ISSN 2211-2855. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.02.052.

[112] MATSUOKA, Ryota et al. Crystalline Graphdiyne Nanosheets Produced at a Gas/Liquid or Liquid/Liquid Interface. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 139, n. 8, p. 3145–3152, fev. 2017. ISSN 1520-5126. DOI: 10.1021/jacs.6b12776.

[113] LI, Guoxing et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 46, n. 19, p. 3256, 2010. ISSN 1364-548X. DOI: 10.1039/b922733d.

[114] ZHOU, Jingyuan et al. Synthesis of Graphdiyne Nanowalls Using Acetylenic Coupling Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 137, n. 24, p. 7596–7599, jun. 2015. ISSN 1520-5126. DOI: 10.1021/jacs.5b04057.

[115] VICULIS, Lisa M.; MACK, Julia J.; KANER, Richard B. A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 299, n. 5611, p. 1361–1361, fev. 2003. ISSN 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1078842.

[116] STANKOVICH, Sasha et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, Springer Science e Business Media LLC, v. 442, n. 7100, p. 282–286, jul. 2006. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/nature04969.

[117] SOLIS, Daniel et al. Mechanical and Thermal Stability of Graphyne and Graphdiyne Nanoscrolls. *MRS Advances*, Springer Science e Business Media LLC, v. 2, n. 2, p. 129–134, jan. 2017. ISSN 2059-8521. DOI: 10.1557/adv.2017.130.

[118] VAN DUIN, Adri CT et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001.

[119] BALANDIN, Alexander A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 3, p. 902–907, fev. 2008. ISSN 1530-6992. DOI: 10.1021/nl0731872.

[120] GUO, Zhixin; ZHANG, Dier; GONG, Xin-Gao. Thermal conductivity of graphene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 95, n. 16, out. 2009. ISSN 1077-3118. DOI: 10.1063/1.3246155.

[121] HU, Jiuning; RUAN, Xiulin; CHEN, Yong P. Thermal Conductivity and Thermal Rectification in Graphene Nanoribbons: A Molecular Dynamics Study. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 9, n. 7, p. 2730–2735, jun. 2009. ISSN 1530-6992. DOI: 10.1021/nl901231s.

[122] EVANS, William J.; HU, Lin; KEBLINSKI, Pawel. Thermal conductivity of graphene ribbons from equilibrium molecular dynamics: Effect of ribbon width, edge roughness, and hydrogen termination. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 96, n. 20, mai. 2010. ISSN 1077-3118. DOI: 10.1063/1.3435465.

[123] MAHDIZADEH, S. J.; GOHARSHADI, Elaheh K. Thermal conductivity and heat transport properties of graphene nanoribbons. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer Science e Business Media LLC, v. 16, n. 8, jul. 2014. ISSN 1572-896X. DOI: 10.1007/s11051-014-2553-5.

[124] KHAN, Asir et al. Equilibrium Molecular Dynamics (MD) Simulation Study of Thermal Conductivity of Graphene Nanoribbon: A Comparative Study on MD Potentials. *Electronics*, MDPI AG, v. 4, n. 4, p. 1109–1124, dez. 2015. ISSN 2079-9292. DOI: 10.3390/electronics4041109.

[125] KIM, P. et al. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 87, n. 21, out. 2001. ISSN 1079-7114. DOI: 10.1103/physrevlett.87.215502.

[126] POP, Eric et al. Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 1, p. 96–100, dez. 2005. ISSN 1530-6992. DOI: 10.1021/nl052145f.

[127] LINDSAY, L.; BROIDO, D. A.; MINGO, Natalio. Lattice thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes: Beyond the relaxation time approximation and phonon-phonon scattering selection rules. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 80, n. 12, set. 2009. ISSN 1550-235X. DOI: 10.1103/physrevb.80.125407.

[128] BERBER, Savas; KWON, Young-Kyun; TOMÁNEK, David. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 84, n. 20, p. 4613–4616, mai. 2000. ISSN 1079-7114. DOI: 10.1103/physrevlett.84.4613.

[129] PEREIRA, Luiz Felipe C; SAVIĆ, Ivana; DONADIO, Davide. Thermal conductivity of one-, two- and three-dimensional sp^2 carbon. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 15, n. 10, p. 105019, out. 2013. ISSN 1367-2630. DOI: 10.1088/1367-2630/15/10/105019.

[130] DONADIO, Davide; GALLI, Giulia. Thermal Conductivity of Isolated and Interacting Carbon Nanotubes: Comparing Results from Molecular Dynamics and the Boltzmann Transport Equation. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 99, n. 25, dez. 2007. ISSN 1079-7114. DOI: 10.1103/physrevlett.99.255502.

[131] DONADIO, Davide; GALLI, Giulia. Erratum: Thermal Conductivity of Isolated and Interacting Carbon Nanotubes: Comparing Results from Molecular Dynamics and the Boltzmann Transport Equation [Phys. Rev. Lett.99, 255502 (2007)]. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 103, n. 14, set. 2009. ISSN 1079-7114. DOI: 10.1103/physrevlett.103.149901.

[132] CAO, Ajing; QU, Jianmin. Size dependent thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 112, n. 1, jul. 2012. ISSN 1089-7550. DOI: 10.1063/1.4730908.

[133] THOMAS, John A.; IUTZI, Ryan M.; MCGAUGHEY, Alan J. H. Thermal conductivity and phonon transport in empty and water-filled carbon nanotubes. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 4, jan. 2010. ISSN 1550-235X. DOI: 10.1103/physrevb.81.045413.

[134] MARCONNET, Amy M.; PANZER, Matthew A.; GOODSON, Kenneth E. Thermal conduction phenomena in carbon nanotubes and related nanostructured materials. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 85, n. 3, p. 1295–1326, ago. 2013. ISSN 1539-0756. DOI: 10.1103/revmodphys.85.1295.

[135] LUKES, Jennifer R.; ZHONG, Hongliang. Thermal Conductivity of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Heat Transfer*, ASME International, v. 129, n. 6, p. 705–716, set. 2006. ISSN 1528-8943. DOI: 10.1115/1.2717242.

[136] WANG, Yu; ZHANG, Yingyan. Superior thermal conductivity of carbon nanoscroll based thermal interface materials. In: 2015 IEEE 65th Electronic Components and Technology Conference (ECTC). IEEE, mai. 2015. DOI: 10.1109/ectc.2015.7159754.

[137] ZHANG, Y.Y.; PEI, Q.X.; WANG, C.M. A molecular dynamics investigation on thermal conductivity of graphynes. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 65, p. 406–410, dez. 2012. ISSN 0927-0256. DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.07.044.

[138] JING, Yuhang et al. On the origin of abnormal phonon transport of graphyne. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier BV, v. 85, p. 880–889, jun. 2015. ISSN 0017-9310. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.02.050.

[139] PAN, Chang-Ning et al. Orientation dependent thermal conductivity in graphyne nanoribbons. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier BV, v. 64, p. 129–133, nov. 2014. ISSN 1386-9477. DOI: 10.1016/j.physe.2014.07.019.

[140] HU, Ming; JING, Yuhang; ZHANG, Xiaoliang. Low thermal conductivity of graphyne nanotubes from molecular dynamics study. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 91, n. 15, abr. 2015. ISSN 1550-235X. DOI: 10.1103/physrevb.91.155408.

[141] ZHAO, Han et al. Thermal conductivities of graphyne nanotubes from atomistic simulations. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 106, p. 69–75, ago. 2015. ISSN 0927-0256. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.04.042.

[142] CHEN, Xue-Kun et al. Remarkable reduction of thermal conductivity in graphyne nanotubes by local resonance. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 50, n. 34, p. 345301, ago. 2017. ISSN 1361-6463. DOI: 10.1088/1361-6463/aa7ce7.

[143] RAMAZANI, A. et al. Molecular dynamics study of phonon transport in graphyne nanotubes. *Carbon*, Elsevier BV, v. 123, p. 635–644, out. 2017. ISSN 0008-6223. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.07.093.

[144] GHOSH, S. et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 92, n. 15, abr. 2008. ISSN 1077-3118. DOI: 10.1063/1.2907977.

[145] HOEKSTRA, Alfons G et al. Multiscale computing for science and engineering in the era of exascale performance. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, The Royal Society Publishing, v. 377, n. 2142, p. 20180144, 2019.

[146] LIMA, Jhionathan de. *Simulações Computacionais Atomísticas na Física: Um Panorama Geral*. 2021. Monografia (Monografia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

[147] LANDAU, David P; BINDER, Kurt. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. 4. ed. Cambridge, England: Cambridge University Press, nov. 2014.

[148] SEARS, Francis W; SALINGER, Gerhard. *Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics*. 3. ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson, jan. 1975. ISBN 978-0201068948.

[149] SALINAS, S. R. *Introduçao a fisica estatistica*. Sao Paulo: EDUSP, 1999. ISBN 978-8531403866.

[150] ZHOU, Kun; LIU, Bo. *Molecular dynamics simulation: Fundamentals and Applications*. Academic Press, 2022.

[151] OLIVEIRA, César R de; WERLANG, Thiago. Ergodic hypothesis in classical statistical mechanics. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 29, p. 189–201, 2007.

[152] TAYLOR, John. *Classical mechanics*. Mill Valley, California: University Science Books, 2005.

[153] POLTEV, Valeri. Molecular Mechanics: Principles, History, and Current Status. In: HANDBOOK of Computational Chemistry. Springer Netherlands, 2015. P. 1–48. ISBN 9789400761698. DOI: 10.1007/978-94-007-6169-8_9-2.

[154] VANOMMESLAEGHE, Kenno; GUVENCH, Olgun et al. Molecular mechanics. *Current pharmaceutical design*, Bentham Science Publishers, v. 20, n. 20, p. 3281–3292, 2014.

[155] BEN-NUN, Michal; MARTÍNEZ, Todd J. Ab initio quantum molecular dynamics. *Advances in chemical physics*, Wiley, New York, NY, v. 121, p. 439–512, 2002.

[156] FRENKEL, Daan; SMIT, Berend; RATNER, Mark A. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. San Diego: Academic Press, 1996. v. 2.

[157] WOLLER, Joy. The basics of Monte Carlo simulations. *Physical Chemistry Lab, Spring: University of Nebraska–Lincoln*, 1996.

[158] SEARS, Francis W; SALINGER, Gerhard. *Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics*. 3. ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson, jan. 1975.

[159] HESTENES, Magnus R.; STIEFEL, Eduard. Methods of conjugate gradients for solving linear systems. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, v. 49, p. 409–435, 1952.

[160] WRIGHT, Stephen J. Coordinate descent algorithms. *Mathematical Programming*, Springer Science e Business Media LLC, v. 151, n. 1, p. 3–34, mar. 2015. ISSN 1436-4646. DOI: 10.1007/s10107-015-0892-3.

[161] HOCKNEY, Roger W. The Potenitial Calculation and Some Applications. *Methods Comput. Phys.*, v. 20, p. 135, 1970.

[162] BEEMAN, David. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *Journal of computational physics*, Elsevier, v. 20, n. 2, p. 130–139, 1976.

[163] VERLET, Loup. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical review*, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.

[164] VERLET, Loup. Computer "experiment" on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions. *Physical Review*, APS, v. 165, n. 1, p. 201, 1968.

[165] BUTCHER, J.C. A history of Runge-Kutta methods. *Applied Numerical Mathematics*, Elsevier BV, v. 20, n. 3, p. 247–260, mar. 1996. ISSN 0168-9274. DOI: 10.1016/0168-9274(95)00108-5.

[166] J EVANS, Denis; P MORRISS, Gary. *Statistical mechanics of nonequilbrium liquids*. Elsevier, 1990. ISBN 9780122440908. DOI: 10.1016/c2013-0-10633-2.

[167] BERENDSEN, Herman JC et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.

[168] ANDERSEN, Hans C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 72, n. 4, p. 2384–2393, 1980.

[169] SCHNEIDER, T; STOLL, E. Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions. *Physical Review B*, APS, v. 17, n. 3, p. 1302, 1978.

[170] NOSÉ, Shūichi. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, Informa UK Limited, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984. ISSN 1362-3028. DOI: 10.1080/00268978400101201.

[171] NOSÉ, Shūichi. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984. ISSN 1089-7690. DOI: 10.1063/1.447334.

[172] HOOVER, William G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, APS, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985.

[173] NOSÉ, Shūichi. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, Oxford University Press (OUP), v. 103, p. 1–46, 1991. ISSN 0375-9687. DOI: 10.1143/ptps.103.1.

[174] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 52, n. 12, p. 7182–7190, 1981. ISSN 1089-7550. DOI: 10.1063/1.328693.

[175] MARTYNA, Glenn J.; TOBIAS, Douglas J.; KLEIN, Michael L. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 101, n. 5, p. 4177–4189, 1994. ISSN 1089-7690. DOI: 10.1063/1.467468.

[176] MARTYNA, Glenn J. et al. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Molecular Physics*, Informa UK Limited, v. 87, n. 5, p. 1117–1157, 1996. ISSN 1362-3028. DOI: 10.1080/00268979600100761.

[177] HOOVER, William G. Constant-pressure equations of motion. *Physical Review A*, American Physical Society (APS), v. 34, n. 3, p. 2499–2500, 1986. ISSN 0556-2791. DOI: 10.1103/physreva.34.2499.

[178] MARTYNA, Glenn J.; KLEIN, Michael L.; TUCKERMAN, Mark. Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 97, n. 4, p. 2635–2643, 1992. ISSN 1089-7690. DOI: 10.1063/1.463940.

[179] EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. 2. ed. Nashville, TN: John Wiley & Sons, 1985.

[180] STEINHAUSER, Martin. *Computer Simulation in Physics and Engineering*. Berlin, Germany: De Gruyter, 2012.

[181] NUSSENZVEIG, Herch Moysés. *Curso de física básica: Fluidos, oscilações e ondas, calor*. Editora Blucher, mar. 2018. ISBN 8521207484.

[182] PLIMPTON, Steven J. *Modeling thermal transport and viscosity with molecular dynamics.* 2014.

[183] SCHELLING, Patrick K.; PHILLPOT, Simon R.; KEBLINSKI, Pawel. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 65, n. 14, abr. 2002. ISSN 1095-3795. DOI: 10.1103/physrevb.65.144306.

[184] SOLEIMANI, Alireza et al. A comparative study of molecular dynamics simulation methods for evaluation of the thermal conductivity and phonon transport in Si nanowires. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 142, p. 346–354, fev. 2018. ISSN 0927-0256. DOI: 10.1016/j.commatsci.2017.10.024.

[185] TERMENTZIDIS, Konstantinos et al. Cross-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces using equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier BV, v. 54, 9–10, p. 2014–2020, abr. 2011. ISSN 0017-9310. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.01.001.

[186] ALLEN, M P; TILDESLEY, D J. *Computer Simulation of Liquids.* Oxford, England: Clarendon Press, jun. 1989.

[187] KUBO, Ryogo. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, Physical Society of Japan, v. 12, n. 6, p. 570–586, jun. 1957. ISSN 1347-4073. DOI: 10.1143/jpsj.12.570.

[188] FAN, Zheyong et al. Force and heat current formulas for many-body potentials in molecular dynamics simulations with applications to thermal conductivity calculations. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 92, n. 9, set. 2015. ISSN 1550-235X. DOI: 10.1103/physrevb.92.094301.

[189] TORII, Daichi; NAKANO, Takeo; OHARA, Taku. Contribution of inter- and intramolecular energy transfers to heat conduction in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 128, n. 4, jan. 2008. ISSN 1089-7690. DOI: 10.1063/1.2821963.

[190] MCGAUGHEY, A.J.H.; KAVIANY, M. Phonon Transport in Molecular Dynamics Simulations: Formulation and Thermal Conductivity Prediction. In: ADVANCES in Heat Transfer. Elsevier, 2006. P. 169–255. DOI: 10.1016/s0065-2717(06)39002-8.

[191] LEE, Young Hee et al. Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity in amorphous silicon. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 43, n. 8, p. 6573–6580, mar. 1991. ISSN 1095-3795. DOI: 10.1103/physrevb.43.6573.

[192] PLIMPTON, Steve. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, Elsevier BV, v. 117, n. 1, p. 1–19, mar. 1995. ISSN 0021-9991. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039.

[193] THOMPSON, Aidan P.; PLIMPTON, Steven J.; MATTSON, William. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 131, n. 15, out. 2009. ISSN 1089-7690. DOI: 10.1063/1.3245303.

[194] SURBLYS, Donatas et al. Application of atomic stress to compute heat flux via molecular dynamics for systems with many-body interactions. *Physical Review E*, American Physical Society (APS), v. 99, n. 5, mai. 2019. ISSN 2470-0053. DOI: 10.1103/physreve.99.051301.

[195] BOONE, Paul; BABAEI, Hasan; WILMER, Christopher E. Heat Flux for Many-Body Interactions: Corrections to LAMMPS. *Journal of Chemical Theory and Computation*, American Chemical Society (ACS), v. 15, n. 10, p. 5579–5587, ago. 2019. ISSN 1549-9626. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00252.

[196] SURBLYS, Donatas et al. Methodology and meaning of computing heat flux via atomic stress in systems with constraint dynamics. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 130, n. 21, dez. 2021. ISSN 1089-7550. DOI: 10.1063/5.0070930.

[197] IKESHOJI, Tamio; HAFSKJOLD, Bjørn. Non-equilibrium molecular dynamics calculation of heat conduction in liquid and through liquid-gas interface. *Molecular Physics*, Informa UK Limited, v. 81, n. 2, p. 251–261, fev. 1994. ISSN 1362-3028. DOI: 10.1080/002689794001001 71.

[198] MANDADAPU, Kranthi K.; JONES, Reese E.; PAPADOPOULOS, Panayiotis. A homogeneous nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the heat transport coefficient of mixtures and alloys. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 133, n. 3, jul. 2010. ISSN 1089-7690. DOI: 10.1063/1.3459126.

[199] FAN, Zheyong et al. Homogeneous nonequilibrium molecular dynamics method for heat transport and spectral decomposition with many-body potentials. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 99, n. 6, fev. 2019. ISSN 2469-9969. DOI: 10.1103/physrevb.99.064308.

[200] MÜLLER-PLATHE, Florian. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 106, n. 14, p. 6082–6085, abr. 1997. ISSN 1089-7690. DOI: 10.1063/1.473271.

[201] HUMPHREY, William; DALKE, Andrew; SCHULTEN, Klaus. VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, Elsevier BV, v. 14, n. 1, p. 33–38, fev. 1996. ISSN 0263-7855. DOI: 10.1016/0263-7855(96)00018-5.

[202] PEREVERZEV, Andrey; SEWELL, Tommy. Theoretical analysis of oscillatory terms in lattice heat-current time correlation functions and their contributions to thermal conductivity. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 97, n. 10, mar. 2018. ISSN 2469-9969. DOI: 10.1103/physrevb.97.104308.

[203] HO, C. Y.; POWELL, R. W.; LILEY, P. E. Thermal Conductivity of the Elements. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, AIP Publishing, v. 1, n. 2, p. 279–421, abr. 1972. ISSN 1529-7845. DOI: 10.1063/1.3253100.

[204] SCHMIDT, Jonathan et al. Recent advances and applications of machine learning in solid-state materials science. *npj Computational Materials*, Springer Science e Business Media LLC, v. 5, n. 1, ago. 2019. ISSN 2057-3960. DOI: 10.1038/s41524-019-0221-0.

[205] HU, Run et al. Machine-Learning-Optimized Aperiodic Superlattice Minimizes Coherent Phonon Heat Conduction. *Physical Review X*, American Physical Society (APS), v. 10, n. 2, jun. 2020. ISSN 2160-3308. DOI: 10.1103/physrevx.10.021050.

[206] CHAN, Henry et al. Machine Learning Classical Interatomic Potentials for Molecular Dynamics from First-Principles Training Data. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 123, n. 12, p. 6941–6957, jan. 2019. ISSN 1932-7455. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09917.

[207] BEHLER, Jörg. Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 145, n. 17, nov. 2016. ISSN 1089-7690. DOI: 10.1063/1.4966192.

[208] KULICHENKO, Maksim et al. Uncertainty-driven dynamics for active learning of interatomic potentials. *Nature Computational Science*, Springer Science e Business Media LLC, v. 3, n. 3, p. 230–239, mar. 2023. ISSN 2662-8457. DOI: 10.1038/s43588-023-00406-5.

[209] SCHLEDER, Gabriel R.; FAZZIO, Adalberto. Machine Learning na Física, Química, e Ciência de Materiais: Descoberta e Design de Materiais. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, FapUNIFESP (SciELO), v. 43, suppl 1, 2021. ISSN 1806-1117. DOI: 10.1590/1806-9126-rbef-2020-0407.

APÊNDICE 1

CAMPO DE FORÇA AIREBO

O campo de força AIREBO consiste de três termos principais:

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i}\sum_{j\neq i}\left[E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k\neq i,j}\sum_{l\neq i,j,k} E_{kijl}^{\text{TORSION}}\right]. \tag{A.1.1}$$

O termo E^{REBO} descreve as interações covalentes entre pares de átomos, e é definido como:

$$E_{ij}^{\text{REBO}} = f_{ij}^{c}(r_{ij})\left(V_{ij}^{R} + b_{ij}V_{ij}^{A}\right). \tag{A.1.2}$$

Nessa equação, contribuições repulsivas (V_{ij}^{R}) e atrativas (V_{ij}^{A}) são combinadas em uma razão determinada pela ordem de ligação (b_{ij}) entre átomos. O termo repulsivo tem a mesma forma do potencial REBO [54]:

$$V_{ij}^{R} = \left(1 + \frac{Q_{ij}}{r_{ij}}\right)A_{ij}e^{-\alpha_{ij}r_{ij}}, \tag{A.1.3}$$

onde os parâmetros Q_{ij}, A_{ij} e α_{ij} dependem dos tipos de átomos i e j (carbono e/ou hidrogênio). O termo atrativo da Equação (A.1.2) é dado por uma exponencial tripla:

$$V_{ij}^{A} = -\sum_{n=1}^{3} B_{ij}^{(n)} e^{-\beta_{ij}^{(n)} r_{ij}}, \tag{A.1.4}$$

onde os parâmetros B_{ij} e β_{ij} dependem dos tipos de átomos i e j (carbono e/ou hidrogênio). Na Equação (A.1.2), o termo $f_{ij}^{c}(r_{ij})$ atua como uma função de corte que desliga as interações E^{REBO} quando os pares de átomos estão além das distâncias típicas de ligação.

O termo E^{LJ} da Equação (A.1.1) é usado para modelar interações de van der Waals entre átomos não-ligados. Ele é descrito por:

$$E_{ij}^{\text{LJ}} = f_{ij}^{c}(r_{ij})V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}), \tag{A.1.5}$$

que inclui o tradicional potencial de Lennard-Jones:

$$V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right], \tag{A.1.6}$$

modelado pela função de corte $f_{ij}^{c}(r_{ij})$ que suaviza a interação em distâncias maiores.

O termo E^{TORSION} da Equação (A.1.1) descreve o potencial de torção para quatro átomos ligados. Ele é definido como:

$$E_{kijl}^{\text{TORSION}} = w_{ki}(r_{ki})w_{ij}(r_{ij})w_{jl}(r_{jl})V_{kijl}^{\text{TORSION}}(\omega_{kijl}). \tag{A.1.7}$$

Nessa equação, w são pesos de ligação que garantem que a energia de torção associada a um determinado ângulo diedro seja removida suavemente à medida que qualquer um dos vínculos constituintes é quebrado. O termo V^{TORSION} é dado por:

$$V_{kijl}^{\text{TORSION}}(\omega_{kijl}) = \epsilon_{kijl}\left[\frac{256}{405}\cos^{10}\left(\frac{\omega_{kijl}}{2}\right) - \frac{1}{10}\right], \tag{A.1.8}$$

sendo ω_{kjl} o ângulo diedral formado por quatro átomos ligados e ϵ_{kijl} uma barreira de potencial.

Os parâmetros do potencial AIREBO utilizados neste trabalho estão dispostos na Tabela A.1.1.

Tabela A.1.1 – Parâmetros para o potencial AIREBO. Todos os valores, exceto ϵ_{ij}, σ_{ij} e ϵ_{iCCj} permanecem inalterados em relação ao potencial REBO original [54]. Retirada da referência [56].

Parâmetro	Valores			Equação
	CC	CH	HH	
Q_{ij} (Å)	0,313460	0,340776	0,370471	A.1.3
α_{ij}(Å^{-1})	4,7465391	4,1025498	3,5362986	A.1.3
A_{ij} (eV)	10953,544	149,94099	32,817356	A.1.3
$B_{ij}^{(1)}$ (eV)	12388,792	32,355187	29,632593	A.1.4
$B_{ij}^{(2)}$ (eV)	17,567065	...	...	A.1.4
$B_{ij}^{(3)}$ (eV)	30,714932	...	...	A.1.4
$\beta_{ij}^{(1)}$(Å^{-1})	4,7204523	1,4344581	1,7158922	A.1.4
$\beta_{ij}^{(2)}$(Å^{-1})	1,4332132	...	...	A.1.4
$\beta_{ij}^{(3)}$(Å^{-1})	1,3826913	...	...	A.1.4
ρ_{ij} (Å)	...	1,09	0,7415887	A.1.2
ϵ_{ij} (eV)	0,00284	$\sqrt{\epsilon_{CC}\epsilon_{HH}}$	0,00150	A.1.6
σ_{ij} (Å)	3,40	$\frac{1}{2}(\sigma_{CC} + \sigma_{HH})$	2,65	A.1.6
ϵ_{iCCj} (eV)	0,3079	0,1787	0,1250	A.1.8

APÊNDICE 2

ALGORITMO VELOCITY-VERLET

Expandindo a posição $\boldsymbol{r}_i(t)$ em duas séries de Taylor, uma posterior $(t + \Delta t)$ e outra anterior $(t - \Delta t)$ ao instante de tempo t:

$$\boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) + \boldsymbol{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\boldsymbol{a}_i(t)\Delta t^2 + O(t)\Delta t^3, \tag{A.2.1}$$

$$\boldsymbol{r}_i(t - \Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) - \boldsymbol{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\boldsymbol{a}_i(t)\Delta t^2 - O(t)\Delta t^3, \tag{A.2.2}$$

com $\boldsymbol{v}_i(t)$ e $\boldsymbol{a}_i(t)$ sendo as velocidades e as acelerações das partículas, respectivamente. A partir da segunda lei de Newton, pode-se escrever essas equações como:

$$\boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) + \boldsymbol{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i}\boldsymbol{F}_i(t)\Delta t^2 + O(t)\Delta t^3, \tag{A.2.3}$$

$$\boldsymbol{r}_i(t - \Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) - \boldsymbol{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i}\boldsymbol{F}_i(t)\Delta t^2 - O(t)\Delta t^3, \tag{A.2.4}$$

com $\boldsymbol{F}_i(t)$ sendo a força que atua na partícula i no instante de tempo t. Considerando a Equação (A.2.4) no passo de tempo posterior, têm-se:

$$\boldsymbol{r}_i(t) = \boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) - \boldsymbol{v}_i(t + \Delta t)\Delta t + \frac{1}{2m_i}\boldsymbol{F}_i(t + \Delta t)\Delta t^2 - O(t + \Delta t)\Delta t^3. \tag{A.2.5}$$

Substituindo a Equação (A.2.5) na Equação (A.2.3) e resolvendo para $\boldsymbol{v}_i(t + \Delta t)$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) - \boldsymbol{v}_i(t + \Delta t)\Delta t + \frac{1}{2m_i}\boldsymbol{F}_i(t + \Delta t)\Delta t^2 - O(t + \Delta t)\Delta t^3 \\ + \boldsymbol{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i}\boldsymbol{F}_i(t)\Delta t^2 + O(t)\Delta t^3, \end{aligned} \tag{A.2.6}$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{v}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}\left[\boldsymbol{F}_i(t) + \boldsymbol{F}_i(t + \Delta t)\right]\Delta t - \underbrace{\left[O(t + \Delta t) - O(t)\right]}_{\text{ruído}}\Delta t^2. \tag{A.2.7}$$

Em simulações de MD $\Delta t \sim 10^{-15}$ s, de modo que termos acima de segunda ordem são desprezíveis e correspondem aos ruídos inerentes a integração numérica.

Portanto, o algoritmo *Velocity-Verlet* é composto pelo conjunto de equações:

$$\begin{cases} \boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) + \boldsymbol{v}_i(t)\Delta t + \dfrac{1}{2m_i}\boldsymbol{F}_i(t)\Delta t^2 \\ \boldsymbol{v}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{v}_i(t) + \dfrac{1}{2m_i}\left[\boldsymbol{F}_i(t) + \boldsymbol{F}_i(t + \Delta t)\right]\Delta t. \end{cases} \tag{A.2.8}$$