UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEONARDO VIRGINIO BASTOS

TRANSPORTE TÉRMICO EM P8-SCHWARZITAS: UMA CLASSE DE ESTRUTURAS POROSAS E CRISTALINAS À BASE DE CARBONO

CURITIBA
2024

LEONARDO VIRGINIO BASTOS

TRANSPORTE TÉRMICO EM P8-SCHWARZITAS: UMA CLASSE DE ESTRUTURAS POROSAS E CRISTALINAS À BASE DE CARBONO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física, no Programa de Pós-Graduação em Física, setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Área de concentração: *Física da Matéria Condensada*.

Orientador: Cristiano Francisco Woellner.

CURITIBA
2024

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

Bastos, Leonardo Virginio
Transporte térmico em P8-Schwarzitas: Uma classe de Estruturas Porosas e Cristalinas à base de Carbono / Leonardo Virginio Bastos. – 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. Método Green-Kubo. 3. 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

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 **LEONARDO VIRGINIO BASTOS** intitulada: **"Transporte térmico em P8-Schwarzitas: Uma classe de Estruturas Porosas e Cristalinas à base de Carbono"**, 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, 11 de Março de 2024.

Assinatura Eletrônica
13/03/2024 11:56:38.0
CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
13/03/2024 11:29:14.0
IBERE OLIVEIRA KUNTZ DE SOUZA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
15/03/2024 13:38:21.0
PEDRO ALVES DA SILVA AUTRETO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC)

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 347520
Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp e insira o codigo 347520

RESUMO

Foram estudadas, através de simulações de dinâmica molecular, as propriedades térmicas de Schwarzitas, estruturas cristalinas de carbono baseadas em superfícies mínimas, e o impacto da curvatura gaussiana nessas propriedades. Para isso, foram selecionadas quatro Schwarzitas, divididas em dois grupos de acordo com a intensidade de suas curvaturas, cujas condutividades térmicas foram calculadas usando o método de Green-Kubo. Foi mostrado que as Schwarzitas com curvatura negativa mais acentuada têm condutividades térmicas significativamente mais altas (153.9 e 31.8 W/mK) em comparação com as de curvatura mais plana (cerca de 5 W/mK). Através de uma análise dos modos de vibração dessas estruturas, mostramos que essa variação na condutividade está ligada à diferença na velocidade de grupo de fônons entre os dois grupos de Schwarzitas. Os valores de condutividade encontrados para as Schwarzitas de curvatura plana são semelhantes aos de materiais termoelétricos amplamente utilizados, sugerindo que as Schwarzitas têm potencial para aplicações termoelétricas. Além disso, dado que a curvatura nas Schwarzitas pode ser manipulada por meio da introdução de anéis de carbono não-hexagonais, surge a possibilidade de manipular a topologia desses materiais com a finalidade de alterar suas propriedades de transporte térmico.

Palavras-chave: Schwarzitas, Dinâmica Molecular, Propriedades Térmicas

ABSTRACT

The thermal properties of Schwarzites, carbon crystal structures based on minimal surfaces, and the impact of Gaussian curvature on these properties were studied through molecular dynamics simulations. Four Schwarzites were selected and divided into two groups based on the intensity of their curvatures, with their thermal conductivities calculated using the Green-Kubo method. It was shown that Schwarzites with more pronounced negative curvature exhibit significantly higher thermal conductivities (153.9 and 31.8 W/mK) compared to those with flatter curvature (around 5 W/mK). Analysis of the vibrational modes of these structures indicated that this variation in conductivity is related to differences in the phonon group velocities between the two Schwarzite groups. The thermal conductivity values found for the flatter Schwarzites are similar to those of widely used thermoelectric materials, suggesting that Schwarzites have potential for thermoelectric applications. Additionally, since the curvature in Schwarzites can be manipulated by introducing non-hexagonal carbon rings, there is potential to adjust the topology of these materials to modify their thermal transport properties.

Keywords: Schwarzites, Molecular Dynamics, Thermal Properties

Lista de Figuras

1.1 Diferentes alótropos do carbono constituídos de anéis hexagonais. Da esquerda para a direita, é mostrada uma folha de grafeno, um nanotubo e o fulereno C_{60}. 10

1.2 Superfície mínima composta de uma mistura de água e sabão, criada para respeitar um contorno definido por uma armação de arame. Imagem retirada de [10]. 10

1.3 Ilustração das curvaturas principais. Para obter as duas curvaturas principais em um ponto de uma superfície, traçamos um vetor normal à superfície nesse ponto, e analisamos a interseção de todos os planos que contém esse vetor com a superfície. Cada interseção plano-superfície formará uma curva. Analisando os valores de curvatura de todas as curvas possíveis, definimos então os valores máximo e mínimo como as curvaturas principais. 11

1.4 Exemplos de superfícies com diferentes valores de curvatura gaussiana — a) negativa, b) zero, c) positiva. Para as três superfícies, a curvatura é constante em todos os pontos. Imagem retirada de [11]. 11

1.5 Processo de construção de uma Schwarzita. Uma superfície mínima triplamente periódica é coberta com anéis de carbono de 6 e 8 membros. Figura adaptada de [8]. 12

1.6 Ilustração da curvatura gaussiana nas células unitárias das 4 Schwarzitas estudadas. O gradiente de cor vai do vermelho, que indica uma curvatura plana, ao amarelo, que indica a intensidade da curvatura negativa. Note que nas estruturas de baixo predomina uma curvatura plana, enquanto que nas de cima a curvatura negativa é mais proeminente. 13

1.7 Supercélulas obtidas ao replicar 3 vezes em cada direção as células unitárias das Schwarzitas P8-0 e P8-1. Em azul foram destacadas regiões que contém os anéis de 8 átomos. As cores nessa imagem são apenas ilustrativas. 14

2.1 À esquerda, temos uma célula unitária para o grafeno. À direita, essa célula unitária foi replicada 7 vezes em cada direção, para mostrar como é possível construir uma folha de grafeno de qualquer tamanho a partir da célula unitária. A estrutura da direita é então definida como uma supercélula 7x7. 16

2.2 Definição dos vetores de base para o grafeno. Descrevemos o fato de que essa estrutura possui 2 átomos na célula unitária dizendo que ela possui uma base de 2 átomos. Qualquer combinação inteira desses vetores descreve a posição da origem de uma célula unitária dentro da estrutura, e os pontos formados por essas combinações configuram a rede de Bravais. 17

2.3 Ilustração de condições de contorno periódicas. As velocidades e coordenadas dos átomos são replicadas nas suas imagens periódicas. Se um átomo cruza uma das paredes da caixa de simulação, ele entra novamente pela parede de lado oposto, com sua velocidade inalterada. 18
2.4 Primeira zona de Brillouin do grafeno. Esse espaço é equivalente à célula unitária no espaço recíproco, e é obtido ao delimitar uma região em que todos os pontos interiores estão mais próximos a um átomo localizado no ponto Γ do que de qualquer outro átomo da estrutura. Para o cálculo das curvas de dispersão, normalmente são usados os valores do vetor de onda **q** nos pontos de simetria, representados aqui por Γ, M e K. As coordenadas desses pontos, na base do espaço recíproco, estão incluídas na figura. 22
2.5 Curva de dispersão de fônons do grafeno, obtida usando dinâmica molecular. Para cada valor possível do vetor de onda q, são obtidas 6 frequências de vibração — 3 para cada átomo da base. Os pontos pretos destacam as frequências calculadas para um valor específico do vetor de onda (no ponto M, cujas coordenadas são mostradas na figura 2.4). O número de valores permitidos para q é igual ao número de células unitárias no sistema, contudo, à medida que esse número aproxima-se do infinito, a distribuição de pontos passa a assemelhar curvas sólidas, como ocorre aqui. Os valores na região entre dois pontos de simetria correspondem a vetores de onda intermediários. No trecho inicial do eixo x, por exemplo, entre os pontos Γ (0,0,0) e M (0.5, 0,0), temos os valores de frequência calculados para vetores de onda avaliados em (0.1, 0,0), (0.2, 0,0), (0.3, 0,0) etc. 22

3.1 Diagrama ilustrando os passos envolvidos na aplicação da dinâmica molecular. Antes de iniciar uma simulação, é necessário gerar um arquivo contendo as coordenadas atômicas (definidas, nesse trabalho, pela topologia das Schwarzitas) e escolher um potencial para descrever as interações interatômicas. Com base no potencial, calculamos as forças resultantes que agem sobre cada átomo e usamos então as equações de Newton para obter suas trajetórias. Por fim, calculamos as propriedades físicas de interesse com base nas coordenadas atômicas ao longo do tempo de simulação. 26
3.2 Diferentes microestados de uma das estruturas estudadas em diferentes instantes de tempo. Ambos pertencem ao mesmo macroestado NVE. Embora a energia total seja a mesma nos dois casos, a existência de regiões com diferentes energias faz com que haja correntes de calor entre partes do sistema. 29

4.1 Função de autocorrelação calculada para a Schwarzita P8-0 ao longo do tempo de simulação. Diferentemente da HCACF do grafeno, aqui observa-se um decaimento oscilatório. 31
4.2 Dependência da condutividade térmica com o tempo de simulação para as 4 Schwarzitas a diferentes temperaturas. Os valores finais de condutividade foram obtidos tomando a média dos valores na metade final. 32
4.3 Dependência da condutividade térmica com a temperatura para as 4 Schwarzitas estudadas. 33
4.4 Curva de dispersão de fônons da Schwarzita P8-0, obtida usando dinâmica molecular. 34
4.5 Curva de dispersão de fônons da Schwarzita P8-1, obtida usando dinâmica molecular. 35

4.6 Curva de dispersão de fônons da Schwarzita P8-3, obtida usando dinâmica molecular. Note que as curvas são muito mais horizontais do que para as Schwarzitas anteriores, o que implica uma baixa velocidade de grupo de fônons e, consequentemente, uma condutividade térmica inferior. 35
4.7 Gráfico de densidade de estados de fônons para o cobre (curvas verde e amarela), colocado para fins de comparação. Esse padrão de curva é característico de materiais com alta condutividade térmica. Figura retirada de [34]. 36
4.8 Gráfico de densidade de estados de fônons para a Schwarzita P8-0. 37
4.9 Gráfico de densidade de estados de fônons para a Schwarzita P8-1. 37
4.10 Gráfico de densidade de estados de fônons para a Schwarzita P8-3. 38

Sumário

1 Introdução **9**
1.1 Schwarzitas 9
1.2 Objetivos 12
1.3 Metodologia 14

2 Fundamentação teórica **16**
2.1 Estrutura cristalina 16
2.2 Vibrações em cristais 18

3 Métodos **25**
3.1 Dinâmica molecular 25
3.2 Cálculo da matriz dinâmica usando dinâmica molecular 27
3.3 Dinâmica molecular no equilíbrio e aplicação do método de Green-Kubo 28

4 Resultados **31**
4.1 Função de autocorrelação do fluxo de calor e condutividade térmica 31
4.2 Dispersão de fônons 34

5 Conclusões **39**

Referências Bibliográficas **40**

Capítulo 1

Introdução

1.1 Schwarzitas

O grafeno, uma forma bidimensional de carbono composta por uma única camada de átomos organizados em uma estrutura hexagonal, exibe propriedades térmicas excepcionais, possuindo a condutividade térmica mais alta que conhecemos [1, 2, 3, 4]. A principal aplicação de materiais com alta condutividade térmica se dá no controle de temperatura de componentes eletrônicos — procura-se, especificamente, por materiais com alta condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e calor específico, baixa densidade e baixa condutividade elétrica. Embora o grafeno seja um excelente condutor de calor, suas propriedades são altamente direcionais (a condutividade térmica e a elétrica são quase nulas fora do plano da folha de grafeno), o que restringe sua aplicação em casos tridimensionais. Por essa razão, ainda há uma grande procura por materiais 3D que possuam a alta condutividade encontrada no grafeno.

O melhor condutor cristalino tridimensional disponível hoje é o diamante, cuja condutividade térmica atinge 2200 W/mK [5]. Contudo, devido ao seu alto custo, a aplicação do diamante para fins de controle térmico é inviável. Em seu lugar, são usados materiais como o alumínio e o cobre, cuja condutividade bastante inferior encontra-se na faixa de 250-400 W/mK. Esses dois metais ainda apresentam outros problemas; ambos possuem coeficientes de dilatação térmica bastante altos, e o cobre possui uma densidade muito elevada (8,96 g/cm^3). Além disso, por serem metais, ambos são ótimos condutores de eletricidade. Por essas razões, surgem tentativas de usar o grafeno como base topológica para a criação de estruturas tridimensionais, como os nanotubos [6] e os fulerenos [7] mostrados na figura 1.1, com a intenção de reproduzir as propriedades do grafeno em materiais com topologias mais versáteis.

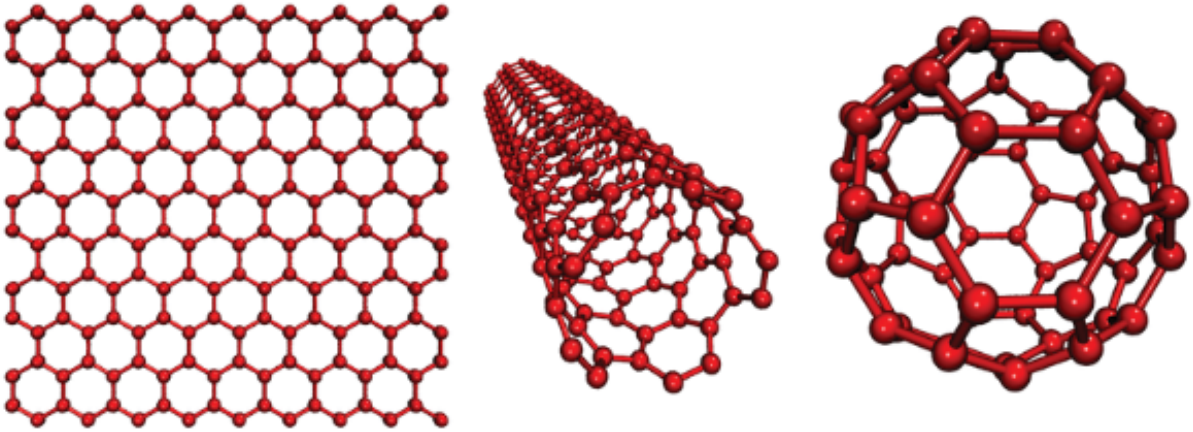

Figura 1.1: Diferentes alótropos do carbono constituídos de anéis hexagonais. Da esquerda para a direita, é mostrada uma folha de grafeno, um nanotubo e o fulereno C_{60}.

As Schwarzitas [8] são outro exemplo de estrutura tridimensional baseada no grafeno, e são obtidas ao cobrir superfícies mínimas periódicas [9] com folhas de grafeno modificadas. Uma superfície mínima é uma superfície cuja área é a menor possível para uma dada fronteira ou contorno. Um método muito usado para exemplificar o conceito, e que foi o problema que motivou o estudo de superfícies mínimas, é o de gerar superfícies usando armações de arame (que delimitam o contorno do problema) mergulhadas em uma mistura de água e sabão, como mostrado na figura 1.2. Dado que a força que mantém a superfície da bolha intacta é a tensão superficial, e que esta é proporcional à área superficial, a topologia que minimiza a energia da superfície é a mesma que minimiza sua área. Chama-se, então, a forma assumida pela bolha de superfície mínima. No contexto de nanomateriais, a ideia de que uma superfície mínima minimiza a energia da estrutura se aplica de forma análoga, com a diferença de que essa energia é agora dada pela soma das energia potenciais interatômicas geradas pelos átomos que compõe a estrutura. Dessa forma, ao criar estruturas baseadas em superfícies mínimas, naturalmente atingimos uma configuração de energia mínima, que tende a ser estável.

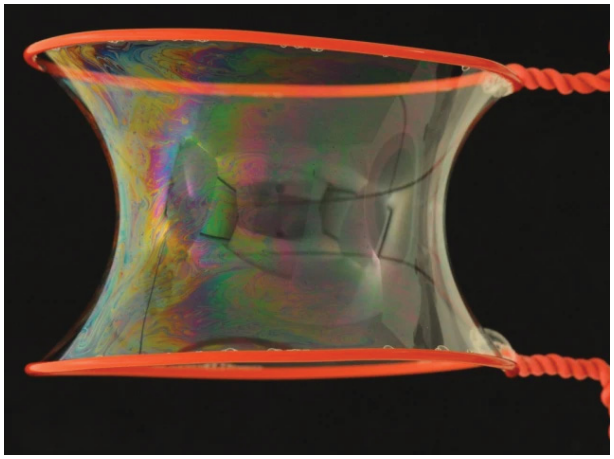

Figura 1.2: Superfície mínima composta de uma mistura de água e sabão, criada para respeitar um contorno definido por uma armação de arame. Imagem retirada de [10].

Matematicamente, uma superfície mínima é caracterizada por possuir uma curvatura gaussiana negativa em toda sua extensão. Essa curvatura (K) é definida como o produto das duas curvaturas principais, tal que

$$K = \kappa_1 \kappa_2$$

onde κ_1 e κ_2 são as curvaturas principais, ilustradas na figura 1.3. A interpretação geométrica da curvatura gaussiana está ilustrada na figura 1.4.

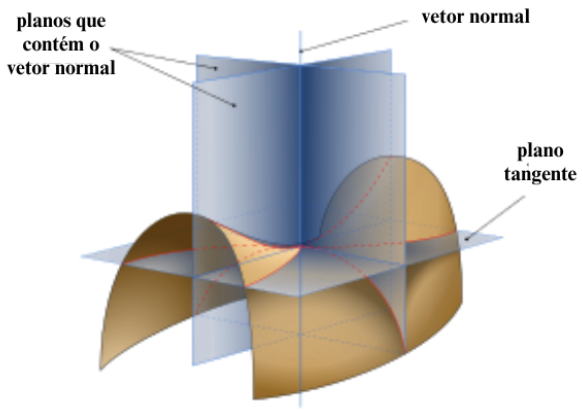

Figura 1.3: Ilustração das curvaturas principais. Para obter as duas curvaturas principais em um ponto de uma superfície, traçamos um vetor normal à superfície nesse ponto, e analisamos a interseção de todos os planos que contém esse vetor com a superfície. Cada interseção plano-superfície formará uma curva. Analisando os valores de curvatura de todas as curvas possíveis, definimos então os valores máximo e mínimo como as curvaturas principais.

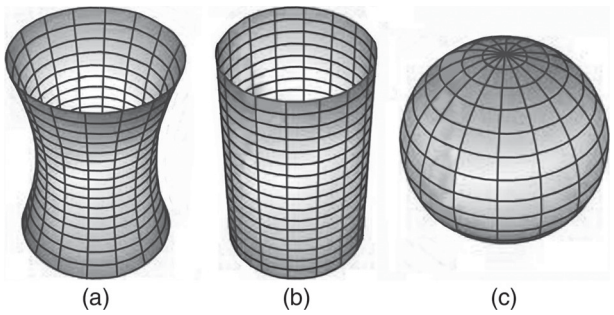

Figura 1.4: Exemplos de superfícies com diferentes valores de curvatura gaussiana — a) negativa, b) zero, c) positiva. Para as três superfícies, a curvatura é constante em todos os pontos. Imagem retirada de [11].

Estruturas atômicas tridimensionais compostas somente por anéis com 6 átomos de carbono possuem curvatura gaussiana nula ou positiva — como exemplo, temos os nanotubos (com curvatura zero) e os fulerenos (com curvatura positiva) mostrados na figura 1.1. Para replicar nas Schwarzitas a curvatura negativa característica das superfícies mínimas é necessário introduzir anéis com mais de 6 átomos; na figura 1.5, vemos uma ilustração desse processo. Ao fazer isso, é gerada uma estrutura energeticamente estável [12, 13]. As 4 Schwarzitas estudadas aqui podem ser vistas na figura 1.6.

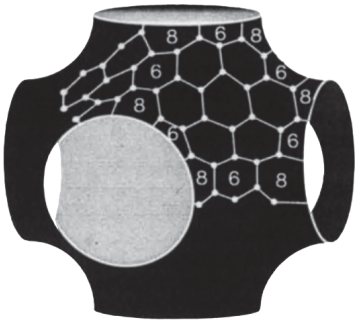

Figura 1.5: Processo de construção de uma Schwarzita. Uma superfície mínima triplamente periódica é coberta com anéis de carbono de 6 e 8 membros. Figura adaptada de [8].

Até o momento, a síntese de Schwarzitas ainda é problemática. Os melhores métodos atuais são capazes de criar Schwarzitas usando a estrutura interna de zeólitas como molde para os átomos de carbono, mas a sua construção em larga escala ainda não foi realizada [14]. Por esse motivo, as abordagens computacionais são as mais adequadas para estudar as propriedades dessas estruturas.

1.2 Objetivos

Neste trabalho, buscou-se estabelecer as propriedades de transporte térmico das Schwarzitas empregando métodos computacionais para fazer o cálculo das suas condutividades térmicas e para analisar o transporte de calor por vibrações nas suas redes cristalinas. Esperamos, inicialmente, que as Schwarzitas herdem a alta condutividade térmica do grafeno, o que possibilitaria sua aplicação no controle térmico de dispositivos. Contudo, dado que as Schwarzitas possuem comportamento metálico ou de semicondutor [15, 16, 17], descobrir que elas se comportam como um isolante térmico também seria um resultado útil, pois as tornaria boas opções para aplicações termoelétricas [18].

Além disso, buscamos entender o papel da curvatura gaussiana negativa nas propriedades de transporte térmico. No caso do transporte eletrônico, foi demonstrado que esse tipo de curvatura é responsável pelo comportamento metálico/semicondutor das Schwarzitas [19]. Se compararmos as Schwarzitas com outros fulerenos (como o ilustrado na figura 1.1), que são estruturas muito semelhantes as Schwarzitas mas com curvatura gaussiana positiva, vemos que os fulerenos apresentam comportamento isolante, enquanto que a energia e a estrutura eletrônica das Schwarzitas se assemelham muito mais às do grafite, que é um ótimo condutor elétrico. Sabendo disso, buscamos identificar se a curvatura gaussiana desempenha um papel tão fundamental nas propriedades térmicas quanto desempenha para as eletrônicas.

Para fazer essa análise, escolhemos 4 Schwarzitas similares com curvaturas variadas. Visto que as Schwarzitas são estruturas cristalinas, cada uma pode ser construída a partir de uma célula unitária, que é definida como a menor unidade cristalina que pode ser repetida para gerar um cristal de tamanho qualquer. As células unitárias para todas elas estão mostradas na figura 1.6. Quando replicamos essas células unitárias, damos origem a estruturas chamadas de supercélulas, que podem ser vistas para as Schwarzitas P8-0 e P8-1 na figura 1.7. Nessa nomenclatura, uma célula unitária replicada 3 vezes na direção x, 1 vez na direção y e 5 vezes na direção z dá origem a uma supercélula 3x1x5.

Dado que todas as estruturas que escolhemos pertencem à família P (o que indica que todas possuem o mesmo tipo de simetria), a diferença entre elas se dá na proporção de anéis de

carbono com 8 membros para os de 6. Uma proporção maior de átomos com 8 membros faz com que a curvatura negativa seja mais acentuada. Portanto, temos 2 estruturas que possuem majoritariamente curvatura negativa, e 2 que possuem em maioria regiões planas, como está ilustrado na figura 1.6. A diferença na proporção de anéis de 6 e 8 átomos pode ser observada na figura 1.7, onde mostramos supercélulas construídas a partir das células unitárias das Schwarzitas P8-0 e P8-1. Se a curvatura realmente influenciar nas propriedades térmicas, esperam-se resultados bastante diferentes entre esses 2 grupos de Schwarzitas.

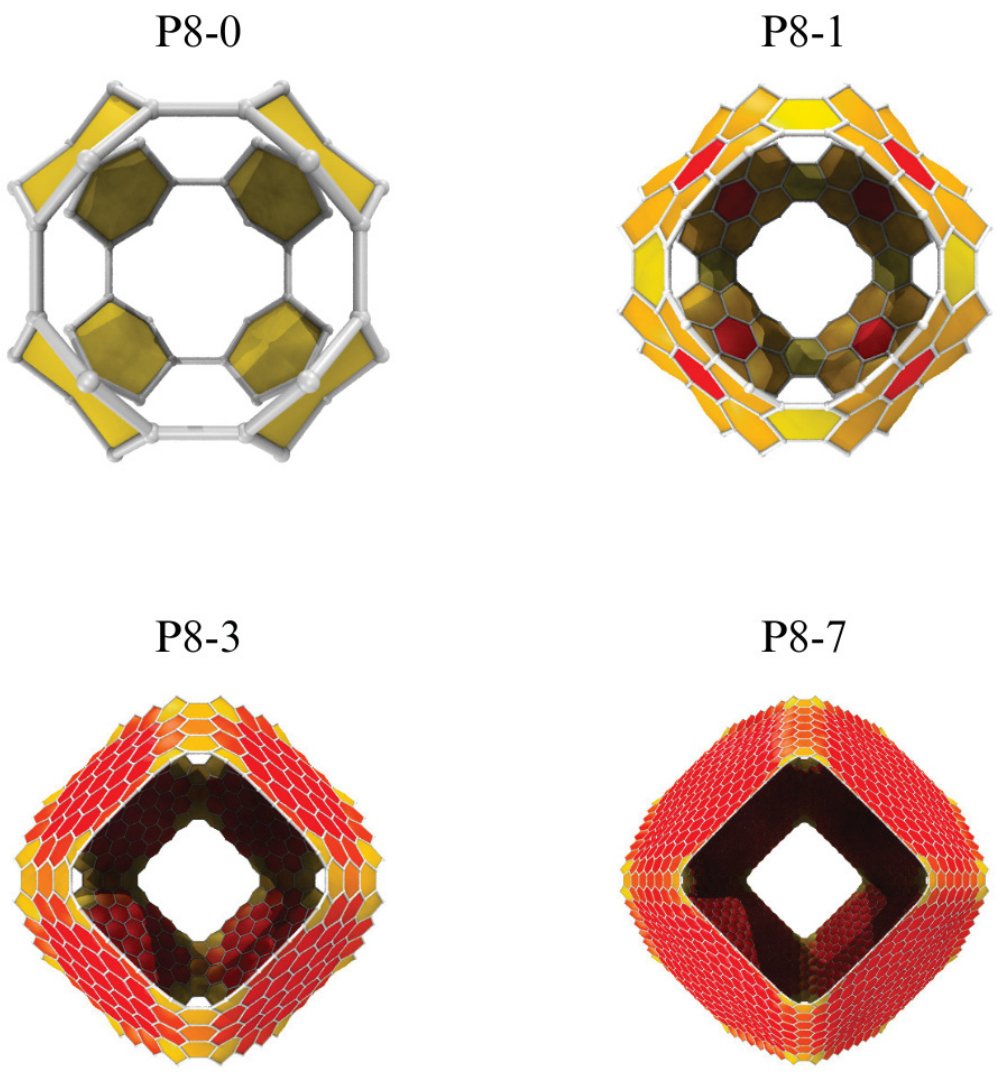

Figura 1.6: Ilustração da curvatura gaussiana nas células unitárias das 4 Schwarzitas estudadas. O gradiente de cor vai do vermelho, que indica uma curvatura plana, ao amarelo, que indica a intensidade da curvatura negativa. Note que nas estruturas de baixo predomina uma curvatura plana, enquanto que nas de cima a curvatura negativa é mais proeminente.

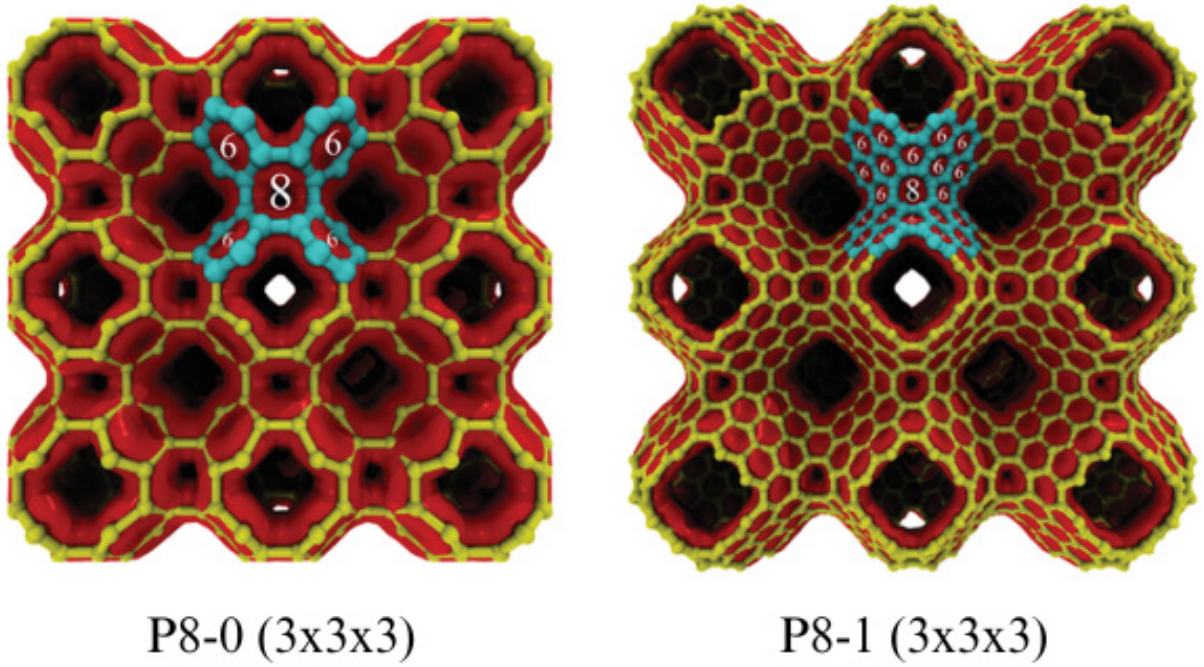

Figura 1.7: Supercélulas obtidas ao replicar 3 vezes em cada direção as células unitárias das Schwarzitas P8-0 e P8-1. Em azul foram destacadas regiões que contém os anéis de 8 átomos. As cores nessa imagem são apenas ilustrativas.

Estrutura	n	a(Å)	$\rho(g/cm^3)$
P8-0	48	7.80	2.017
P8-1	192	14.91	1.155
P8-3	768	29.02	0.626
P8-7	3072	56.92	0.332

Tabela 1.1: Informações estruturais sobre as células unitárias das 4 Schwarzitas estudadas. Aqui, n é o número de átomos em uma célula unitária, a é o parâmetro de rede das estruturas, e "ρ"é a densidade de massa.

1.3 Metodologia

O cálculo das propriedades de transporte térmico foi feito através de simulações de dinâmica molecular usando o software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [20]. Para o cálculo da condutividade térmica foram usadas as relação de Green-Kubo para coeficientes de transporte, e para o espectro de fônons foi usada a teoria de redes cristalinas, que descreve vibrações em um sólido cristalino cujo potencial tem forma harmônica. É importante ressaltar que a condutividade térmica calculada aqui se refere à condutividade de rede, que trata apenas da transferência de calor devido às vibrações atômicas na rede cristalina de um material. Essas vibrações, ou fônons, carregam energia térmica à medida que se propagam através do material. A outra parcela da condutividade, chamada de condutividade térmica eletrônica (associada à contribuição do transporte de calor por elétrons livres) não é contabilizada aqui. Contudo, dado que o grafeno que é usado para criar as Schwarzitas tem como mecanismo principal de condução de calor o transporte por fônons — a contribuição eletrônica para a

condutividade é inferior a 1% [21] — é razoável assumir que a condutividade térmica de rede será predominante também nas Schwarzitas.

A base teórica para este estudo é explicada nos capítulos 2 e 3. No segundo capítulo, é primeiramente apresentada a descrição matemática de átomos em uma rede periódica. Em seguida é apresentada a teoria usada para tratar vibrações em cristais sólidos, que parte da premissa de que os átomos do cristal vibram executando pequenas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio. Com isso, podemos assumir que o potencial que mantém os átomos na estrutura cristalina é harmônico, e consideramos então que as vibrações podem ser tratadas como ondas. Essa abordagem harmônica simplifica o problema, tornando possível descrever as vibrações como modos normais (em que todos os átomos do sistema oscilam com a mesma frequência). À distribuição de todas as frequências permitidas é dado o nome de espectro de fônons, cuja análise fornece informações sobre propriedades térmicas e mecânicas, como a capacidade térmica, condutividade térmica e propagação de ondas sonoras.

A parte restante do capítulo 2 é dedicada a explicar a abordagem de Green-Kubo usada para calcular a condutividade térmica, que é uma aplicação da teoria de resposta linear. A ideia por trás do método de Green-Kubo é que correntes causadas por flutuações aleatórias no equilíbrio são indistinguíveis de correntes causadas por uma perturbação externa. Assim, a relação de Green-Kubo expressa o coeficiente de transporte de um sistema em função da HCACF (função de autocorrelação temporal) da corrente de transporte. Aplicando-a para o caso de transporte térmico, essa expressão nos permite calcular a condutividade térmica em termos da HCACF da corrente de calor.

O terceiro capítulo é focado em explicar a teoria por trás de uma simulação de dinâmica molecular e em detalhar a implementação computacional do método de Green-Kubo. O método da dinâmica molecular consiste em estudar a trajetória ao longo do tempo de um conjunto de átomos que interagem por meio de um potencial interatômico. Para isso, a cada instante de tempo é resolvida a equação de movimento de Newton para cada átomo, considerando que tal átomo se move durante um intervalo de tempo pequeno, e são então calculadas propriedades físicas do sistema usando equações de mecânica estatística. A simulação é feita de forma iterativa, de modo que as coordenadas do sistema a cada momento são usadas para atualizar as coordenadas no instante de tempo seguinte, até se estabelecer a dinâmica do sistema para um intervalo de tempo suficientemente grande — em geral, espera-se que as propriedades físicas de interesse atinjam um valor estacionário.

No quarto capítulo são mostrados e discutidos os resultados das simulações, que nos fornecem os valores da HCACF das estruturas ao longo do tempo e suas curvas de dispersão. Dado que na abordagem de Green-Kubo é necessário integrar no tempo a HCACF para obter a condutividade térmica, é feita uma discussão a respeito da melhor escolha para o limite de integração. É também proposta uma forma alternativa de calcular a condutividade térmica, através de um ajuste de curva sobre os dados da HCACF. Finalmente, no último capítulo, as propriedades das Schwarzitas são comparadas as de materiais usados para controle térmico ou como materiais termoelétricos. Com base nessa comparação, são então sugeridas possíveis aplicações para as Schwarzitas.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1 Estrutura cristalina

Em estruturas cristalinas, os átomos estão organizados de maneira altamente ordenada em uma estrutura tridimensional, de forma que é possível identificar um padrão que se repete. A menor unidade que pode ser repetida para constituir a estrutura completa é denominada célula unitária. Na figura 2.1, vemos um exemplo de uma célula unitária para o grafeno. A vantagem de definir uma célula unitária é que muitas propriedades físicas de um material podem ser calculadas com base na sua célula unitária, além de que o número reduzido de átomos facilita muito a análise do problema. Particularmente, no caso das abordagens computacionais, estudar uma célula unitária viabiliza estudar sistemas com um grande número de átomos que seriam impossíveis de simular em sua totalidade.

Para descrever matematicamente a disposição dos átomos que formam uma estrutura cristalina, define-se a rede de Bravais. Trata-se de um conjunto tridimensional de pontos que representa a repetição periódica da célula unitária em um sólido cristalino. Existem 14 tipos diferentes de redes de Bravais, cada uma associada a um sistema cristalino específico, como cúbico, tetragonal e hexagonal. A combinação da rede de Bravais com a informação sobre a célula unitária conduz a uma representação completa da estrutura cristalina. Nessa rede, a posição da origem de uma célula unitária n, que faz parte de uma estrutura cristalina que consiste em uma supercélula, é dada por

$$\mathbf{R_n} = n_1\mathbf{a_1} + n_2\mathbf{a_2} + n_3\mathbf{a_3} \tag{2.1}$$

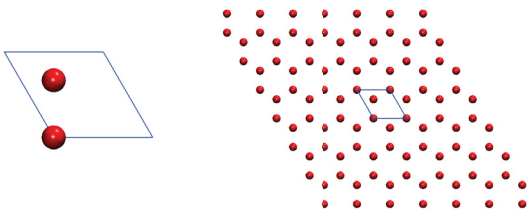

Figura 2.1: À esquerda, temos uma célula unitária para o grafeno. À direita, essa célula unitária foi replicada 7 vezes em cada direção, para mostrar como é possível construir uma folha de grafeno de qualquer tamanho a partir da célula unitária. A estrutura da direita é então definida como uma supercélula 7x7.

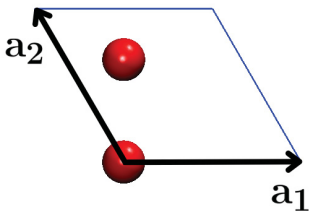

Figura 2.2: Definição dos vetores de base para o grafeno. Descrevemos o fato de que essa estrutura possui 2 átomos na célula unitária dizendo que ela possui uma base de 2 átomos. Qualquer combinação inteira desses vetores descreve a posição da origem de uma célula unitária dentro da estrutura, e os pontos formados por essas combinações configuram a rede de Bravais.

onde n_i são números inteiros e $\mathbf{a_i}$ são chamados de vetores de rede, que são determinados a partir das dimensões da célula unitária. Na figura 2.2, é mostrada a definição desses vetores a partir da célula unitária do grafeno. Dessa forma, variando os números inteiros n_i, conseguimos encontrar as origens de todas as células unitárias que compôe uma estrutura cristalina. Naturalmente, esses números estão restritos pelo número de supercélulas replicadas em cada direção. Para um cristal formado por uma supercélula $N_1 x N_2 x N_3$, temos que $n_1 \leq N_1$, $n_2 \leq N_2$ e $n_3 \leq N_3$.

Agora, para ter um descrição completa de um cristal, precisamos apenas das coordenadas dos átomos na célula unitária. Sendo $\mathbf{r_n}$ a posição de um átomo em relação a origem da célula unitária à qual ele pertence, a posição desse átomo no espaço é dada por

$$\mathbf{r} = \mathbf{R_n} + \mathbf{r_n} \tag{2.2}$$

Repare, no entanto, que essa equação descreve apenas a posição de equilíbrio de um átomo na rede. Se os átomos estiverem fora de suas posições de equilíbrio, devemos ainda somar às suas posições um vetor $\mathbf{u}$, que descreve o deslocamento de um átomo em relação à sua posição de equilíbrio.

Dada a diversidade de simetrias existentes nos cristais, é comum que os vetores de base não sejam ortogonais entre si. Assim, é conveniente introduzir uma base $\mathbf{b}$, denominada base recíproca, cujos vetores de base sejam ortogonais aos da base do cristal, de modo a facilitar operações que envolvam produto interno. Dessa forma, buscamos satisfazer a condição $\mathbf{a_i} \cdot \mathbf{b_j} = 2\pi\delta ij$, em que a razão para a constante 2π será esclarecida mais adiante, quando for discutida a forma do vetor de onda para as vibrações em cristais. Com isso, as componentes de $\mathbf{b}$ ficam restritas pelas relações

$$\mathbf{b_1} = 2\pi\frac{(\mathbf{a_2} \times \mathbf{a_3})}{\mathbf{a_1} \cdot (\mathbf{a_2} \times \mathbf{a_3})} \quad \mathbf{b_2} = 2\pi\frac{(\mathbf{a_3} \times \mathbf{a_1})}{\mathbf{a_1} \cdot (\mathbf{a_2} \times \mathbf{a_3})} \quad \mathbf{b_3} = 2\pi\frac{(\mathbf{a_1} \times \mathbf{a_2})}{\mathbf{a_1} \cdot (\mathbf{a_2} \times \mathbf{a_3})}$$

Ao replicar uma célula unitária para produzir uma supercélula, replicamos também as coordenadas dos átomos — tanto as de posição quanto as de velocidade. Com isso, produzimos condições de contorno periódicas, que fazem com que o sistema se comporte conforme ilustrado

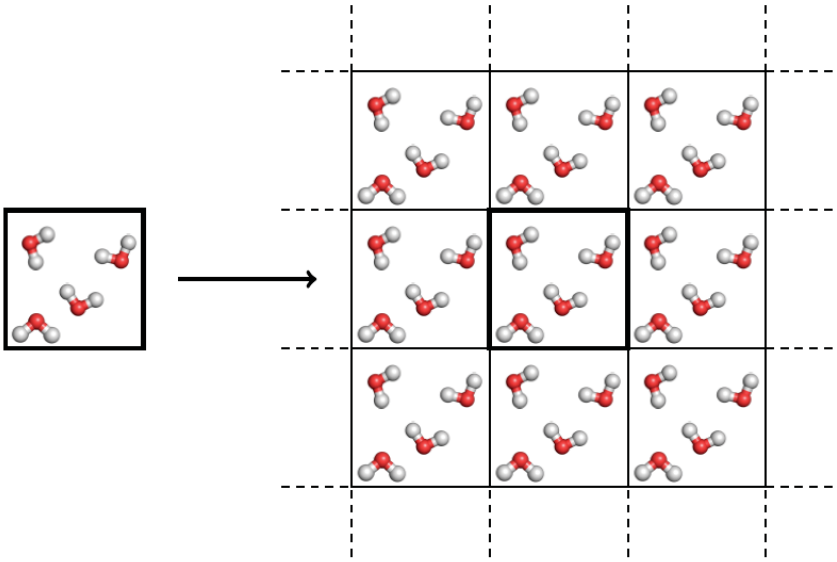

Figura 2.3: Ilustração de condições de contorno periódicas. As velocidades e coordenadas dos átomos são replicadas nas suas imagens periódicas. Se um átomo cruza uma das paredes da caixa de simulação, ele entra novamente pela parede de lado oposto, com sua velocidade inalterada.

na figura 2.3. Como consequência, para translações múltiplas de vetores de rede, é criada uma periodicidade nas propriedades físicas. Como exemplo, temos, para a energia potencial U em uma posição **r**

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R_n})$$

Em todos os casos estudados, utilizamos supercélulas 3x3x3 das nossas estruturas, às quais foram aplicadas então as condições de contorno periódicas. Usar apenas as células unitárias diminuiria muito o requisito computacional para resolver o problema, e a maioria das propriedades físicas calculadas replicaria os resultados obtidos para uma supercélula de tamanho infinito. Contudo, especificamente no problema de vibrações, os resultados divergem à medida que diminuímos o tamanho da supercélula. Para explicar o motivo disso, considere um sistema com apenas uma célula unitária, ao qual aplicamos condições de contorno periódicas. Para um átomo qualquer, isso significa que fixamos a oscilação das suas imagens periódicas, exigindo que o átomo e suas imagens se movam sempre em fase e com mesma amplitude. Fazendo isso, ocorre uma diminuição dos graus de liberdade do sistema, pois excluímos ondas com comprimento de onda maior que a dimensão da célula unitária. Para contornar esse problema, o procedimento a se seguir é repetir as simulações à medida que se aumenta o tamanho da supercélula, até que haja uma convergência no valor das propriedades calculadas (no caso tratado aqui, essas propriedades foram a condutividade térmica e as frequências dos modos de vibração). Ao realizar essa análise, descobrimos que uma supercélula com dimensões 3x3x3 possui o tamanho mínimo necessário para assegurar a convergência dessas propriedades, eliminando assim a necessidade de utilizar um sistema maior.

2.2 Vibrações em cristais

Um sistema de átomos tem a sua energia potencial definida como a soma das energias de interação de cada átomo com seus átomos vizinhos, que dependem das distâncias interatômicas.

Dessa forma, a energia potencial é escrita como função das coordenadas de posição dos átomos que o compõe. Para denotar as coordenadas atômicas, usaremos a notação $x_{ni\alpha}$, onde n determina à qual célula primitiva da supercélula o átomo i pertence, e α determina a componente (x,y,z) desse átomo. Desse modo, a energia potencial U será uma função de $N_C \times N \times 3$ variáveis, onde N_C é o número de células primitivas na supercélula e N é o número de átomos em uma célula primitiva. Utilizando da expansão em série de Taylor para uma função de múltiplas variáveis, vamos analisar a expansão da função de energia potencial em torno da posição de equilíbrio do sistema. Temos

$$U = U\left(\mathbf{r}_{eq}\right) + \sum_{ni\alpha} \frac{\partial U}{\partial x_{ni\alpha}}\left(\mathbf{r}_{eq}\right)\left(x_{ni\alpha} - x^{eq}_{ni\alpha}\right) + \frac{1}{2}\sum_{ni\alpha}\sum_{mj\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial x_{ni\alpha}\partial x_{mj\beta}}\left(\mathbf{r}_{eq}\right)\left(x_{ni\alpha} - x^{eq}_{ni\alpha}\right)\left(x_{mj\beta} - x^{eq}_{mj\beta}\right) + \cdots$$

onde os índices n e m variam de 1 a N_C, i e j de 1 a N, $\alpha = \beta = (x, y, z)$ e $\mathbf{r_{eq}}$ é a conformação do sistema quando todos os átomos encontram-se em suas posições de equilíbrio (ou seja, $\mathbf{r_{eq}}$ é um vetor de $N_C \times N \times 3$ componentes, onde cada elemento é a posição de equilíbrio de um átomo em uma direção x, y ou z). Dado que a primeira derivada de qualquer função avaliada em um ponto de equilíbrio sempre se anula, o termo de ordem 1 é anulado. Desprezando termos de ordem maior que 2, dado que estamos assumindo que os átomos distanciam-se pouco da sua posição de equilíbrio, temos

$$U = U\left(\mathbf{r}_{eq}\right) + \frac{1}{2}\sum_{ni\alpha}\sum_{mj\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial x_{ni\alpha}\partial x_{mj\beta}}\left(\mathbf{r}_{eq}\right)\left(x_{ni\alpha} - x^{eq}_{ni\alpha}\right)\left(x_{mj\beta} - x^{eq}_{mj\beta}\right) \tag{2.3}$$

Para resolver o problema de oscilações, olhamos então para a equação de movimento de um átomo i do sistema, que pertence à célula unitária n, na direção α

$$m_i \ddot{x}_{ni\alpha} = -\frac{\partial U}{\partial x_{ni\alpha}}$$

Substituindo a expressão pra U encontrada na equação 2.3, temos

$$m_i \ddot{x}_{ni\alpha} = -\sum_{mj\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial x_{ni\alpha}\partial x_{mj\beta}}\left(\mathbf{r}_{eq}\right)\left(x_{mj\beta} - x^{eq}_{mj\beta}\right)$$

onde cada termo do lado direito representa a força que um átomo j, ao se deslocar da posição de equilíbrio na direção β, faz na partícula i. Definindo a quantidade entre parêntesis como o deslocamento do átomo j em relação à sua posição de equilíbrio, tal que $(x_{mj\beta} - x^{eq}_{mj\beta}) = u_{mj\beta}$, podemos reescrever a equação anterior de forma mais simples:

$$m_i \ddot{u}_{ni\alpha} = -\sum_{mj\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial x_{ni\alpha}\partial x_{mj\beta}}\left(\mathbf{r}_{eq}\right) u_{mj\beta} \tag{2.4}$$

Propõe-se então uma solução em modos normais de vibração, em que todos os átomos do sistema oscilam com a mesma frequência w. Propondo uma expressão na forma de ondas planas, temos

$$u_{ni\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} A_{i\alpha} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R_{ni}} - \omega t)} \tag{2.5}$$

onde $A_{i\alpha}$ é a amplitude de oscilação do átomo i quando ele oscila na direção α, $\mathbf{q}$ é o vetor de onda, ω é a frequência de oscilação e $\mathbf{R_{ni}}$ é a posição do átomo i que pertence à célula unitária n. É importante que $\mathbf{R_{ni}}$ seja escrito na base do cristal, de modo que, ao tomar seu produto escalar com o vetor de onda $\mathbf{q}$ (que está na base recíproca), essa conta seja trivial. Vamos aplicar a essa solução a condição de contorno que resulta da periodicidade do cristal, descrita por $u_{ni\alpha}(\mathbf{R_{ni}}) = u_{ni\alpha}(\mathbf{R_{ni}} + N_1\mathbf{a_1} + N_2\mathbf{a_2} + N_3\mathbf{a_3})$. Temos, então

$$\begin{aligned} u_{ni\alpha}(\mathbf{R_{ni}}) &= u_{ni\alpha}(\mathbf{R_{ni}} + N_1\mathbf{a_1} + N_2\mathbf{a_2} + N_3\mathbf{a_3}) \\ \frac{1}{\sqrt{m_i}} A_{i\alpha} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R_{ni}} - wt)} &= \frac{1}{\sqrt{m_i}} A_{i\alpha} e^{i(\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R_{ni}} + N_1\mathbf{a_1} + N_2\mathbf{a_2} + N_3\mathbf{a_3}) - wt)} \\ 1 &= e^{i\mathbf{q}\cdot(N_1\mathbf{a_1} + N_2\mathbf{a_2} + N_3\mathbf{a_3})} \end{aligned}$$

o que implica que

$$1 = e^{i\mathbf{q}\cdot(N_i\mathbf{a_i})} \implies N_i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a_i} = 2\pi n_i$$

onde n_i é um número inteiro. Vamos então escrever o vetor de onda na base recíproca, de modo que $\mathbf{q} = q_1\mathbf{b_1} + q_2\mathbf{b_2} + q_3\mathbf{b_3}$. Usando a definição $\mathbf{a_i}\cdot\mathbf{b_j} = 2\pi\delta ij$, temos

$$N_i 2\pi q_i = 2\pi n_i \implies q_i = \frac{n_i}{N_i}$$

Decorre então que os valores de $\mathbf{q}$ ficam limitados pela expressão

$$\mathbf{q} = \frac{n_1}{N_1}\mathbf{b_1} + \frac{n_2}{N_2}\mathbf{b_2} + \frac{n_3}{N_3}\mathbf{b_3} \tag{2.6}$$

de modo que teremos N valores possíveis para $\mathbf{q}$. Substituindo a solução proposta na equação 2.5 na equação de movimento descrita em 2.4, temos

$$\omega^2 A_{i\alpha} = \sum_{j\beta} \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} A_{j\beta} \sum_m \frac{\partial^2 U}{\partial x_{ni\alpha}\partial x_{mj\beta}} \left(\mathbf{r}_{eq}\right) e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R_{mj}} - \mathbf{R_{ni}})} \tag{2.7}$$

Para que seja possível resolver esse sistema, vamos adotar uma notação matricial para transformar o problema em um problema de autovalor. Vamos definir os elementos de matriz

$$D_{i\alpha j\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum_m \frac{\partial^2 U}{\partial x_{ni\alpha}\partial x_{mj\beta}} \left(\mathbf{r}_{eq}\right) e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R_{mj}} - \mathbf{R_{ni}})} \tag{2.8}$$

de modo a obter uma matriz D de dimensão $3N \times 3N$ que chamaremos de matriz dinâmica do sistema. Além disso, vamos definir um vetor A contendo a amplitude de oscilação dos átomos em cada direção. Para melhor visualização, a forma matricial de D (com o termo constante $\frac{1}{\sqrt{m_i m_j}}$ omitido para melhor visualização) pode ser escrita como

$$\sum_m e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R_{mj}}-\mathbf{R_{ni}})} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1x}\partial x_{m1x}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1x}\partial x_{m1y}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1x}\partial x_{m1z}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1x}\partial x_{m2x}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1x}\partial x_{m2y}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1x}\partial x_{m2z}} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1x}\partial x_{mNz}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1y}\partial x_{m1x}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1y}\partial x_{m1y}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1y}\partial x_{m1z}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1y}\partial x_{m2x}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1y}\partial x_{m2y}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1y}\partial x_{m2z}} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1y}\partial x_{mNz}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1z}\partial x_{m1x}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1z}\partial x_{m1y}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1z}\partial x_{m1z}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1z}\partial x_{m2x}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1z}\partial x_{m2y}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1z}\partial x_{m2z}} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n1z}\partial x_{mNz}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n2x}\partial x_{m1x}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n2x}\partial x_{m1y}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n2x}\partial x_{m1z}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n2x}\partial x_{m2x}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n2x}\partial x_{m2y}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n2x}\partial x_{m2z}} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n2x}\partial x_{mNz}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_{nNz}\partial x_{m1x}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{nNz}\partial x_{m1y}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{nNz}\partial x_{m1z}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{nNz}\partial x_{m2x}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{nNz}\partial x_{m2y}} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{nNz}\partial x_{m2z}} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{nNz}\partial x_{mNz}} \end{bmatrix}$$

Dessa forma, a eq. 2.7 pode ser escrita na forma matricial

$$\omega^2 A = DA \tag{2.9}$$

onde podemos ver que ω^2 são os autovalores da matriz dinâmica D. Note que para cada valor de q é criada uma matriz dinâmica distinta. Portanto, dado que cada matriz possui $3N$ autovalores, vemos que para cada valor $\mathbf{q}$ teremos $3N$ valores para ω.

As frequências obtidas para cada valor do vetor de onda $\mathbf{q}$ usando esse método são então mostradas em um gráfico, chamado de gráfico de dispersão de fônons. O fônon é a forma de tratar uma onda que se propaga no cristal como partícula, o que decorre da dualidade onda-partícula. Assim, um fônon é definido como um quanta de vibração que contém toda a energia carregada por uma onda propagante, como dado por

$$E = h\omega \tag{2.10}$$

onde E é a energia do fônon, h é a constante de Planck e ω é a frequência de um determinado modo normal de vibração.

Para explicar mais detalhadamente as curvas de dispersão, na figura 2.5 é mostrada a curva que calculamos para o grafeno. Em vez de exibir todas as frequências, esses gráficos normalmente mostram apenas frequências para vetores de onda que estão dentro da célula unitária no espaço recíproco, chamada de primeira zona de Brillouin. Uma descrição de como obter esse espaço e de seus pontos de importância pode ser encontrada na figura 2.4.

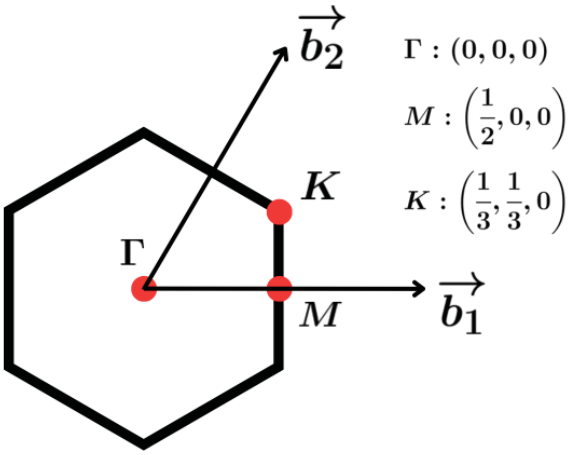

Figura 2.4: Primeira zona de Brillouin do grafeno. Esse espaço é equivalente à célula unitária no espaço recíproco, e é obtido ao delimitar uma região em que todos os pontos interiores estão mais próximos a um átomo localizado no ponto Γ do que de qualquer outro átomo da estrutura. Para o cálculo das curvas de dispersão, normalmente são usados os valores do vetor de onda **q** nos pontos de simetria, representados aqui por Γ, M e K. As coordenadas desses pontos, na base do espaço recíproco, estão incluídas na figura.

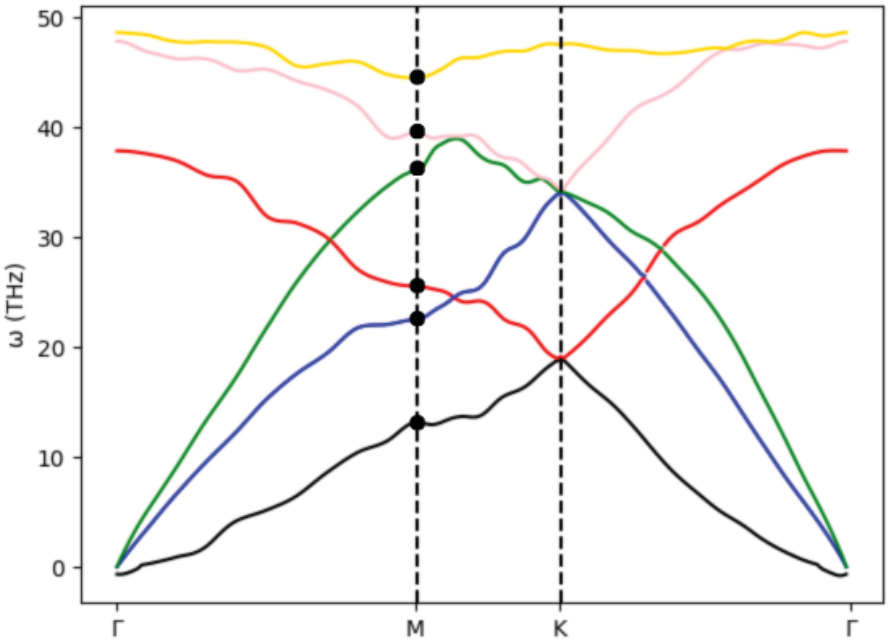

Figura 2.5: Curva de dispersão de fônons do grafeno, obtida usando dinâmica molecular. Para cada valor possível do vetor de onda q, são obtidas 6 frequências de vibração — 3 para cada átomo da base. Os pontos pretos destacam as frequências calculadas para um valor específico do vetor de onda (no ponto M, cujas coordenadas são mostradas na figura 2.4). O número de valores permitidos para q é igual ao número de células unitárias no sistema, contudo, à medida que esse número aproxima-se do infinito, a distribuição de pontos passa a assemelhar curvas sólidas, como ocorre aqui. Os valores na região entre dois pontos de simetria correspondem a vetores de onda intermediários. No trecho inicial do eixo x, por exemplo, entre os pontos Γ (0,0,0) e M (0.5, 0,0), temos os valores de frequência calculados para vetores de onda avaliados em (0.1, 0,0), (0.2, 0,0), (0.3, 0,0) etc.

A partir desse gráfico, é possível obter a velocidade de grupo com que a onda se propaga nas estruturas, também chamada de velocidade de grupo de fônon, usando a expressão

$$v_g = 2\pi \frac{\partial \omega}{\partial q} \tag{2.11}$$

que pode então ser usada para calcular a condutividade térmica. A definição de condutividade térmica é baseada na lei de condução de calor proposta por Fourier em 1811 para modelar dados experimentais da época. Essa lei parte da observação de que quando dois sistemas com temperaturas diferentes entram em contato é criado um fluxo de energia, ou fluxo de calor. Propõe-se então que esse fluxo de calor (J) entre os dois sistemas é proporcional ao gradiente de temperatura, como dado por

$$\vec{J} = -\kappa \nabla T, \tag{2.12}$$

onda κ é a condutividade térmica, uma constante positiva. O sinal negativo indica o sentido do fluxo de calor, que flui da região com maior temperatura para a região com menor temperatura.

Para fazer o cálculo da condutividade térmica usando a velocidade de grupo, aplica-se a teoria cinética de gases da mecânica estatística, considerando que o transporte de fônons em um sólido pode ser descrito por um gás de fônons. Através dessa teoria é simples mostrar que a condutividade pode ser escrita em função de parâmetros relacionados ao transporte de fônons [22], segundo a expressão

$$\kappa = \sum_{\boldsymbol{q}} C_V(\omega) v_g^2(\boldsymbol{q}, \omega) \tau(\boldsymbol{q}, \omega) \tag{2.13}$$

onde $C_V(\omega)$ é o calor específico volumétrico do fônon de frequência ω e $\tau(\boldsymbol{q}, \omega)$ é o tempo médio de vida do fônon, cuja interpretação clássica corresponde ao tempo que uma onda com vetor de onda $\mathbf{q}$ e frequência ω leva para transferir toda sua energia. Note que, devido a dependência quadrática da condutividade com a velocidade de grupo dos fônons, esse é o fator que mais contribui para a condutividade térmica em uma estrutura. Usando isso, e sabendo que a velocidade de grupo é definida como a derivada das curvas no gráfico de dispersão, é possível extrair uma interpretação qualitativa desse gráfico olhando para a inclinação das curvas. Uma estrutura com alta condutividade térmica, a exemplo do grafeno na figura 2.5, apresentará curvas bastante inclinadas, ao passo que uma estrutura de baixa condutividade terá ramos quase horizontais. Intuitivamente, essa associação entre velocidade de grupo e condutividade térmica pode ser interpretada também em termos clássicos; uma velocidade de grupo maior significa que as ondas ocasionadas pelas vibrações de um cristal se propagam mais rapidamente, proporcionando um transporte de energia mais eficiente.

O parâmetro $C_V(\omega)$ na equação 2.13 pode ser obtido por métodos de análise de energia espectral [23]. Contudo, não há uma expressão analítica para o parâmetro $\tau(\boldsymbol{q}, \omega)$, o que torna difícil fazer o cálculo da condutividade térmica utilizando essa equação. Desse modo, ela será utilizada principalmente para justificar uma análise qualitativa das curvas de dispersão de fônons. Usaremos, então, uma abordagem alternativa para fazer o cálculo da condutividade térmica, que utiliza da fórmula de Green Kubo.

Utilizando um resultado da teoria de resposta linear, que é a fórmula de Green Kubo [24], podemos calcular a condutividade térmica a partir da integral da função de autocorrelação do fluxo de calor ($\vec{J}(t)$), como dado por

$$\kappa = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \langle J_x(0) J_x(t) \rangle \, \mathrm{d}t \tag{2.14}$$

onde V é o volume da estrutura, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema e J_α é a componente de $\vec{J}(t)$ na direção α.

Note que toda a teoria e os métodos descritos nesse capítulo não são exclusivos da dinâmica molecular. Usando essa teoria, os mesmos cálculos poderiam ser feitos usando métodos de primeiros princípios, como Density Functional Theory (DFT). O uso da dinâmica molecular só se justifica pela vantagem computacional, visto que os cálculos requeridos pelo método de Green-Kubo tornariam inviáveis o estudo de estruturas com um número de átomos tão grande quanto as estudadas aqui.

Capítulo 3

Métodos

3.1 Dinâmica molecular

A dinâmica molecular é uma técnica computacional utilizada para investigar o comportamento e as interações de átomos e moléculas em escala atômica e molecular. O método simula a trajetória temporal das partículas de um sistema ao longo do tempo, levando em consideração as forças que atuam sobre elas. As forças são derivadas de potenciais de interação entre átomos, que são parametrizados usando dados empíricos ou cálculos de mecânica quântica. Através das medidas das velocidades e deslocamentos atômicos, são calculadas propriedades físicas do sistema usando equações de mecânica estatística. A temperatura para um sistema tridimensional, por exemplo, é obtida usando o princípio de equipartição de energia

$$\sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} = \frac{3}{2} N k_B T$$

onde m_i e v_i são a massa e a velocidade do átomo i, N é o número de átomos, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A simulação em si é realizada de forma iterativa, onde as posições e velocidades iniciais das partículas são conhecidas, e as coordenadas do sistema a cada momento são usadas para atualizar as coordenadas no instante de tempo seguinte. Essa atualização é feita resolvendo numericamente as equações de movimento para cada átomo, de modo a determinar as novas posições e velocidades em incrementos discretos de tempo. Esse processo é repetido ao longo de milhões de passos, até que se tenha uma estatística detalhada da evolução temporal da propriedade física de interesse. Na figura 3.1, é mostrado um esquema que ilustra os passos necessários para aplicar a técnica da dinâmica molecular.

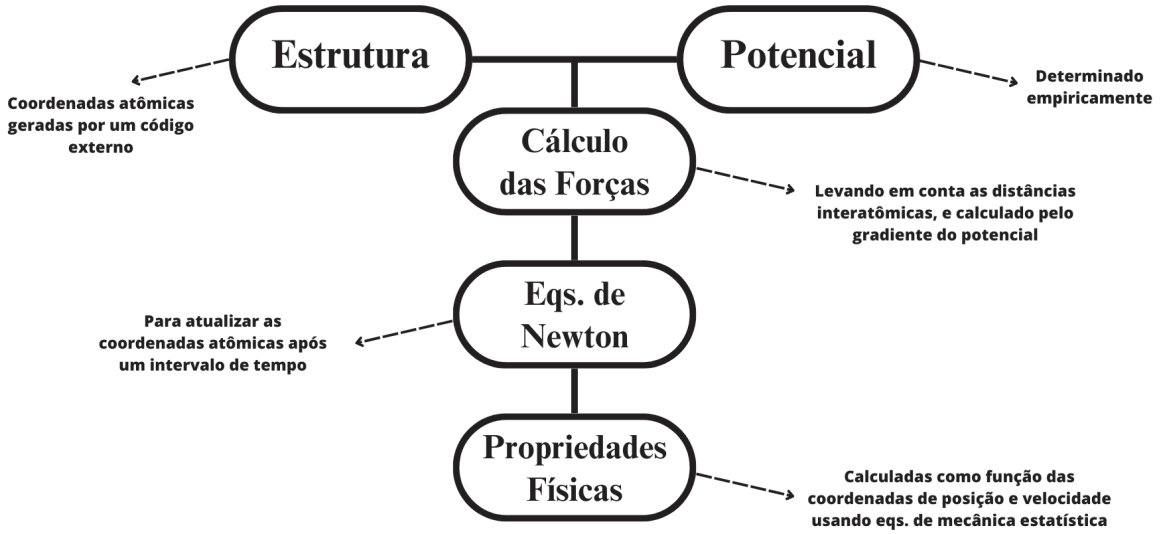

Figura 3.1: Diagrama ilustrando os passos envolvidos na aplicação da dinâmica molecular. Antes de iniciar uma simulação, é necessário gerar um arquivo contendo as coordenadas atômicas (definidas, nesse trabalho, pela topologia das Schwarzitas) e escolher um potencial para descrever as interações interatômicas. Com base no potencial, calculamos as forças resultantes que agem sobre cada átomo e usamos então as equações de Newton para obter suas trajetórias. Por fim, calculamos as propriedades físicas de interesse com base nas coordenadas atômicas ao longo do tempo de simulação.

Existem diferentes métodos de integração numérica para resolver as equações de movimento. No LAMMPS, é utilizado o algoritmo de Verlet, um algoritmo amplamente usado pela sua capacidade de conservar a energia total do sistema ao longo do tempo e pela sua propriedade de ser reversível no tempo. Aplicando-o para um instante de tempo qualquer, esse algoritmo atua da seguinte forma:

Inicialmente, usando a segunda lei de Newton, calcula-se individualmente a aceleração para cada átomo do sistema, que será resultado da combinação das forças interatômicas que agem sobre cada átomo. Essa força é calculada através do gradiente do potencial, cuja forma será discutida mais à frente. Assim, para um átomo i, temos:

$$\boldsymbol{a_i} = \boldsymbol{F_i}/m_i \qquad\qquad \boldsymbol{F_i} = -\nabla_i U$$

Usando essa aceleração, calculamos a posição desse átomo no instante seguinte de tempo:

$$\boldsymbol{r_i}(t+\Delta t) = \boldsymbol{r_i}(t) + \boldsymbol{v_i}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\boldsymbol{a_i}(t)\Delta t^2,$$

onde Δt é o intervalo de integração da simulação. Como a força é função das posições atômicas, que foram alteradas, ela é calculada novamente. Repete-se o primeiro passo, calculando novas acelerações em função da nova força

$$\boldsymbol{a_i}(t+\Delta t) = \boldsymbol{F_i}(t+\Delta t)/m_i$$

Feito isso, calculamos as novas velocidades segundo

$$\boldsymbol{v_i}(t+\Delta t) = \boldsymbol{v_i}(t) + \frac{1}{2}(\boldsymbol{a_i}(t) + \boldsymbol{a_i}(t+\Delta t))\Delta t,$$

e podemos então voltar ao segundo passo e calcular as posições $\boldsymbol{r_i}(t + 2\Delta t)$, e repetir o processo até atingirmos o tempo limite de simulação. Dessa forma, a dinâmica do sistema depende inteiramente do potencial escolhido. Neste estudo, optou-se pelo potencial interatômico Tersoff [25, 26], um potencial clássico desenvolvido empiricamente para sistemas de carbono que é amplamente usado no cálculo de propriedades térmicas [27, 28, 29]. Além disso, por ser um potencial clássico, apresenta uma grande vantagem computacional sobre modelos de primeiros princípios, viabilizando o tratamento eficiente de grandes sistemas ao longo de intervalos de tempo mais extensos. Após escolhido o potencial, pode-se determinar a energia potencial do sistema (U) pela soma das energias potenciais de todos os átomos, de acordo com

$$U = \frac{1}{2}\sum_{ij} U_{ij} \qquad\qquad i \neq j$$

onde a energia potencial de cada átomo é função exclusivamente da sua distância r_{ij} aos átomos vizinhos. No modelo Tersoff, ela tem a forma

$$U_{ij} = f_C(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})]$$

onde o termo f_C determina a distância de corte para a interação atômica, e decresce suavemente com r_{ij}. f_R e f_A são, respectivamente, termos de repulsão e atração, que tem forma $f_R = Ae^{-\lambda_1 r_{ij}}$ e $f_A = -Be^{-\lambda_2 r_{ij}}$, onde A, B, λ_1 e λ_2 são constantes positivas. Todos as constantes foram determinadas empiricamente para o carbono, e seus valores otimizados podem ser encontrados na referência [30]. O último termo, b_{ij}, é o termo de ordem de ligação, que inclui termos de interação de 2 e 3 corpos e implementa uma dependência na força de cada ligação com a quantidade de átomos vizinhos [31].

Para reduzir o tempo de computação, cada átomo interage apenas com seus vizinhos mais próximos, dentro de um raio definido pelo usuário. É definida também uma caixa de simulação, cujas dimensões são iguais aos parâmetros de rede da estrutura estudada. Para os átomos nas fronteiras da caixa, de forma análoga ao descrito na seção de teoria, a dinâmica molecular usa condições de contorno periódicas, e as interações desses átomos ficam definidas conforme ilustrado na figura 2.3. Com isso, conseguimos modelar um sistema infinito com apenas uma célula unitária, de modo a minimizar o custo computacional de simulá-lo, e as propriedades físicas calculadas serão independentes das dimensões da amostra do cristal que foi estudada.

3.2 Cálculo da matriz dinâmica usando dinâmica molecular

Na seção anterior foi apresentada a teoria usada para encontrar as frequências de vibrações em cristais, e foi mostrado que a solução desse problema requer que seja calculada uma matriz dinâmica. Agora, será mostrado como esse cálculo é feito usando resultados de simulações de dinâmica molecular. Para isso, vamos primeiramente definir uma função de Green (G), cujos coeficientes são dados por

$$G_{ni\alpha,mj\beta} = \left\langle u_{ni\alpha} u_{mj\beta} \right\rangle \tag{3.1}$$

onde o termo à direita representa uma média sobre o ensemble. Essa média é um conceito da mecânica estatística, que é obtida ao calcular o valor médio da quantidade entre os símbolos < e > sobre todos os microestados permitidos para um determinado macroestado (no nosso caso, estamos em um ensemble microcanônico, ou seja, temos um macroestado NVE). Dado que o

sistema que estudamos está em equilíbrio termodinâmico, a distribuição dos deslocamentos u deve seguir uma distribuição de Boltzmann. Desse modo, a probabilidade de encontrar o sistema em um determinado microestado é proporcional à $e^{-\frac{U}{k_B T}}$ (onde U é a energia potencial do sistema, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura), e podemos então escrever $G_{ni\alpha,mj\beta}$ na forma

$$G_{ni\alpha,mj\beta} = \frac{1}{Z(\beta)} \int (du)^{3NN_C} u_{ni\alpha} u_{mj\beta} e^{-\frac{U}{k_B T}}$$

em que $(du)^{3NN_C}$ indica que a integral é feita com respeito à todos os $3NN_C$ valores dos deslocamentos u e $Z(\beta) = \int (du)^{3NN_C} e^{-\frac{U}{k_B T}}$ é a função de partição. Segundo a hipótese ergódica, muito usada na mecânica estatística, tomar a média de uma propriedade sobre o ensemble é análogo à tomar a média temporal dessa propriedade por um tempo suficientemente longo. Essa hipótese baseia-se na ideia de que um sistema em equilíbrio que evolui no tempo assumirá todas as suas possíveis configurações (microestados) de forma uniforme e que, portanto, as médias temporais das observações feitas ao longo do tempo se aproximarão das médias espaciais (ou seja, médias sobre todas as possíveis configurações). Usando dessa hipótese, a dinâmica molecular nos permite então calcular os coeficientes $G_{ni\alpha,mj\beta}$ tomando as médias dos produtos $u_{ni\alpha} u_{mj\beta}$ ao longo do tempo de uma simulação.

Considerando a aproximação harmônica para o potencial descrita na equação 2.3, que tem a forma

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ni\alpha} \sum_{mj\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial x_{ni\alpha} \partial x_{mj\beta}} (\mathbf{r}_{eq}) u_{ni\alpha} u_{mj\beta}$$

onde o termo constante presente na equação 2.3 foi subtraído por não possuir significado físico, é possível mostrar [32] que as derivadas segundas do potencial estão relacionadas aos coeficientes de Green segundo a expressão

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x_{ni\alpha} \partial x_{mj\beta}} (\mathbf{r}_{eq}) = k_B T \left[G^{-1} \right]_{ni\alpha,mj\beta} \tag{3.2}$$

Desse modo, obtemos todos os valores necessários para montar a matriz dinâmica do sistema, o que nos permite finalmente calculá-la para diferentes vetores de onda e obter as frequências dos modos normais de vibração.

3.3 Dinâmica molecular no equilíbrio e aplicação do método de Green-Kubo

O método mais intuitivo para o cálculo de condutividade térmica é feito fora do equilíbrio, mantendo partes de um mesmo sistema a temperaturas diferentes para forçar um gradiente de calor, através do qual é possível obter a condutividade térmica diretamente usando a Lei de Fourier. Na dinâmica molecular, isso é feito mantendo uma parte do sistema em contato com um reservatório frio, e uma parte oposta com um reservatório quente. Para manter a temperatura dos reservatórios constante, a cada intervalo de integração é adicionada ou removida energia dos reservatórios.

O método usado neste trabalho possui uma formulação diferente, e requer que o sistema esteja em equilíbrio termodinâmico. As duas formulações, no entanto, proporcionam resultados equivalentes [33]. Para que um sistema possa ser considerado em equilíbrio na dinâmica molecular é necessário que a sua energia se mantenha constante no tempo, assim como o seu

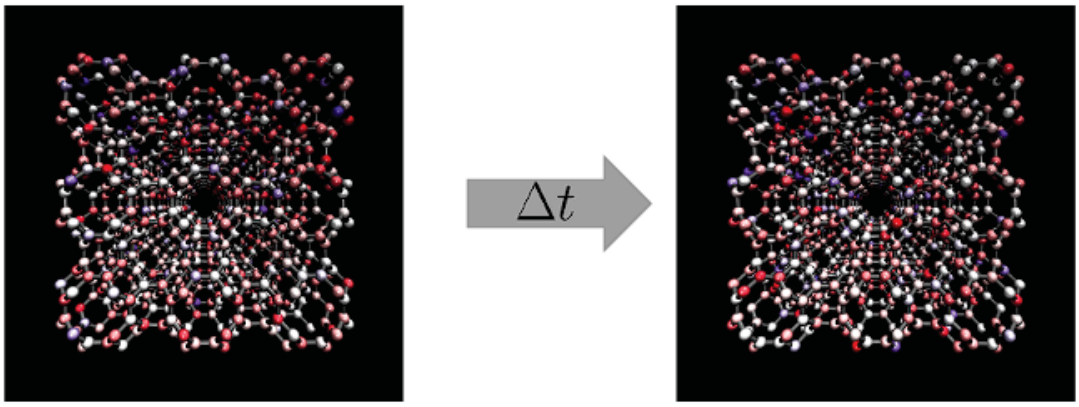

Figura 3.2: Diferentes microestados de uma das estruturas estudadas em diferentes instantes de tempo. Ambos pertencem ao mesmo macroestado NVE. Embora a energia total seja a mesma nos dois casos, a existência de regiões com diferentes energias faz com que haja correntes de calor entre partes do sistema.

volume e o número de átomos que o compõe. Por essa razão, uma simulação que respeita essas condições é definida como realizada em um ensemble NVE (microcanônico).

Uma consequência importante de um sistema em equilíbrio é que não há correntes líquidas de energia, ou seja, não há um fluxo de calor não-nulo que possa ser usado para computar a condutividade térmica usando a Lei de Fourier. Em vez disso, ocorrem flutuações na energia de regiões menores dentro do domínio de simulação, que ocorrem devido ao sistema assumir diferentes microestados ao longo do tempo. Todos esses microestados, no entanto, correspondem a um mesmo macroestado NVE, conforme ilustrado na figura 3.2. Essas diferenças de energia fazem com que surjam correntes de calor a cada intervalo de integração, e são essas correntes que serão usadas para o cálculo da condutividade térmica usando o formalismo de Green-Kubo. Por essa razão, a maior parte do processo de simulação é feita em um ensemble NVE, onde são calculadas essas correntes. Essa parte é precedida apenas por um processo realizado num ensemble NVT, que simula o contato com um reservatório térmico e visa trazer o sistema até a temperatura desejada. Essa parte inicial possui uma duração de 20 ns, enquanto que a simulação no ensemble NVE é feita ao longo de 100 ns. Ao longo de todo o processo, foi usado um intervalo de integração de 0.001 ps. Para avaliar a dependência da condutividade térmica com a temperatura, esse processo é repetido para vários valores de temperatura na faixa 100-700 K.

Durante a parte da simulação realizada no ensemble NVE, as correntes de calor $\mathbf{J}$ são computadas pelo software LAMMPS usando a expressão

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V}\left[\sum_i e_i \mathbf{v}_i + \sum_i \mathbf{P}_i \mathbf{v}_i\right] \tag{3.3}$$

onde V é o volume do sistema, e_i é a energia do átomo i (dada pela soma das suas energias cinética e potencial) e $\mathbf{v}_i$ é a sua velocidade. O termo $\mathbf{P}_i$ é o tensor de pressão do átomo i, um tensor simétrico de 6 componentes cujas componentes são dadas por

$$P_{ab} = mv_a v_b + \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N_p}\left(r_{1_a}F_{1_b} + r_{2_a}F_{2_b}\right) + \frac{1}{2}\sum_{n=1}^{N_b}\left(r_{1_a}F_{1_b} + r_{2_a}F_{2_b}\right) + \frac{1}{3}\sum_{n=1}^{N_a}\left(r_{1_a}F_{1_b} + r_{2_a}F_{2_b} + r_{3_a}F_{3_b}\right) \tag{3.4}$$

onde o primeiro termo é a contribuição da energia cinética e os termos restantes vêm das interações de 2 e 3 corpos. Aqui, o segundo termo trata de interações entre 2 átomos que não necessariamente estão ligados, mas que interagem por forças que atuam à distância. O somatório é feito sobre os N_p vizinhos do átomo i, sendo $\mathbf{r_1}$ e $\mathbf{r_2}$ as posições dos 2 átomos, e $\mathbf{F_1}$ e $\mathbf{F_2}$ as forças que os átomos sofrem em decorrência dessa interação. Usualmente, esse tipo de interação é gerada por um potencial de Lennard-Jones. O terceiro termo é a contribuição das energias de ligação das N_b ligações das quais o átomo i faz parte, e o quarto, analogamente, vem das N_a interações de ângulo que o átomo i faz. Termos relacionados à energia de interações diedrais (envolvendo quatro átomos) também são definidos, mas não foram incluídos aqui, uma vez que o potencial Tersoff utilizado neste trabalho contempla apenas interações de 2 e 3 corpos.

Com o tensor de pressão definido, torna-se possível calcular os fluxos de calor J. Finalmente, para obter a condutividade térmica usando a equação 2.14, precisamos calcular a função de autocorrelação do fluxo de calor, que aqui chamaremos de HCACF (*Heat Current Autocorrelation Function*). No contexto de dinâmica molecular, onde há um número discreto de pontos de data, a implementação numérica para o cálculo da HCACF em um instante de tempo $i\Delta t$ é feita segundo a expressão

$$\langle J_x(0)J_x(i\Delta t)\rangle = \frac{1}{\mathrm{N-i}}\sum_{\mathrm{n=0}}^{\mathrm{(N-1)-i}} J_x\left(n\Delta t\right) J_x\left(n\Delta t + i\Delta t\right) \tag{3.5}$$

onde i é um número inteiro tal que i = (0, 1, 2, ..., N-1), Δt é o intervalo de integração da simulação e N é o número de pontos de data disponível. Em uma simulação que durou 2 intervalos de integração, por exemplo, teremos 3 pontos de data (que correspondem aos instantes de tempo 0, Δt e 2Δt). Note que essa função é definida apenas para intervalos discretos de tempo, dado que ela é calculada em instantes de tempo que são múltiplos inteiros do intervalo de integração. Assim, teremos N valores possíveis para a HCACF. Uma importante consequência dessa definição é a introdução de uma incerteza no valor da HCACF para valores calculados mais ao final da simulação. Para explicar o motivo disso, considere dois valores obtidos nos instantes de tempo inicial e final. Temos

$$\langle J_x(0)J_x(0)\rangle = \frac{1}{\mathrm{N}}[J_x(0)J_x(0) + J_x(1)J_x(1) + J_x(2)J_x(2)... + J_x(N-1)J_x(N-1)]$$

e

$$\langle J_x(0)J_x((N-1)\Delta t)\rangle = J_x(0)J_x((N-1)\Delta t)$$

Note que para o cálculo da HCACF no instante inicial foram usados N pontos de data, enquanto que para o cálculo do seu valor final foi usado apenas um. Essa tendência de usar menos pontos de data para o cálculo nos instantes finais faz com que haja uma maior confiabilidade para os resultados obtidos no início. Os valores finais, portanto, podem apresentar uma quantidade significativa de ruído estatístico. Isso faz com que a integração da HCACF, necessária para o cálculo do κ, possa divergir. Por isso, é necessário estudar a evolução do sistema ao longo de um intervalo de tempo suficientemente grande, de modo que se observe uma convergência nos valores obtidos para a condutividade. Para fazer isso, serão feitos gráficos comparando os valores de condutividade térmica ao longo do tempo de simulação e então, quando a convergência for alcançada, determinaremos os valores finais da condutividade fazendo a média dos valores durante o período de convergência.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Função de autocorrelação do fluxo de calor e condutividade térmica

Na figura 4.1 é mostrada a HCACF para uma das Schwarzitas a uma temperatura de 300 K, cujo decaimento segue um padrão oscilatório.

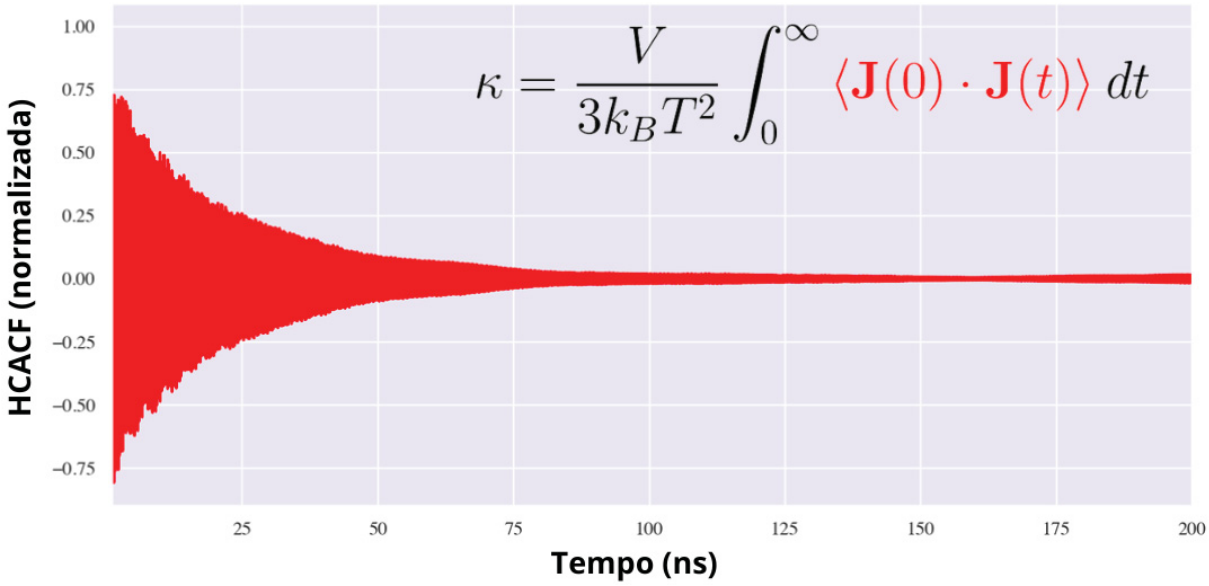

Figura 4.1: Função de autocorrelação calculada para a Schwarzita P8-0 ao longo do tempo de simulação. Diferentemente da HCACF do grafeno, aqui observa-se um decaimento oscilatório.

Para obter um valor de condutividade térmica é necessário integrar a curva da HCACF mostrada na figura 4.1. Note, contudo, que nos instantes finais os valores da HCACF voltam a aumentar. Esse comportamento, discutido na seção 3.2, é causado pelo aumento da incerteza a respeito da HCACF à medida que a simulação progride, que é consequência do número reduzido de pontos de data disponível para o cálculo da HCACF nos instantes finais. Desse modo, para obter um valor mais preciso para a condutividade, foi feita uma análise da variação no valor calculado para ela ao longo do tempo de simulação, que pode ser vista para as 4 Schwarzitas na figura 4.2.

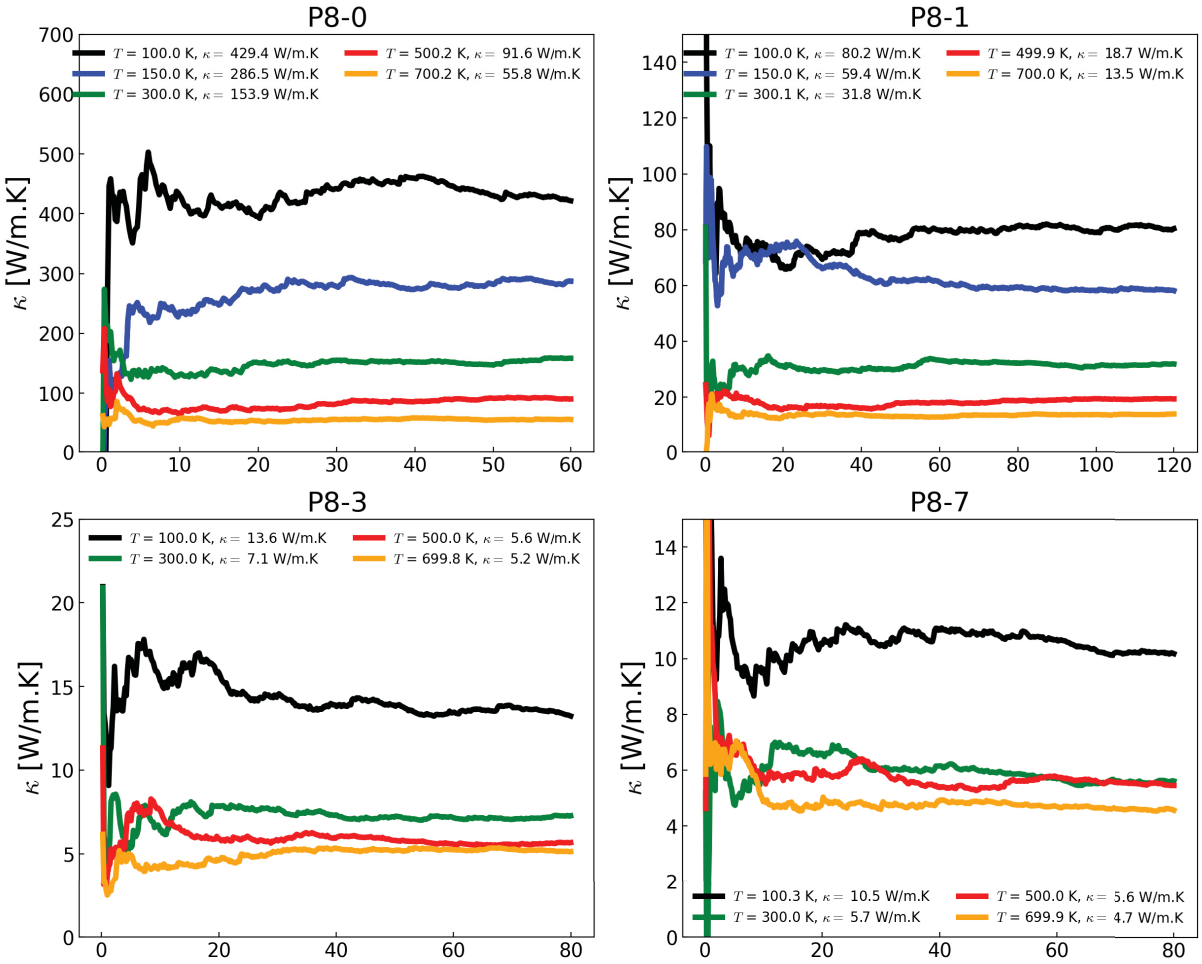

Figura 4.2: Dependência da condutividade térmica com o tempo de simulação para as 4 Schwarzitas a diferentes temperaturas. Os valores finais de condutividade foram obtidos tomando a média dos valores na metade final.

Na figura 4.2, vemos que foi atingido um valor estacionário para a condutividade após usar um tempo de integração que corresponde à metade do processo de simulação. Desse modo, dado que a condutividade não divergiu nos pontos finais (o que poderia ocorrer devido a inclusão dos termos incertos da HCACF), os valores finais de condutividade foram simplesmente obtidos tomando a média dos valores na metade final. Esses valores estão mostrados na figura 4.3.

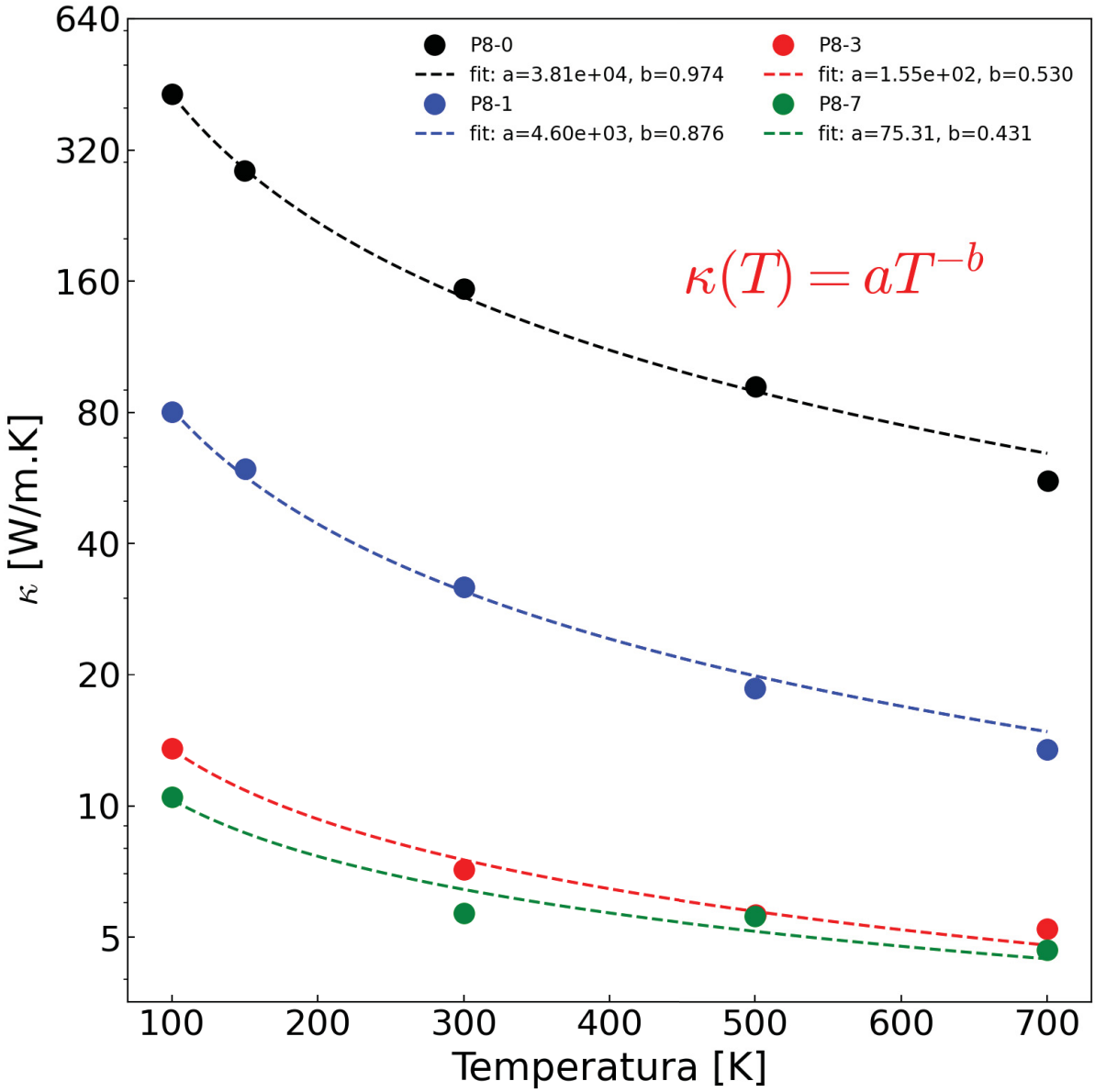

Figura 4.3: Dependência da condutividade térmica com a temperatura para as 4 Schwarzitas estudadas.

Relembre, agora, que na seção de introdução separamos as Schwarzitas em 2 grupos, que diferem pelo tipo de curvatura gaussiana predominante, com o objetivo de determinar se as propriedades térmicas, assim como as eletrônicas, são influenciadas pelo tipo de curvatura. As Schwarzitas P8-0 e P8-1, pertencentes ao grupo 1, possuem curvatura negativa acentuada, enquanto que as estruturas P8-3 e P8-7 são majoritariamente planas. Com base na figura 4.3, vemos que de fato a condutividade térmica dos 2 grupos encontra-se em diferentes ordens de grandeza. Olhando para a condutividade à temperatura ambiente, por exemplo, vemos que as estruturas do primeiro grupo apresentam valores de condutividade de 153.9 W/mK e 31.8 W/mK, enquanto que as do segundo ficam na ordem de 5 W/mK.

Por outro lado, para as Schwarzitas P8-3 e P8-7, os valores de condutividade encontrados foram inferiores por uma ordem de grandeza. Isso indica que a curvatura gaussiana negativa está associada ao aumento da condutividade. Essa é uma descoberta importante, pois sugere que

é possível manipular a topologia de estruturas para alterar suas propriedades de transporte de acordo com a necessidade.

4.2 Dispersão de fônons

A explicação por trás da diferença de condutividade encontrada pelo método de Green-Kubo é esclarecida ao comparar as curvas de dispersão das diferentes Schwarzitas. Nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6, vemos as curvas para as Schwarzitas P8-0, P8-1 e P8-3, respectivamente. Dado que as Schwarzitas possuem células unitárias com muitos átomos, e que para cada vetor de onda existe um número de frequências igual a 3 vezes o número de átomos na célula unitária, há uma grande quantidade de linhas nesses gráficos que dificulta sua leitura. Para extrair informação a respeito das propriedades dessas estruturas, chamamos atenção para a região de baixas frequências (na faixa 0 - 10 THz), que foram destacadas nas figuras.

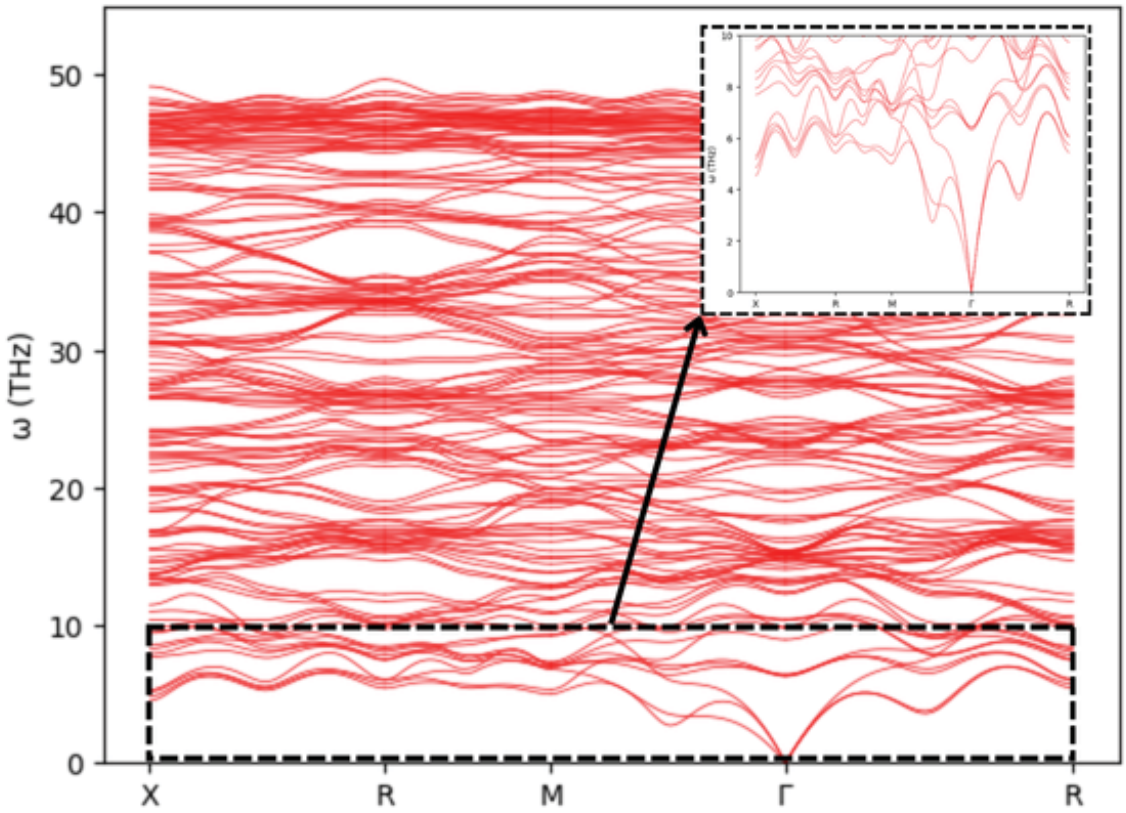

Figura 4.4: Curva de dispersão de fônons da Schwarzita P8-0, obtida usando dinâmica molecular.

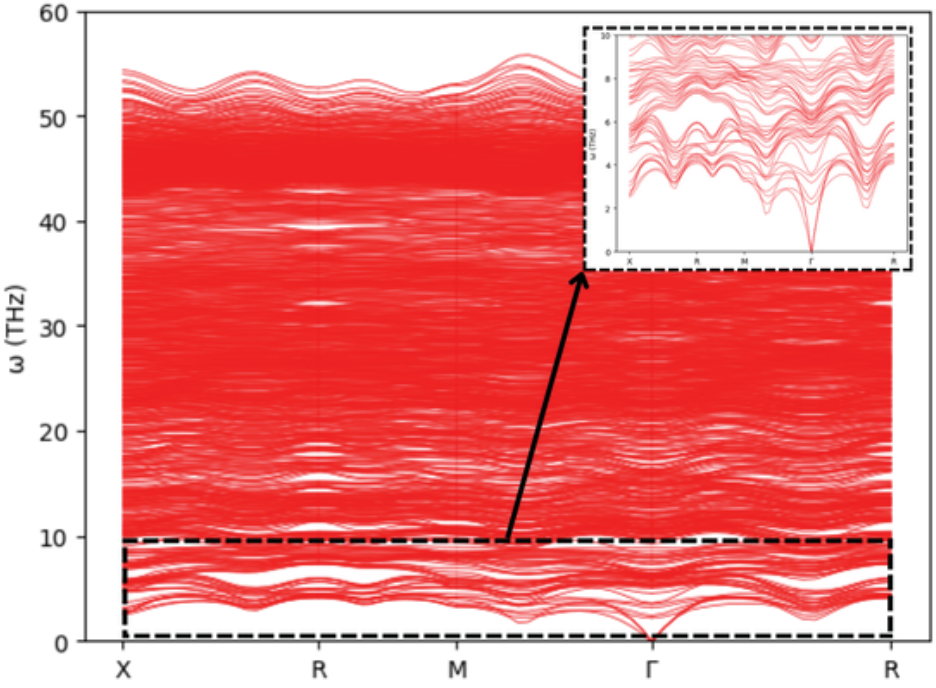

Figura 4.5: Curva de dispersão de fônons da Schwarzita P8-1, obtida usando dinâmica molecular.

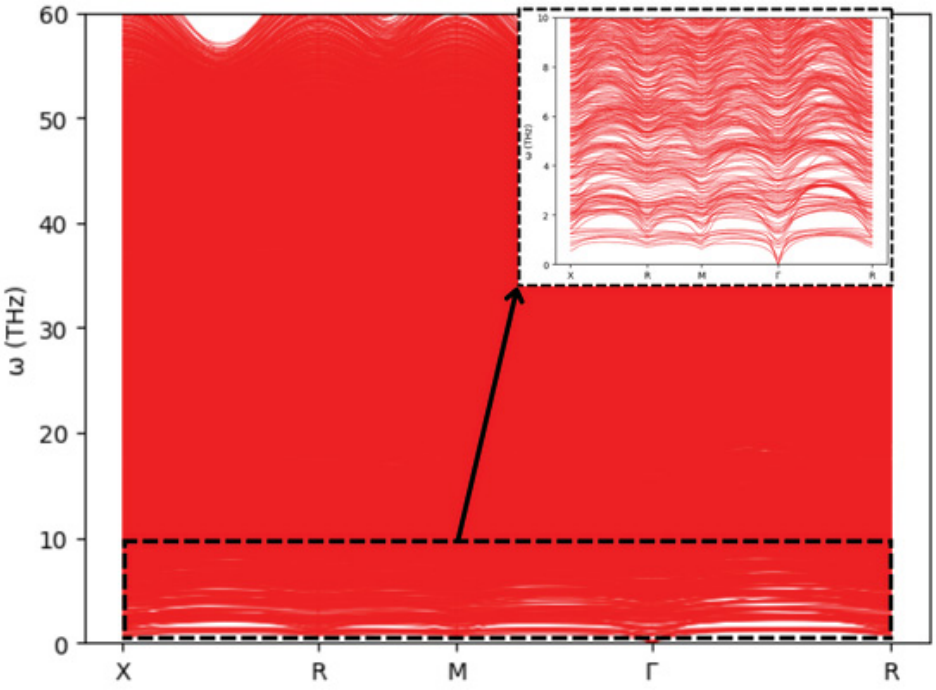

Figura 4.6: Curva de dispersão de fônons da Schwarzita P8-3, obtida usando dinâmica molecular. Note que as curvas são muito mais horizontais do que para as Schwarzitas anteriores, o que implica uma baixa velocidade de grupo de fônons e, consequentemente, uma condutividade térmica inferior.

Note, especialmente nas regiões de frequências baixas que foram destacadas, que as inclinações das curvas para as Schwarzitas P8-0 e P8-1 são muito mais acentuadas, enquanto

que as curvas para a Schwarzita P8-3 são mais horizontais. Isso indica, conforme a equação 2.11, que a velocidade de grupo de fônons nas duas primeiras estruturas é mais alta. Dado que a condutividade térmica é diretamente proporcional a esse parâmetro, isso nos mostra que o motivo por trás da condutividade superior dessas estruturas é a sua maior velocidade de propagação de fônons, que efetuam o transporte de calor. Colocando de outra forma, as ondas que descrevem a vibração cristalina se propagam de maneira muito mais rápida nas estruturas com curvatura gaussiana negativa, o que as torna excelentes condutoras de calor.

Outro fator extremamente relevante para relacionar o comportamento das vibrações em um cristal à condutividade térmica é a proporção de modos de vibração de baixa frequência, chamados de modos acústicos, para os de alta frequência, chamados de modos ópticos. Os modos ópticos possuem como característica uma velocidade de grupo muito mais baixa, o que faz com que contribuam menos que os modos acústicos para a condutividade térmica. Por esse motivo, a predominância de modos acústicos é típica de materiais com alta condutividade, como os metais.

Para avaliar a distribuição de modos de vibração nas nossas estruturas, também foram feitas, a partir das curvas de dispersão, gráficos de densidade de estado de fônons, que podem ser encontrados nas figuras 4.8, 4.9 e 4.10. Nessas figuras, é mostrado o número de vezes que cada valor de ω ocorre, o que nos permite identificar quais modos de vibração são dominantes. Dado que esses gráficos foram normalizados dividindo cada ponto pelo número total de modos, o eixo y não possui unidade, de modo que a soma de todos os pontos em cada gráfico é igual a 1.

Note que, assim como no caso das curvas de dispersão, na análise dos modos de vibração aparecem similaridades dentro dos 2 grupos de Schwarzitas. Vemos, comparando as figuras 4.8 e 4.9, que as estruturas P8-0 e P8-1 apresentam picos nas mesmas regiões (pode-se ver um número maior de modos de frequências de aproximadamente 15, 30 e 45 THz), o que indica que o mecanismo de condução de calor nas duas estruturas é similar. A concentração de mais modos ópticos explica a razão pela qual a condutividade obtida para as Schwarzitas não foi tão alta quanto a de materiais usados para controle térmico, como o alumínio e o cobre. Em materiais que são ótimos condutores de calor predominam os ramos acústicos, de baixa frequência, que possuem maior inclinação e, portanto, contribuem mais para a condutividade térmica.

Para comparação, na figura 4.7 foi incluída a densidade de estados para o cobre, que é um excelente condutor de calor. Note que, diferentemente das Schwarzitas, o cobre possui uma quantidade muito maior de modos acústicos, que têm um impacto maior na condutividade térmica por possuírem maior velocidade de grupo de fônons.

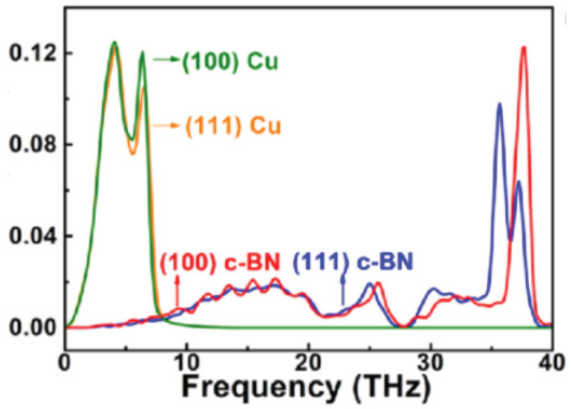

Figura 4.7: Gráfico de densidade de estados de fônons para o cobre (curvas verde e amarela), colocado para fins de comparação. Esse padrão de curva é característico de materiais com alta condutividade térmica. Figura retirada de [34].

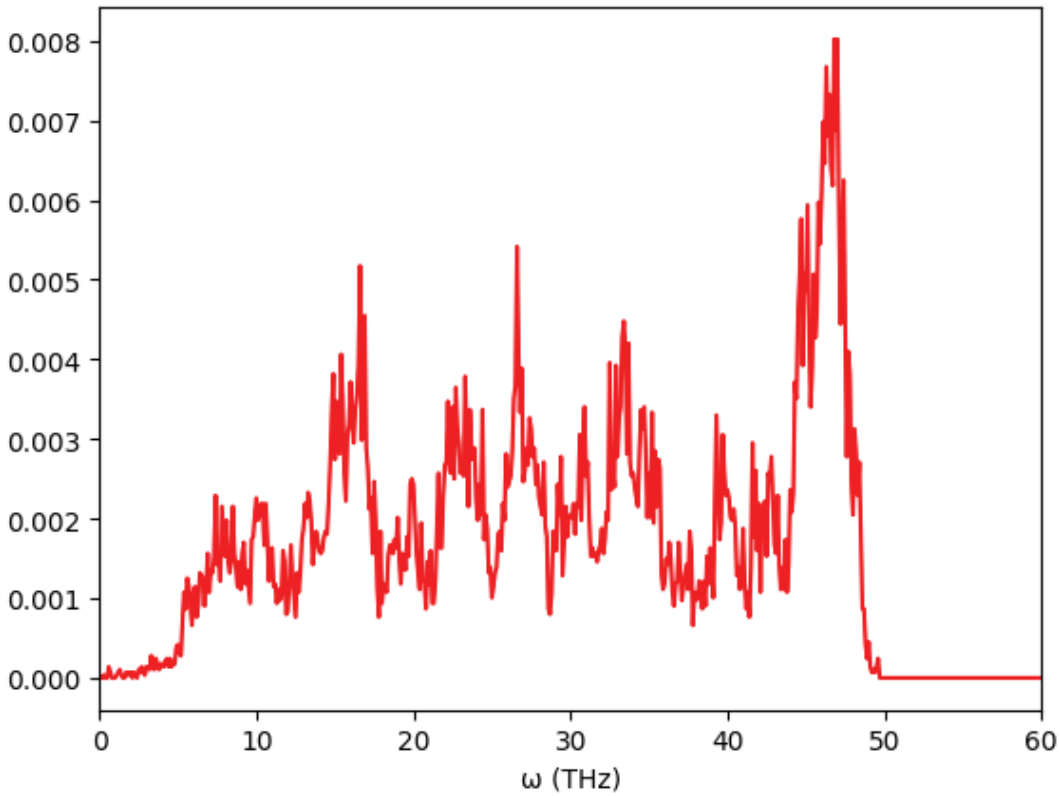

Figura 4.8: Gráfico de densidade de estados de fônons para a Schwarzita P8-0.

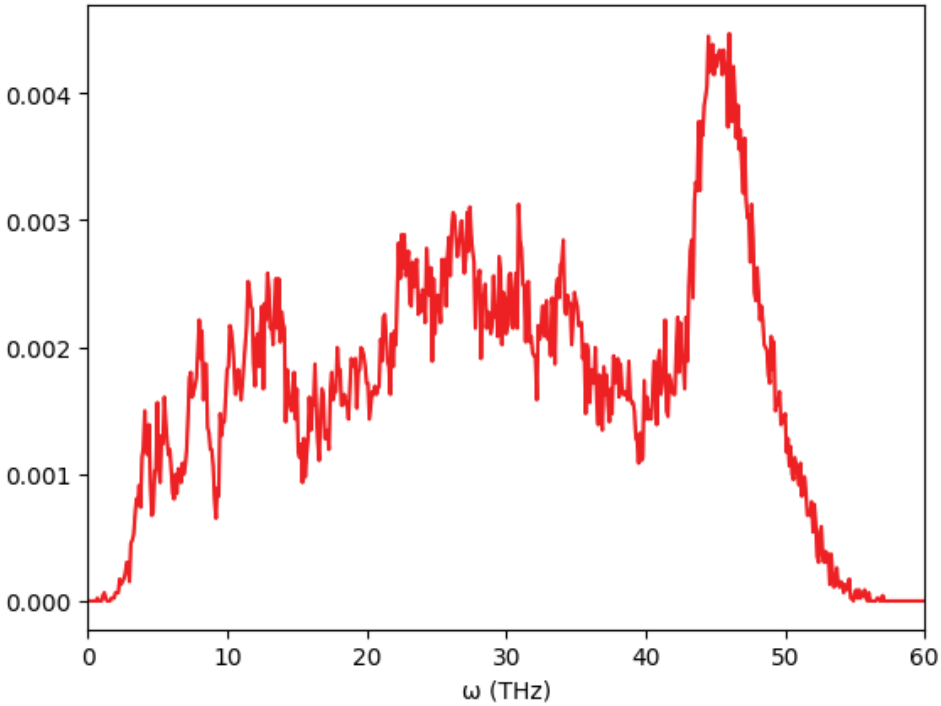

Figura 4.9: Gráfico de densidade de estados de fônons para a Schwarzita P8-1.

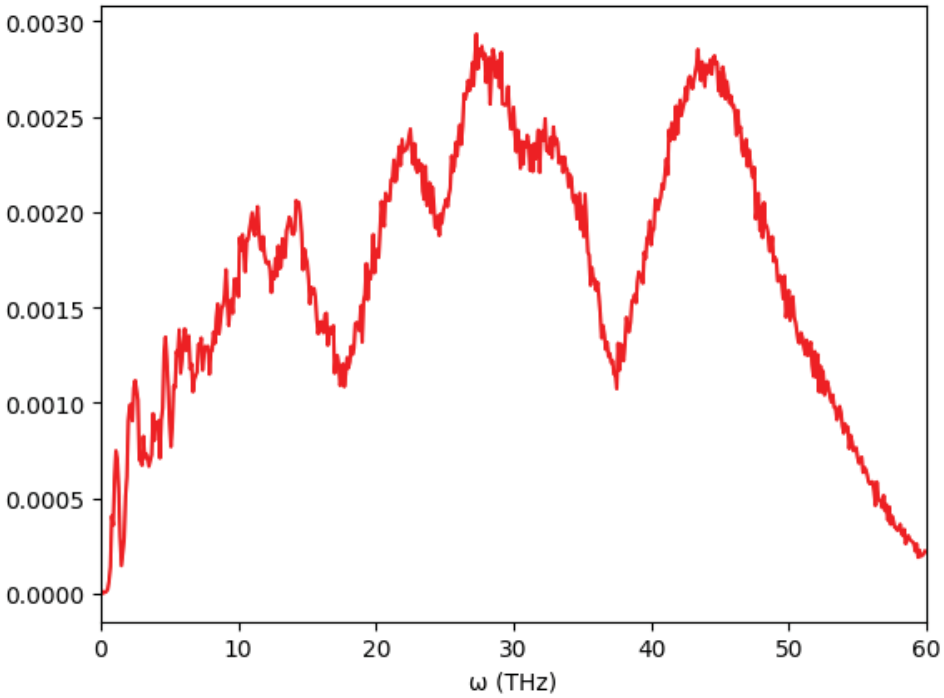

Figura 4.10: Gráfico de densidade de estados de fônons para a Schwarzita P8-3.

Capítulo 5

Conclusões

Foram calculadas através de simulações de dinâmica molecular as condutividades térmicas de 4 Schwarzitas da família P, separadas em 2 grupos de acordo com a sua curvatura gaussiana predominante. Os resultados mostraram que uma curvatura gaussiana negativa mais acentuada está relacionada à uma maior condutividade térmica. Para as Schwarzitas do primeiro grupo, cuja curvatura é predominantemente negativa, foram obtidos valores que atingiram 150 W/mK à temperatura ambiente, enquanto que para o outro grupo, em que as estruturas tem curvatura majoritariamente plana, a condutividade foi da ordem de 5 W/mK.

Ao fazer uma análise das curvas de dispersão de fônons das estruturas, foi mostrado que a maior condutividade térmica do grupo de Schwarzitas com curvatura negativa se deve à uma maior velocidade de grupo de fônons, ou seja, as ondas que transportam calor se propagam de maneira mais rápida nessas Schwarzitas. Concluiu-se, também, que a presença de mais modos de vibração de alta frequência, que contribuem pouco para a condutividade térmica devido à sua baixa velocidade de grupo, faz com que as Schwarzitas não atinjam valores de condutividade térmica tão altos quanto os dos metais.

Para as Schwarzitas de menor condutividade térmica encontramos valores que estão na ordem de grandeza de materiais termoelétricos muito utilizados, como o telureto de chumbo. Isso, aliado ao comportamento de semicondutor das Schwarzitas, sugere que essas estruturas podem encontrar aplicação como materiais termoelétricos. Para as demais Schwarzitas, no entanto, o valor de condutividade não foi baixo o suficiente para justificar sua aplicação com esse propósito, ou alta o suficiente para serem usadas para controle térmico — para comparação, a condutividade do alumínio, material muito usado para esse propósito, atinge cerca de 220 W/mK à temperatura ambiente.

Por fim, considerando a descoberta de que uma curvatura negativa mais pronunciada está associada a um aumento na condutividade, existe a possibilidade de manipular a topologia de um material para modificar suas propriedades de transporte, o que abre caminho para o desenvolvimento de materiais com aplicações específicas. Para um estudo futuro, surge então a ideia de tentar modificar as curvaturas das Schwarzitas através da introdução de mais anéis não-hexagonais para amplificar seu potencial materiais termoelétricos. Assim, planeja-se realizar simulações de dinâmica molecular implementando no sistema um gradiente de temperatura e medir a diferença de potencial induzida em resposta, para que se possa quantificar a eficiência dessas estruturas como materiais termoelétricos.

Referências Bibliográficas

[1] Alexander A Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3):902–907, 2008.

[2] Ajing Cao. Molecular dynamics simulation study on heat transport in monolayer graphene sheet with various geometries. *Journal of Applied Physics*, 111(8), 2012.

[3] F Ma, HB Zheng, YJ Sun, D Yang, KW Xu, and Paul K Chu. Strain effect on lattice vibration, heat capacity, and thermal conductivity of graphene. *Applied Physics Letters*, 101(11), 2012.

[4] Alexander A Balandin. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 10(8):569–581, 2011.

[5] Sergey V Kidalov and Fedor M Shakhov. Thermal conductivity of diamond composites. *Materials*, 2(4):2467–2495, 2009.

[6] Valentin N Popov. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43(3):61–102, 2004.

[7] MS Dresselhaus, G Dresselhaus, and PC Eklund. Fullerenes. *Journal of materials research*, 8(8):2054–2097, 1993.

[8] AL Mackay and H Terrones. Diamond from graphite. *Nature*, 352(6338):762–762, 1991.

[9] Alan L Mackay. Periodic minimal surfaces. *Nature*, 314(6012):604–606, 1985.

[10] Superfície mínima gerada por bolhas de sabão. `https://mathematicalgarden.wordpress.com/2014/09/06/soap-film-and-minimal-surface/`.

[11] José Hernández-Delgado, Zacarías Malacara-Hernández, Daniel Malacara-Doblado, Benito Vázquez-Dorrío, and Daniel Malacara-Hernández. Local curvatures and its measurements of an optical surface or a wavefront: A review. *Optical Engineering*, 61(5):050901–050901, 2022.

[12] Humberto Terrones and Mauricio Terrones. Curved nanostructured materials. *New Journal of Physics*, 5(1):126, 2003.

[13] Thomas Lenosky, Xavier Gonze, Michael Teter, and Vert Elser. Energetics of negatively curved graphitic carbon. *Nature*, 355(6358):333–335, 1992.

[14] Efrem Braun, Yongjin Lee, Seyed Mohamad Moosavi, Senja Barthel, Rocio Mercado, Igor A Baburin, Davide M Proserpio, and Berend Smit. Generating carbon schwarzites via zeolite-templating. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(35):E8116–E8124, 2018.

[15] S Gaito, Luciano Colombo, and G Benedek. A theoretical study of the smallest tetrahedral carbon schwarzites. *Europhysics Letters*, 44(4):525, 1998.

[16] Ming-Zhu Huang, WY Ching, and Thomas Lenosky. Electronic properties of negative-curvature periodic graphitic carbon surfaces. *Physical Review B*, 47(3):1593, 1993.

[17] Makoto Tagami, Yunye Liang, Hisashi Naito, Yoshiyuki Kawazoe, and Motoko Kotani. Negatively curved cubic carbon crystals with octahedral symmetry. *Carbon*, 76:266–274, 2014.

[18] I. Terasaki. Thermal conductivity and thermoelectric power of semiconductors. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, 1, 2011.

[19] Rob Phillips, David A. Drabold, Thomas Lenosky, Gary B. Adams, and Otto F. Sankey. Electronic structure of schwarzite. *Phys. Rev. B*, 46:1941–1943, Jul 1992.

[20] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271:108171, 2022.

[21] Stevo K Jaćimovski, Maša Bukurov, Jovan P Šetrajčić, and Dejan I Raković. Phonon thermal conductivity of graphene. *Superlattices and microstructures*, 88:330–337, 2015.

[22] John M Ziman. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids, page 259*. Oxford university press, 2001.

[23] JM Larkin, JE Turney, AD Massicotte, CH Amon, and AJH McGaughey. Comparison and evaluation of spectral energy methods for predicting phonon properties. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 11(1):249–256, 2014.

[24] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the physical society of Japan*, 12(6):570–586, 1957.

[25] Jerry Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical review B*, 37(12):6991, 1988.

[26] JJPRB Tersoff. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical review B*, 39(8):5566, 1989.

[27] Ji-Hang Zou, Zhen-Qiang Ye, and Bing-Yang Cao. Phonon thermal properties of graphene from molecular dynamics using different potentials. *The Journal of chemical physics*, 145(13), 2016.

[28] Zheyong Fan, Luiz Felipe C Pereira, Hui-Qiong Wang, Jin-Cheng Zheng, Davide Donadio, and Ari Harju. Force and heat current formulas for many-body potentials in molecular dynamics simulations with applications to thermal conductivity calculations. *Physical Review B*, 92(9):094301, 2015.

[29] Mohamed A Osman and Deepak Srivastava. Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 12(1):21, 2001.

[30] L Lindsay and DA Broido. Optimized tersoff and brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene. *Physical Review B*, 81(20):205441, 2010.

[31] Detalhes do cálculo do parâmetro de ordem de ligação. `https://docs.lammps.org/pair_tersoff.html`.

[32] Ling Ti Kong, Guido Bartels, Carlos Campaná, Colin Denniston, and Martin H Müser. Implementation of green's function molecular dynamics: An extension to lammps. *Computer Physics Communications*, 180(6):1004–1010, 2009.

[33] Haikuan Dong, Zheyong Fan, Libin Shi, Ari Harju, and Tapio Ala-Nissila. Equivalence of the equilibrium and the nonequilibrium molecular dynamics methods for thermal conductivity calculations: From bulk to nanowire silicon. *Physical Review B*, 97(9):094305, 2018.

[34] Naiqi Chen, Kunming Yang, Ziyang Wang, Boan Zhong, Jingjing Wang, Jian Song, Quan Li, Jiamiao Ni, Fangyuan Sun, Yue Liu, et al. Quantifying interfacial bonding using thermal boundary conductance at cubic boron nitride/copper interfaces with a large mismatch of phonon density of states. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(28):34132–34144, 2023.