

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Instituto de Física *Gleb Wataghin*

Sergio Andres Hernandez Sandoval

Propriedades Mecânicas e Térmicas de Grafinos e Grafidinos

Campinas 2016

Sergio Andres Hernandez Sandoval

Propriedades Mecânicas e Térmicas de Grafinos e Grafidinos

Dissertação apresentada ao Instituto de Física *Gleb Wataghin* da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Alexandre Fontes da Fonseca Coorientador: Douglas Soares Galvão

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO SERGIO ANDRES HERNANDEZ SANDOVAL E ORIENTADA PELO PROF. DR ALE-XANDRE FONTES DA FONSECA

> Campinas 2016

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin Maria Graciele Trevisan - CRB 8/7450

H43p	Hernández Sandoval, Sergio Andrés, 1989- Propriedades mecânicas e térmicas de grafinos e grafidinos / Sergio Andrés Hernández Sandoval. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.
	Orientador: Alexandre Fontes da Fonseca. Coorientador: Douglas Soares Galvão. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.
	1. Grafino. 2. Grafidino. 3. Expansão (Calor). 4. Dinâmica molecular. 5. Propriedades mecânicas. I. Fonseca, Alexandre Fontes da,1973 II. Galvão, Douglas Soares,1961 III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Mechanical and thermal properties of graphynes and graphdiynes Palavras-chave em inglês: Graphyne Graphdiyne Expansion (Heat) Molecular dynamics Mechanical properties Área de concentração: Física Titulação: Mestre em Física Banca examinadora: Alexandre Fontes da Fonseca [Orientador] André Rodrigues Muniz Abner de Siervo Data de defesa: 10-06-2016 Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **SERGIO ANDRES HERNANDEZ SANDOVAL - RA 153909** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10/06/2016.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca – Orientador – DFA/IFGW/UNICAMP

- Prof. Dr. André Rodrigues Muniz DEQ/UFRGS
- Prof. Dr. Abner de Siervo DFA/IFGW/UNICAMP

OBS.: Informo que as assinaturas dos respectivos professores membros da banca constam na ata de defesa já juntada no processo vida acadêmica do aluno.

CAMPINAS 2016

AGRADECIMENTOS

Um agradecimento ao Professor D.Sc. Alexandre Fontes da Fonseca, orientador desta dissertação, por sua cooperação, ajuda e paciência no momento de realizar esta dissertação. Ao IFGW e seus professores por seus ensinamentos que permitiram a conclusão deste trabalho.

Um agradecimento a agência CAPES por sua ajuda com uma bolsa de estudos durante a realização desta pesquisa. Também um agradecimento a agência FA-PESP pela utilização de máquinas de computação de alto desempenho que foram adquiridas através de seus recursos.

Uma pequena menção ao Dr. Gustavo Brunetto, por sua orientação inicial no começo da pesquisa, que me permitiu iniciar as simulações. Ao Dr. José Moreira por sua ajuda com o uso do ReaxFF. E ao Dr. Bin Wen por proporcionar me os dados necessários para fazer a figura (4.6).

RESUMO

A descoberta experimental do grafeno, atraiu a atenção dos cientistas pela demonstração da possibilidade da existência de materiais 2D, quando se pensava que isso não era possível, e pelas suas propriedades muito interessantes como, por exemplo, alta mobilidade e condutividade elétrica. No entanto, o grafeno apresenta limitações como sua energia de *qap* zero, que impede de utilizá-lo diretamente no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Na busca pelo desenvolvimento de semicondutores em escala nano, além da funcionalização do grafeno, outras estruturas bidimensionais tem sido estudadas. Desta maneira, o interesse em estruturas conhecidas como grafinos e grafidinos ressurgiu nos últimos anos, estruturas essas que são objeto de interesse do presente estudo. Essas estruturas são feitas apenas de carbono e podem ser imaginadas como estruturas similares ao grafeno onde algumas ligações carbonocarbono são trocadas por estruturas de acetileno ou diacetileno. Este trabalho, portanto, apresenta o cálculo das propriedades térmicas e mecânicas dos grafinos e grafidinos através de simulações de dinâmica molecular clássica. Além de considerar um número maior de estruturas de grafinos e grafidinos, em comparação à literatura, este é o primeiro trabalho que calcula suas propriedades térmicas por dinâmica molecular clássica. Os resultados mostram que os grafinos e grafidinos apresentam um coeficiente de expansão térmica uma ordem de grandeza maior que o do grafeno, em concordância com outros trabalhos. Além disso, os coeficientes de expansão térmica mostram uma dependência linear com a densidade da estrutura. Também calculamos as propriedades mecânicas de grafinos e grafidinos, mostrando que eles apresentam um módulo de Young menor que o do grafeno. Mostramos, também, que alguns grafinos e grafidinos possuem razão de Poisson maior que 0.5, próximo de zero, ou mesmo negativa.

Palavras-chave: Grafeno, Grafino, Grafidino, Expansão térmica, Propriedades mecânicas, Dinâmica Molecular.

ABSTRACT

The experimental discovery of graphene, attracted the attention of scientists not only because it proved the existence of 2D materials, when they thought that it was not possible, but also because of its very interesting properties such as high mobility of its charge carriers. However, graphene has limitations such as zero band gap. Looking for similar nanomaterials but without the above limitation, scientists came out with the idea of functionalization of graphene, or the development of other 1D or 2D nanomaterials. In this sense, there have been renewed interest in old structures known as *graphynes* and *graphdiynes*. These structures can be imagined as being formed by the substitution of some bonds in graphene by acetylene and diacetylene chains. This work, then, presents the study of some thermal and mechanical properties of graphynes and graphdivnes through classical molecular dynamics simulations. As far as we know, this work is the first that considered more types of graphynes and graphdiynes structures and, in addition, it is the first one that calculated the thermal properties using classical molecular dynamics. The results show that graphynes and graphdiynes have a thermal expansion coefficient one order of magnitude larger than of graphene, in good agreement with other studies. The thermal expansion coefficients show a linear dependence on the density of the structure. Also we show that graphynes and graphdiynes have smaller Young's modulus than graphene. The Poisson's ratio of some graphyne and graphdiyne structures were shown to be larger than 0.5, close to zero, or negative.

Key-words: Graphene, Graphyne, Graphdiyne, Thermal expansion, Mechanical properties, Molecular Dycamics.

Lista de Figuras

1.1.	Estrutura do grafeno
1.2.	Estruturas do acetileno e diacetileno 14
2.1.	Estrutura de GY1
2.2.	Estrutura de GY2 18
2.3.	Estrutura de GY3 19
2.4.	Estrutura de GY4 20
2.5.	Estrutura de GY5 20
2.6.	Estrutura de GY6
2.7.	Estrutura de GY7
2.8.	Estrutura de GDY1
2.9.	Estrutura de GDY2
2.10.	Estrutura de GDY3
2.11.	Estrutura de GDY4
2.12.	Estrutura de GDY5
2.13.	Estrutura de GDY6
2.14.	Estrutura de GDY7
2.15.	Síntese de GY1
2.16.	Modos de vibração
2.17.	Vibração com ligações fixas
2.18.	RUMs
2.19.	Efeito de Poisson
3.1.	Tamanho inicial das estruturas
4.1.	Comparação dos termostatos Langevine e Nosé-Hoover
4.2.	Comparação dos barostatos Berendsen e Nosé-Hoover
4.3.	Variação do comprimento do grafeno
4.4.	Variação de Pdamp
4.5.	Regressões do grafeno

4.6.	CET do grafeno	46
4.7.	Fitting do cálculo do tensor de stiffness no grafeno	47
5.1.	Resultado de GY1 a 600 Å	49
5.2.	CET em função da temperatura em GDY1 $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	50
5.3.	CET dos GYs	50
5.4.	Resultado de GDY1 a 600 Å	51
5.5.	CET em função da temperatura em GDY1 $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	52
5.6.	CET dos GDYs	52
5.7.	CET em função da densidade dos grafinos $\hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \$	53
5.8.	Fitting de dados para o cálculo do tensor de $stiffness$ para o GY1	54
6.1.	Estruturas tipo favo	58
A.1.	Resultados em GY1	68
A.2.	Resultados em GDY1	69

Lista de Tabelas

5.1.	Constantes elásticas dos GYs	54
5.2.	Constantes elásticas dos GDYs	55
A.1.	Fitting dos GYs	70
A.2.	$Fitting \text{ dos GDYs} \dots \dots$	70
A.3.	Distâncias interatômicas	72

Conteúdo

1.	Intr	odução	13
2.	Qua	dro teórico	16
	2.1.	Estruturas	16
		2.1.1. Grafinos	16
		2.1.2. Grafidinos	21
	2.2.	Síntese de GYs e GDYs	26
	2.3.	Aplicações de GYs e GDYs	27
	2.4.	Coeficiente de expansão térmica (CET)	27
	2.5.	Propriedades mecânicas	31
3.	Met	odologia	33
	3.1.	Dinâmica molecular	33
		3.1.1. Validade da dinâmica molecular clássica	34
	3.2.	Potencial interatômico	34
		3.2.1. AIREBO	35
	3.3.	Controle de temperatura	36
	3.4.	Controle de pressão	37
	3.5.	Condições de contorno periódicas	37
	3.6.	Integração numérica	38
	3.7.	LAMMPS	38
	3.8.	Protocolos de simulação	39
		3.8.1. CET	39
		3.8.2. Propriedades mecânicas	40
4.	Test	es preliminares	42
	4.1.	Termostato e Barostato	42
	4.2.	Influência dos parâmetros Tdamp e Pdamp	44
	4.3.	Cálculo do CET do grafeno	45

	4.4.	Propriedades mecânicas do grafeno	47
5.	Res	ultados para GYs e GDYs	48
	5.1.	CET em GYs e GDYs	48
		5.1.1. GYs	48
		5.1.2. GDYs	51
		5.1.3. Dependência do CET com a densidade	52
	5.2.	Propriedades mecânicas dos GYs e GDYs	53
6	Disc	russão e Conclusões	56
0.	Disc		00
о. А.	Dist		67
о.	A.1.	Equações do AIREBO	67 67
о. А.	A.1. A.2.	Equações do AIREBO	67 67 68
о. А.	A.1. A.2.	Equações do AIREBO Simulações para o CET A.2.1. GY1	67 67 68 68
о. А.	A.1. A.2.	Equações do AIREBO Simulações para o CET A.2.1. GY1 A.2.2. GDY1	67 67 68 68 68 69
о. А.	A.1. A.2. A.3.	Equações do AIREBO Simulações para o CET A.2.1. GY1 A.2.2. GDY1 Coeficientes do <i>fitting</i> de dados	 67 67 68 68 69 70
а.	A.1. A.2. A.3. A.4.	Equações do AIREBO	 67 67 68 68 69 70 70

Capítulo 1 Introdução

Historicamente, o desenvolvimento da sociedade está fortemente vinculado a sua capacidade de fabricar os materiais necessários para suprir suas necessidades. No último século, em particular, o estudo de novos materiais foi indispensável para o avanço tecnológico. Nos dias atuais, a limitação de espaço urbano e dos recursos naturais, a questão do consumo de energia, e a importância disso para um crescimento sustentável das nações, motivou a busca pelo desenvolvimento de dispositivos cada vez menores, para que seu funcionamento seja mais rápido, econômico e eficiente [1]. Nas últimas décadas, físicos, químicos e engenheiros encontraram no desenvolvimento de materiais baseados em carbono, e em particular com a descoberta de nanotubos de carbono [2], uma solução para essas necessidades, abrindo uma nova perspectiva para a área de ciência dos materiais.

Um dos materiais baseados em carbono mais conhecidos atualmente, é o grafeno [3]. O grafeno é um alótropo do carbono, com átomos dispostos em um padrão hexagonal similar ao grafite, com a diferença de ter a espessura de um único átomo. Em outras palavras, é uma rede hexagonal bidimensional de átomos de carbono [1]. Como o grafeno combina leveza com propriedades mecânicas e eletrônicas muito interessantes, ele é um dos materiais mais promissores no desenvolvimento de nanodispositivos [4]. Entretanto, o grafeno tem algumas limitações como, por exemplo, ser um semicondutor (ou semimetal) com *gap* nulo [5], o que é uma propriedade não desejada no desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos.

De modo a superar esse tipo de dificuldade, uma possível solução é modificar um pouco a estrutura do grafeno, funcionalizando-o, isto é, permitindo ligações químicas com outros átomos como oxigênio [6,7] ou hidrogênio [8], ou trocando suas ligações, formando outros tipos de estruturas bidimensionais. Baughman *et al.* [9], propuseram a existência de novas estruturas bidimensionais de carbono, cujas propriedades



Figura 1.1: Representação da estrutura de grafeno.

previstas teoricamente são muito parecidas com as do grafeno, mas algumas com gap não nulo. As novas estruturas podem ser obtidas trocando algumas ou todas as ligações carbono-carbono do grafeno pelo acetileno ($-C \equiv C-$) ou diacetileno ($-C \equiv C-$). As estruturas formadas por grupos acetileno foram chamadas grafinos (GYs), enquanto que as estruturas formadas por grupos diacetileno foram chamadas grafidinos (GDYs).



Figura 1.2: Estrutura do acetileno (acima) e diacetileno (abaixo). As esferas de cor cinza escuro representam átomos de carbono, enquanto que em cinza claro hidrogênios.

Neste trabalho, se abordará o estudo de algumas propriedades físicas de estru-

turas de GYs e GDYs. Em vista da importância em conhecer novos materiais para o avanço da ciência, e do fato de que tanto GYs e GDYs tem propriedades similares às do grafeno, estes materiais podem substitui-lo em aplicações onde ele apresenta limitações. É importante, porém, caracterizar o material por meio de algum modelo que permita prever suas propriedades, para avaliar a necessidade de se investir na sua síntese.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do que se conhece das estruturas de GY e GDY. Na seção 2.1 falaremos da geometria dessas estruturas, *i.e.*, como elas podem ser obtidas a partir da estrutura do grafeno, e sobre algumas propriedades já estudadas na literatura. Na seção 2.2, descreveremos de forma básica, algumas propostas para sintetizá-las. Na seção 2.4, descrevemos as propriedades que serão calculadas neste trabalho: expansão térmica, módulo de Young e razão de Poisson.

No capítulo 3, serão explicadas as ferramentas utilizadas para simular as estruturas, o que inclui o método de dinâmica molecular, o potencial e os protocolos da simulação. No capítulo 4, os testes feitos para verificar a confiabilidade dos resultados são apresentados. No capítulo 5, apresentamos os resultados e a análise correspondente das simulações de GYs e GDYs. Por último, no capítulo 6, discutiremos algumas conclusões deste estudo.

Capítulo 2

Quadro teórico

2.1. Estruturas

Para "construir" GYs e GDYs, é preciso trocar pelo menos um terço das ligações carbono-carbono de uma estrutura de grafeno por grupos acetileno ou diacetileno (sem os átomos de hidrogênio). Dependendo do número de ligações carbono-carbono substituídas, e da maneira como elas são feitas, é possível obter diferentes estruturas de GYs ou GDYs com diferentes geometrias.

É comum referir-se às orientações do grafeno como "zigzag" e "armchair" de acordo com a orientação das ligações com dado eixo da rede [10]. Na figura 1.1, observando o padr.ão da borda ao longo da direção vertical (eixo "y"), vemos o padrão zigzag, enquanto que observando a borda ao longo da direção horizontal (eixo "x"), os átomos de carbono formam o padrão que lembra uma espécie de sela, que caracteriza 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.

2.1.1. Grafinos

Em seu artigo original, Baughman *et al.* [9], identificaram 7 tipos de grafinos que serão objetos de estudo neste trabalho. Para diferenciar os tipos de GYs, os autores [9], originalmente utilizaram uma nomenclatura onde definiram o número de átomos de carbono em diferentes anéis da estrutura (3 anéis distintos). Neste trabalho, porém, utilizaremos a nomenclatura utilizada por Ivanovskii [11], que numera os GYs de 1 a 7 de modo mais simples, isto é, de GY1 até GY7.



Figura 2.1: (a) Obtenção de GY1. Em cor azul as ligações que podem ser trocadas por grupos acetilenos para obter a estrutura de GY1. (b) Estrutura de GY1. O eixo "x" caracteriza o padrão *armchair*.

GY1

O grafeno pode ser visto como uma estrutura cheia de anéis aromáticos. A estrutura GY1 pode ser obtida trocando algumas ligações entre estes anéis no grafeno (por exemplo, as ligações químicas identificadas na cor azul na figura 2.1a) por grupos acetilenos. O GY1 foi chamado de 6,6,6-grafino por Baughman *et al.* [9], ou simplesmente grafino (figura 2.1). Outros autores o chamam γ -grafino [12]. Segundo Baughman *et al.* [9], o GY1 possui estabilidade térmica, embora tenha energia de formação maior que a do grafite e do diamante. As propriedades eletrônicas de GY1 foram investigadas por Narita *et al.* [13] usando DFT (*Density functional theory*) e aproximação de densidade local (LDA). Eles obtiveram uma energia de gap de 0.52 eV, menor que os 1.2 eV previstos por Baughman *et al.* [9]. Coluci *et al.* [12], por cálculos de DFT obtiveram um valor de 0.42 eV para energia de gap dessa estrutura.

GY2

A estrutura do GY2 se obtém trocando algumas ligações de anéis de benzeno ao longo da direção *armchair* e, também, alguns pares de ligações ao longo da direção *zigzag*, como mostra a figura 2.2a, ligações marcadas na cor azul. O GY2 é, também, conhecido como 6,6,12-grafino [9] (figura 2.2). Ni *et al.* [14], mediante cálculos *ab*



Figura 2.2: (a) Obtenção de GY2. Em cor azul as ligações que podem ser trocadas por grupos acetilenos para obter a estrutura de GY2. (b) Estrutura de GY2. O eixo "x" caracteriza o padrão *armchair*.

initio, mostraram que nanofitas de GY2 podem apresentar propriedades metálicas ou semicondutoras, dependendo da forma como as fitas são cortadas e passivadas. No caso das estruturas semicondutoras, a energia de gap foi estimada entre 0.059 eV e 0.346 eV dependendo da forma da borda. Wang *et al.* [15], também por cálculos da estrutura eletrônica com DFT, encontraram um valor de gap de 43 meV.

GY3

A estrutura do GY3 também se obtém de maneira parecida com a forma de se obter a estrutura do GY2 onde, em lugar de substituir duas ligações ao longo da direção *zigzag*, são substituídas 3 ligações carbono-carbono (figura 2.3a, ligações em cor azul). Esta estrutura também é conhecida como 6,6,14-grafino [9](figura 2.3). Dentre os cálculos feitos por Ge *et al.* [16], temos que a energia de *gap* é 0.37 eV. Esta estrutura ainda permanece pouco estudada na literatura.

$\mathbf{GY4}$

A partir daqui, a estrutura final de GY não contém mais anéis de benzeno. A estrutura do GY4 pode ser obtida de maneira complementar à forma de se obter a GY1. Isto é, em lugar de trocar as ligações entre os anéis de benzeno, como explicado em GY1 (página 17), todas as ligações de cada anel de benzeno são trocadas por grupos acetilênicos, deixando intactas as ligações entre os anéis, ou aquelas que foram



Figura 2.3: (a) Obtenção de GY3. Em cor azul as ligações que podem ser trocadas por grupos acetilenos para obter a estrutura de GY3. (b) Estrutura de GY3. O eixo "x" caracteriza o padrão *armchair*.

trocadas na formação da estrutura do GY1 (figura 2.1a, cor azul). Esta estrutura também é conhecida como 12,12,12-grafino [9] ou β -grafino [12]. Trabalhos baseados em DFT mostraram que GY4 é um semicondutor de *gap* zero. [12,17].

$\mathbf{GY5}$

A estrutura do GY5 pode ser obtida trocando-se todas as ligações ao longo da direção *zigzag* do grafeno (figura 2.5a, cor azul) por grupos acetilênicos. Ela foi chamada, originalmente por Baughman *et al.* 14,14,14-grafino [9]. Esta estrutura tem sido muito pouco estudada na literatura. Há apenas um trabalho teórico de Ge *et al.* [16], que mostra que GY5 tem boa condutividade elétrica. Sua energia de *gap*, por cálculos de DFT foi estimada em 0 eV [18].

GY6

A estrutura do GY6 pode ser obtida trocando todas as ligações do grafeno, exceto aquelas que ligam os anéis de benzeno ao longo da direção horizontal (*armchair*) conforme a figura 2.6. Ela é conhecida como 14,14,18-grafino [9] e também foi pouco estudada na literatura.

GY7

Conhecida como 18,18,18-grafino [9], α -grafino [17] ou supergrafeno [11], a estrutura do GY7 (figura 2.7) é obtida trocando-se todas as ligações do grafeno por



Figura 2.4: (a) Obtenção de GY4. Em cor azul as ligações que podem ser trocadas por grupos acetilenos para obter a estrutura de GY4. (b) Estrutura de GY4. O eixo "x" caracteriza o padrão *armchair*.



Figura 2.5: (a) Obtenção de GY5. Em cor azul as ligações que podem ser trocadas por grupos acetilenos para obter a estrutura de GY5. (b) Estrutura de GY5. O eixo "x" caracteriza o padrão *armchair*.



Figura 2.6: (a) Obtenção de GY6. Em cor azul as ligações que podem ser trocadas por grupos acetilenos para obter a estrutura de GY6. (b) Estrutura de GY6. O eixo "x" caracteriza o padrão *armchair*.

grupos acetileno (daí o termo supergrafeno). Esta estrutura é uma das mais estudadas na literatura. Li *et al.* [19] mostraram que membranas de GY7 são promissoras em aplicações como dessalinização de água devido a sua porosidade. Além disso, nanotubos deste material apresentam aumento da energia de *gap* com o diâmetro [12].

2.1.2. Grafidinos

O primeiro GDY foi proposto por Haley *et al.* [20] Da mesma forma como feito com os GYs, podemos desenhar muitos GDYs. [11] Em lugar de trocar as ligações do grafeno por acetileno, como foi mostrado na seção anterior, trocamos por diacetileno (figura 1.2) nos mesmo padrões para obter o respectivo grafidino. Por exemplo, para obter GDY1 (utilizando a mesma notação dos GYs) trocamos exatamente as mesmas ligações em cor azul da figura 2.1a, por diacetileno, obtendo-se GDY1 (em lugar de GY1). De maneira equivalente para os grafidinos GDY2, GDY3, GDY4, GDY5, GDY6 e GDY7. As figuras 2.8-2.14 mostram diretamente as estruturas dos grafidinos.



Figura 2.7: Representação da estrutura GY7



Figura 2.8: Representação da estrutura GDY1.



Figura 2.9: Representação da estrutura GDY2.



Figura 2.10: Representação da estrutura GDY3.



Figura 2.11: Representação da estrutura GDY4.



Figura 2.12: Representação da estrutura GDY5.



Figura 2.13: Representação da estrutura GDY6.



Figura 2.14: Representação da estrutura GDY7.

Definidas as geometrias das estruturas que serão objeto de estudo, nas seções seguintes descrevemos a propriedades de interesse que serão calculadas, o método e protocolos para seus cálculos, não sem antes falar sobre suas possibilidades de síntese.

2.2. Síntese de GYs e GDYs

Uma questão importante é sobre a síntese de GYs e GDYs, porque diferente do grafeno, que pode ser obtido a partir do grafite [3], os GYs e GDYs são estruturas díspares da forma natural do carbono, o que torna sua síntese mais complicada. No entanto, há algumas estratégias que tem sido apresentadas para abordar o importante tema de sintetizar essas estruturas. [11]

Os primeiros trabalhos nesse sentido foram propostos por Diederich [21] e Haley [22]. Haley [22] propôs estratégias baseadas na molécula de dehydrobenzo-12anuleno (DBA), (figura 2.15b). A ideia é aproveitar diferentes compostos orgânicos como subunidades da estrutura em questão, para sintetizar os GYs. Para a síntese de GY1, pode ver-se que essa estrutura contém um padrão similar ao da molécula de DBA (figura 2.15b).



Figura 2.15: (a) Estrutura de GY1. (b) Mólecula de dehydrobenzo-12-anuleno.

Para obter outros GYs e GDYs existem outros tipos de subunidades que podem ser acopladas (veja-se [11, 23]) na síntese. Embora existem bases teóricas para a síntese de GYs e GDYs, até onde se sabe, apenas um GDY foi sintetizado [24] em substratos de cobre, via reações de acoplamento usando hexaetinilbenzeno ($C_{18}H_6$).

2.3. Aplicações de GYs e GDYs

Na última década, uma série de possíveis aplicações de GYs e GDYs como substitutos do grafeno tem sido sugeridas [11]. Os resultados teóricos para suas propriedades mecânicas e eletrônicas têm aumentado o interesse nesses materiais. [25] O gap de GYs e GDYs hidrogenados, por exemplo, são ajustáveis alterando-se a cobertura de hidrogênio no material. [18,26] Isso os tornam sérios cadidatos em aplicações que requerem nano-semicondutores. [27]

Srinivasu *et. al.* [28], por cálculos *ab initio*, mostraram que GYs e GDYs podem armazenar uma grande concentração de lítio, o que faz com que estes materiais possam ser utilizados para fabricação de ânodos em baterias de lítio.

Há alguns trabalhos [29,30] que mostram a eficácia de GYs e GDYs como membranas de separação para purificação do hidrogênio em fenômenos de gaseificação, que produzem gás de síntese¹ (Syngas), que contém moléculas indesejáveis como CH_4 e CO. Cranford *et. al.* [30], por simulações atomísticas de dinâmica molecular clássica, calcularam o fluxo de massa de moléculas de H₂, através de um GDY que foi utilizado como barreira de moléculas de CO e CH_4 , demostrando que GDYs podem ser utilizados como membranas de separação de hidrogênio do gás de síntese, como em um purificador.

Du *et. al.* [31] conseguiram adicionar GDYs em células solares, mostrando maior eficiência (56%) do que as células sem GDYs. Este efeito pode ser explicado pela alta capacidade de transporte de carga dos GDYs.

2.4. Coeficiente de expansão térmica (CET)

A caracterização teórica das propriedades de GYs e GDYs é importante para determinar a importância de se investir na sua síntese. Assim, é possível descartar a utilização de alguns desses materiais se, por exemplo, sua elasticidade for considerada inadequada em determinada aplicação, etc.

Neste trabalho, determinamos uma propriedade física importante de GYs e GDYs que é a dilatação térmica. A dilatação térmica é a variação do comprimento ou volume de um corpo, quando há uma variação da temperatura. O coeficiente que relaciona a variação do comprimento de um corpo com a variação da temperatura é chamado *coeficiente de expansão térmica* (CET), α . Em sólidos, α não depende da pressão e é definido da seguinte forma:

 $^{^1{\}rm G}$ ás de síntese é uma mistura combustível de gases, produzida a partir da combustão incompleta de combustíveis sólidos.

$$\alpha_L(T) = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}, \qquad (2.1)$$

onde L é o comprimento e T a temperatura do corpo. α_L é dito ser o CET linear do corpo. O CET volumétrico é definido da mesma forma bastando trocar L por V. Neste trabalho, porém, como só estudaremos estruturas bidimensionais, o CET linear é mais apropriado e, de agora em diante, utilizaremos apenas a abreviação CET para o CET linear dos sistemas estudados aqui.

O CET poder ser positivo ou negativo correspondendo a um aumento ou diminuição das dimensões do corpo com o aumento da temperatura. De modo geral, quando há um aumento da temperatura, a energia da estrutura aumenta, levando a uma variação na distância média entre os átomos. [32]. A maioria dos materiais tem um CET positivo, isto é, a distância média entre os átomos do material aumenta com o aumento da temperatura. [33] O CET negativo tem várias causas como, por exemplo, transições de fase [34], efeitos magnéticos [35], modos vibracionais [36] e modos de unidade rígida (*Rigid Unit Modes*) ou RUMs [37]. Mostraremos que as estruturas de GYs e GDYs estudadas aqui possuem CET negativo cuja origem pode decorrer de fatores vibracionais como nos dois últimos exemplos acima. [38] Para entender esta afirmação, primeiro vamos definir o parâmetro de Grüneisen [38]:

$$\gamma = V \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V. \tag{2.2}$$

Da definição do CET, α , pode-se mostrar que [33]:

$$\alpha = \gamma \left(\frac{C_V K_T}{V}\right) \,, \tag{2.3}$$

onde K_T é o módulo volumétrico isotérmico (bulk modulus) e C_V é a capacidade térmica específica (specific thermal capacity). Como em (2.3) o termo entre parênteses é sempre positivo, então vemos que o sinal do parâmetro de Grüneisen determina a sinal do CET do material. O parâmetro de Grüneisen pode ser descrito em termos da teoria dos fônons, onde as partículas na rede oscilam ao redor de um ponto de equilíbrio no interior do cristal. Quando a força restauradora sobre a partícula não é linear com o deslocamento, as frequências w_j mudam com o volume V, o que permite definir o chamado parâmetro de Grüneisen para um modo de vibração individual como:

$$\gamma_j = -\frac{d(\ln w_j)}{d(\ln V)} \,. \tag{2.4}$$



Figura 2.16: Modos de vibração. a) modos longitudinais. b) modos transversais. c) modos arbitrários. \rightarrow , força instantânea; \Rightarrow , força média. Figura adaptada das Figs. 3, 4 e 5 da Ref. [38].

Como se pode ver na figura (2.16), sobre a rede, podem existir 3 tipos de vibrações, longitudinais, transversais e uma combinação destas, onde as vibrações longitudinais são as que ocorrem ao longo da direção da ligação entre as partículas, e as transversais são as que ocorrem perpendicularmente à ligação (dentre os modos transversais, existe um subtipo conhecido como RUM, a ser discutidom mais adiante). As vibrações longitudinais são as que causam a expansão térmica positiva, e as transversais (fora do plano) a expansão negativa. As vibrações formadas por uma combinação de vibrações longitudinais e transversais, podem resultar em expansão positiva ou negativa, no entanto, em geral, elas contribuem muito menos que as duas primeiras, pelo que são ignoradas.

A figura (2.16a) representa as vibrações longitudinais. Devido à assimetria nas forças que as partículas sentem quando elas se afastam e se aproximam, quando sujeitas a vibrações térmicas, uma força de repulsão média aparece entre elas, aumentando a sua distância média e enfraquecendo a ligação. Isso reduz a constante de força entre as duas partículas, o que faz com que a frequência diminua. Como $\gamma = -d \ln w/d(\ln V)$, a derivada é negativa e γ é positivo. Concluímos que este tipo de vibração causa um efeito positivo na expansão. A figura (2.16b) representa as vibrações transversais. Conforme se vê na figura, quando a partícula B está nos pontos mais distanciados de A, a força resultante em B aponta para A, de modo que, em média, no movimento transversal, uma força média atrativa ao longo da direção que liga as partículas é sentida por elas o que torna a força de restituição maior, aumentando por sua vez, a frequência (como na corda de um violino). Assim, a derivada de ln w com relação ao volume é positiva e γ é negativo. A figura (2.16c) representa vibrações que são uma combinação das vibrações anteriores, mas cujos efeitos na expansão térmica podem ser ignorados porque em média, o efeito total vai ser zero.

A expansão térmica, portanto, de um material dependerá da competição entre os modos de vibração longitudinais e transversais que são excitados. Ela será negativa se mais modos transversais forem excitados em determinada temperatura.

No caso do grafeno, por ser um material 2D, os átomos tem muita liberdade de vibrar transversalmente ao plano. No caso do grafite, as várias camadas de grafeno, limitam um pouco as vibrações transversais fora do plano, reduzindo o efeito negativo na sua expansão térmica planar.

Finalmente, existe outro tipo de vibração que pode contribuir de modo significativo para a expansão térmica. Existem estruturas onde as ligações são tão fortes que impelem alguns átomos a vibrar em conjunto, de modo que as distâncias das ligações variam pouco. Como mostra um exemplo dado pela figura (2.17), um modo de vibração envolvendo as partículas pode ser tal que elas giram juntas sobre um eixo, sem distorcer muito os comprimentos, dando origem aos chamados RUMs (*rigid unit mode*). A figura (2.18) mostra como este tipo de vibrações contribui negativamente para a expansão térmica de um sólido.



Figura 2.17: Vibração com ligações fixas.



Figura 2.18: Representação dos RUMs. Figura adaptada da Fig. 8 da Ref. [38].

No caso dos GYs e GYDs, que são estruturas bidimensionais, esperamos que apresentem CET negativo assim como o grafeno por causa dos modos vibracionais transversais ao plano das mesmas. Mas, como recentemente foi demostrada a existência de certos RUMs de vibração em alguns GYs [39], podemos esperar que a expansão térmica dos GYs seja ainda mais negativa do que a do grafeno, por causa desta contribuição adicional, aos modos de vibração ortogonais fora do plano.

2.5. Propriedades mecânicas

É possível, também, utilizando métodos de simulação por dinâmica molecular, estudar algumas propriedades mecânicas dos GYs e GDYs. Neste caso calcularemos o módulo de Young e o coeficiente de Poisson, que são dois parâmetros muito importantes na caracterização das propriedades mecânicas de um material. O módulo de Young é uma constante que caracteriza o comportamento elástico, dependendo da direção onde a força é aplicada:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A}{\Delta L/L}, \qquad (2.5)$$

sendo σ a tensão e ε a deformação. A razão de Poisson é um coeficiente que mede a razão entre a deformação transversal de um corpo, e a deformação longitudinal produzida por uma força. Na maioria dos materiais, quando um dos eixos é esticado, por exemplo, o eixo ortogonal é contraído. A figura (2.19) descreve esta situação.



Figura 2.19: Efeito de Poisson.

Matematicamente, a razão de Poisson é definida como:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y}.$$
(2.6)

A energia elástica do sistema está relacionada com as deformações, desprezandose efeitos de cisalhamento, por [40]:

$$U(\varepsilon) = \frac{1}{2}C_{11}\varepsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2}C_{22}\varepsilon_{yy}^2 + C_{12}\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}, \qquad (2.7)$$

onde U é a energia por unidade de área do sistema, a deformação $\varepsilon_L = \Delta L/L$ (com L sendo o comprimento ao longo do eixo x ou y) e C_{ij} são componentes do tensor de stiffness. Com C_{11} , C_{12} e C_{22} é possível calcular o módulo de Young e o coeficiente de Poisson, já que:

$$E_x = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{22}} , \qquad E_y = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}} ,$$

$$\nu_{xy} = \frac{C_{12}}{C_{22}} , \qquad \nu_{yx} = \frac{C_{12}}{C_{11}} , \qquad (2.8)$$

onde E_i representa o modulo de Young ao longo da direção $i \in \nu_{ij}$ o coeficiente de Poisson com relação aos eixos $i \in j$, isto é, a razão entre a deformação ao longo da direção j quando se aplica a força na direção i. Os índices 1 e 2 dos componentes do tensor de *stiffness* representam as direções x e y, respectivamente. Para uma demonstração das equações (2.8) veja-se o apêndice (A.4).

Capítulo 3 Metodologia

Neste capítulo, vamos descrever a metodologia utilizada para calcular o CET, e as constantes elásticas das estruturas de GYs e GDYs. Primeiro, será explicado o método de dinâmica molecular clássica, onde abordaremos o potencial, termostatos, barostatos, método de integração, etc. Depois, explicaremos os protocolos de simulação e os algoritmos e pacotes computacionais utilizados na obtenção dos resultados para as propriedades estudadas.

3.1. Dinâmica molecular

A dinâmica molecular (DM) é um método de modelagem computacional que consiste da resolução numérica das equações de movimento de Newton [41]. O custo computacional é muito menor que o da resolução das equações da mecânica quântica [42]. Basicamente, o método consiste de calcular as forças de interação entre as N partículas do sistema e integrar as equações de movimento para calcular as trajetórias das partículas:

$$\ddot{\vec{r}}_{i} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\vec{F}_{i,j}}{m_{i}} \,. \tag{3.1}$$

Depois de obter a trajetória das partículas, resolvendo as equações diferenciais, utilizamos os dados de energia e das trajetórias para obter as propriedades do sistema [42]. Este método de resolução é determinista porque resolve as equações da dinâmica do sistema a partir de condições iniciais.

3.1.1. Validade da dinâmica molecular clássica

Como o nosso sistema é atomístico, é preciso verificar se a utilização de um método clássico é razoável para descrever seu comportamento, isto é, se é possível desprezar qualquer efeito quântico que possa sofrer o sistema. Uma forma de se fazer isso é comparar o comprimento de onda de De Broglie de um átomo do sistema, com as distâncias interatômicas da sua estrutura:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \tag{3.2}$$

As distâncias interatômicas, segundo alguns trabalhos para GYs e GDYs, são de, pelo menos 1, 2Å. [11] Como as energias típicas de interação entre os átomos do sistema é da ordem de poucos eVs, podemos mostrar que $\lambda \approx 0.08$ Å $\ll 1.2$ Å.¹

3.2. Potencial interatômico

Como vimos, o método de DM consiste de calcular a trajetória dos átomos do sistema, resolvendo as equações de movimento dos mesmos. Para isso, precisamos obter uma expressão que melhor se aproxime das forças de interação entre os átomos. Isso é feito através da escolha de um *potencial interatômico clássico*, dado pela função $V(\vec{r})$, e que seja adequado para o tipo de sistema a ser estudado, cujas forças podem ser obtidas através da equação [43]:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V(\vec{r}). \tag{3.3}$$

A escolha do potencial é uma tarefa que deve ser feita com cuidado porque além de representar as interações do sistema de estudo, o potencial precisa ser válido para o tipo de problema a ser estudado. A maioria dos potenciais são desenvolvidos para modelar adequadamente os processos físicos [44], no entanto, em alguns casos, é importante também simular as reações químicas. Para este trabalho, foi escolhido um potencial reativo, que consegue modelar processos físicos e químicos, incluindo a formação, a quebra, e a recombinação das ligações químicas. Embora neste trabalho não vamos estudar a quebra e formação de ligações químicas, foi escolhido um potencial reativo muito preciso e muito utilizado no estudo das propriedades de nanoestruturas de carbono; chamado AIREBO. [44–50]

A diferença entre um potencial reativo e não-reativo é que, no primeiro, a conectividade é determinada pelo cálculo da chamada ordem de ligação que, por sua vez,

¹Valor obtido com E = 1 eV e a massa do átomo de carbono.

é calculada a partir das distâncias interatômicas, que são atualizadas em cada passo da simulação. [51] No segundo caso, a conectividade é determinada previamente e não se altera ao longo da simulação.

3.2.1. AIREBO

O AIREBO, é um potencial baseado na segunda geração do potencial REBO (*Reactive Empirical Bond Order*). Originalmente desenvolvido para simular a deposição química do diamante [52]; o potencial REBO foi estendido para simular propriedades energéticas, elásticas e vibracionais de hidrocarbonetos em fase condensada [44]. Seu funcional é dado pela fórmula:

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^{R}(r_{ij}) + b_{ij}V_{ij}^{A}(r_{ij}), \qquad (3.4)$$

onde $V_{ij}^R(r_{ij})$ é o termo de repulsão devido às forças interatômicas, $V_{ij}^A(r_{ij})$ é o termo de atração devido aos elétrons de valência e b_{ij} é um parâmetro chamado ordem da ligação, que determina a intensidade de uma ligação química entre um par de átomos. O somatório nos índices $i \in j$ é efetuado de modo que apenas os primeiros vizinhos sejam levados em conta no cálculo de energia de ligação dos átomos.

No entanto, o potencial REBO é um potencial bom para modelar as interações intramoleculares, mas incapaz de simular interações intermoleculares. Em particular, a ausência de dispersão e de repulsão de átomos não ligados, tornam o potencial inadequado para qualquer sistema com interações intermoleculares significativas, como no caso de sistemas formados por películas finas de hidrocarbonetos [44].

O potencial AIREBO (*Adaptive Intermolecular REBO potential*) acrescenta, ao potencial REBO, termos que modelam a repulsão e dispersão intermolecular, adicionando um potencial de Lennard-Jones (LJ),

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] , \qquad (3.5)$$

e termos de torção que dependem dos ângulos diédricos entre os átomos do sistema. O potencial AIREBO, portanto, é dado pela expressão:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1,\neq i}^{N} \left[E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k\neq i,j} \sum_{l\neq i,j,k} E_{kijl}^{tors} \right], \qquad (3.6)$$

onde E_{ij}^{REBO} é dado pela equação (3.4), E_{ij}^{LJ} pela equação (3.5) e E_{kijl}^{tors} é dado pela equação (A.4).

3.3. Controle de temperatura

Um aspecto importante na dinâmica molecular, é o controle do ensemble estatístico (NVE, NVT, NPT, etc) ou seja o controle das variáveis termodinâmicas como a pressão, volume, energia, temperatura, número de partículas, etc. [41] Neste trabalho, para estudar a expansão térmica, precisamos controlar a temperatura em algum valor desejado. O mecanismo em dinâmica molecular que faz isso é chamado termostato. [42] O termostato é um método determinista que mantêm a temperatura ao redor de um valor médio previamente escolhido.

Para ver como o termostato faz isso, primeiro temos que ver como a DM calcula a temperatura. Isto se dá pelo teorema de equipartição [41]:

$$\langle K \rangle = \frac{N_f}{2} k_B T \,, \tag{3.7}$$

onde $\langle K \rangle$ é a energia cinética média, N_f é o número de termos quadráticos da velocidade no hamiltoniano, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta. Então, controlar a temperatura é controlar a velocidade média das partículas. Existem muitas propostas para fazer isso como a do termostato de Nosé-Hoover [41] que adiciona ao hamiltoniano do sistema graus de liberdade de modo que a energia cinética média seja constante. Outra proposta, devido a Andersen [53], consiste de selecionar algumas partículas aleatoriamente, trocar suas velocidades de modo que as velocidades sigam a distribuição de Maxwell-Botzmann correspondente à temperatura desejada. O termostato de Andersen tenta simular um banho térmico, onde as partículas selecionadas aleatoriamente, são partículas que interagem com o banho térmico. [41]

Existem outros termostatos, com dinâmicas diferentes. Mas cada uma delas apresenta bons ou maus resultados, dependendo do sistema de estudo. [41] Para este trabalho foi utilizado o termostato de Langevin, que consiste em utilizar a equação de movimento de Langevin do movimento Browniano, em lugar de simplesmente utilizar a equação de Newton [54]:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V(\vec{r}) - \gamma m\dot{\vec{r}}(t) + \vec{R}(t), \qquad (3.8)$$

onde γ é uma constante de amortecimento, e $\vec{R}(t)$ é uma força aleatória que atua como um "solvente" a uma temperatura T, que interage com as partículas aleatoriamente, sendo $|\vec{R}(t)|$ proporcional a $\sqrt{K_B T m \gamma / \Delta t}$, onde T é a temperatura desejada. Com a equação de Langevin, se tenta simular um banho térmico que mantêm a temperatura em um valor médio em torno de T. [42]
No capítulo 4, mostramos alguns testes com o grafeno onde comparamos alguns resultados obtidos com o termostato Nosé-Hoover e Langevin. Neste trabalho o termostato de Langevin forneceu melhores resultados.

3.4. Controle de pressão

De forma equivalente ao termostato, o barostato é o mecanismo que simula o controle da pressão do sistema. [41] Neste trabalho foi utilizado o barostato Berendsen, que reescala o volume do sistema por um fator μ , até obter a pressão desejada [55]:

$$\mu = \left[1 - \frac{\beta \Delta t}{\tau} (P_0 - P)\right]^{1/3}, \qquad (3.9)$$

onde β é a compressibilidade isotérmica, que não é necessário conhecer com precisão, porque pode ser absorbido pelo fator de amortecimento τ . P_0 e P são a pressão desejada e instantânea, respectivamente. No capítulo 4, comparamos este barostato com o barostato Nosé-Hoover. Observamos que o barostato de Berendsen forneceu resultados melhores que o Nosé-Hoover.

3.5. Condições de contorno periódicas

Estruturas reais, mesmo em escala nanoscópica, são sistemas formados por muitas partículas. Embora os métodos de dinâmica molecular permitem simular estruturas formadas por milhares ou milhões de átomos, ainda assim esses sistemas são menores que os reais. No caso de sistemas macroscópicos, em função da baixa razão entre o número de átomos de superfície e os do seu volume interno, os efeitos de superfície são desprezíveis e o comportamento do sistema pode ser considerado como do material que o forma. [42] Quanto maior o número de átomos do sistema, mais custosa é a simulação em termos de máquinas e tempo e, por essa razão, uma maneira de estudar sistemas grandes por dinâmica molecular é fazer uso das chamadas condições de contorno periódicas. Isso permite eliminar os efeitos de superfície, fazendo com que as extremidades do sistema enxerguem, como vizinhos, os átomos da extremidade oposta simulando, desta maneira, uma situação de continuidade ao longo das dimensões relevantes da estrutura.

Uma simulação com condições periódicas, contém N átomos confinados em um volume V que é chamado célula primária. A condição de contorno periódica é equivalente à termos a célula primária rodeada por réplicas de si mesma. O tamanho da célula primaria será chamada de "caixa", que pode ser cúbica, isto é, geometricamente formada por um paralelepípedo caracterizado pelos 3 eixos (x, y, z), ou possuir outras simetrias.

3.6. Integração numérica

De posse do potencial que permite calcular as interações entre as partículas e dos algoritmos que mantém a temperatura e pressão no valor desejado, o passo seguinte da dinâmica molecular é a integração numérica das equações de movimento. O algoritmo utilizado neste trabalho foi o de Verlet. [41] Ele é um dos que mais são utilizados na literatura em função do reduzido erro numérico que advém do método. [56] Este algoritmo pode ser deduzido a partir da expansão em série de Taylor da equação de movimento:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4), \qquad (3.10)$$

onde para eliminar a dependência na velocidade, rescrevemos a equação (3.10) trocando Δt por $-\Delta t$:

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4).$$
(3.11)

Somando (3.10) e (3.11):

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4), \qquad (3.12)$$

onde vemos que a ordem de erro é proporcional a Δt^4 .

3.7. LAMMPS

Para desenvolver a dinâmica molecular neste trabalho, em lugar de ter que implementar os diversos algoritmos de potenciais, termostatos, barostatos, integração de Verlet, etc, utilizamos o software LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) desenvolvido e mantido pelos laboratórios Sandia nos Estados Unidos. [57] Este pacote de software já tem implementado os diversos algoritmos necessários para desenvolver simulações de dinâmica molecular, incluindo diversos potenciais, sendo um programa gratuito, produzido e atualizado por especialistas na área. [58] Desta maneira, é possível realizar as simulações somente utilizando este software. O LAMMPS está implementado em C++, e é capaz de realizar as simulações em paralelo, o que permite fazer as simulações mais rapidamente se dispusermos de computadores com várias CPU's.

3.8. Protocolos de simulação

3.8.1. CET

Já vimos toda a teoria básica e algoritmos necessários para a realização de uma simulação. Nesta seção, vamos explicar como foram feitas as simulações para calcular os coeficientes de expansão térmica de grafinos e grafidinos.

O primeiro passo é gerar a "amostra", isto é, criar um arquivo com as posições dos átomos da estrutura de estudo. Foi feito um *script* em C++ que gera as posições iniciais das partículas de acordo com o padrão característico das estruturas de GY ou GDY. Por exemplo, para a estrutura GY1, foram utilizadas como distâncias iniciais entre as partículas, os valores dados por [13], que foram obtidos por cálculos baseados em teoria de DFT. [59]



Figura 3.1: Distâncias interatômicas, em Angstroms, utilizadas para gerar as estruturas. Acima grafinos, abaixo grafidinos. A tabela (A.3) mostra as distâncias interatômicas das estruturas, após uma relaxação estrutural.

O *script* baseado nas distâncias da figura (3.1), gera as posições iniciais das partículas formando a geometria desejada, neste caso, o GY1. O *script* é capaz de gerar estruturas de diferentes tamanhos iniciais.

As simulações foram feitas com condições de contorno periódicas nas dimensões planares, x e y (a periodicidade no eixo z foi escolhida a ser suficientemente grande para não haver interações ao longo desse eixo com as partículas imagem obtidas com as condições periódicas). O passo seguinte é deixar evoluir o sistema com o potencial escolhido, isto é, o AIREBO. Isto é feito para diferentes temperaturas. O intervalo de temperaturas escolhido foi: 50K, 100K, 150K, 200K, 250K, 300K, 400K, 450K, 500K, 600K, 700K, 800K, 900K e 1000K. Em todas as simulações, a pressão foi escolhida ser nula. Cada simulação é feita por um total de $4 \cdot 10^6$ passos de tempo, para cada temperatura, de modo que haja tempo suficiente para o sistema equilibrar-se. Os $4 \cdot 10^6$ passos foram divididos da seguinte maneira: $1 \cdot 10^5$ passos para o sistema alcançar a temperatura desejada (por exemplo, de 50K até 100K), e $3.9 \cdot 10^6$ passos com o sistema a temperatura constante (por exemplo 100K). Os passos de tempo utilizados na integração numérica de Verlet foi 0,5 fs, o que dá um total de 2 ns de simulação por temperatura.

Quando a simulação termina, temos uma série de dados da temperatura e comprimento da caixa para calcular o valor médio do comprimento para cada temperatura. Em seguida, fazemos um gráfico de L vs T, sendo L o comprimento (no eixo x ou y), e fazemos um *fitting* dos dados para obter L(T), Finalmente, usando a equação (2.1), podemos calcular o coeficiente de expansão térmica do sistema.

Como o valor do CET depende do tamanho da estrutura, para cada estrutura, nós repetimos as simulações, com diferentes tamanhos iniciais para verificar para que tamanho o CET do sistema converge.

3.8.2. Propriedades mecânicas

O método utilizado para calcular as propriedades mecânicas é similar ao que foi descrito por Zhang *et. al.* [40]. Basicamente, para obtermos os coeficientes elásticos da estrutura, o método consiste de variar o seu comprimento ao longo de um ou de dois eixos, de modo a obter-se os valores da energia do sistema em função do respectivo *strain*, até um valor máximo < 1%. Apenas *strains* devido à tensão serão considerados aqui. Em cada estado de deformação imposta, fazemos uma minimização da energia para obter o estado de equilibrio da estrutura, via o método baseado no algoritmo Polak-Ribiere do gradiente conjugado [60], contido no programa LAMMPS. Como visto em 2.5, precisamos das componentes do tensor de *stiffness* para calcular as constantes elásticas, e com os valores da energia de cada deformação, é possível calcular as propriedades mecânicas, lembrando que (2.7):

$$U(\varepsilon) = \frac{1}{2}C_{11}\varepsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2}C_{22}\varepsilon_{yy}^2 + C_{12}\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}.$$

Para calcular C_{11} (C_{22}), fazemos as deformações uniaxialmente, como descrito

em 2.5, onde fazemos ε_{yy} (ε_{xx}) igual zero. Assim, a equação (2.7) fica, no caso de C_{11} :

$$U(\varepsilon) = \frac{1}{2}C_{11}\varepsilon_{xx}^2.$$
(3.13)

No gráfico de U vs ε , fazemos um *fitting* da forma:

$$ax^2 + bx + c, \qquad (3.14)$$

com $x = \varepsilon_{xx}$. Comparando (3.13) com (3.14) vemos que:

$$C_{11} = 2a$$
. (3.15)

Para calcular C_{22} , basta repetir os passos acima fazendo $\varepsilon_{xx} = 0$ e calculando a energia U vs ε_{yy} . Para calcular C_{12} fazemos a simulação biaxialmente, isto é, de modo que $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon$. Assim de (2.7):

$$U(\varepsilon) = \left(\frac{1}{2}C_{11} + \frac{1}{2}C_{22} + C_{12}\right)\varepsilon^2 = M\varepsilon^2, \qquad (3.16)$$

e pelo respectivo *fitting* de dados (M = a) vemos que:

$$C_{12} = M - \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22}). \qquad (3.17)$$

Depois de fazer as 3 simulações, obtemos C_{11} , C_{22} e C_{12} , e por meio da equação (2.8) podemos obter tanto os módulos de Young como os coeficientes de Poisson.

Capítulo 4

Testes preliminares

Neste capítulo, vamos mostrar alguns resultados desse estudo, primeiro para com o grafeno, para testar o método descrito no capítulo 3. Os testes foram feitos em grafeno porque ele é uma estrutura muito estudada na literatura [3], além do que os grafinos e grafidinos são estruturas semelhantes ao grafeno. Diferentes parâmetros de simulação foram testados. Como comentado no capítulo 3 e descrito adiante, obtivemos bons resultados utilizando o termostato Langevin e o barostato Berendsen.

4.1. Termostato e Barostato

Os primeiros testes foram feitos com uma estrutura de grafeno de aproximadamente 100 Å de comprimento nas duas direções. Foram realizadas duas simulações da dinâmica como descrito na seção 3.8, uma utilizando o termostato e barostato Nosé-Hoover, e outra utilizando o termostato Langevin e o barostato Berendsen, com parámetros de Pdamp=10 e Tdamp=1 (ver seção 4.2). Dos dados da simulação, podemos obter alguns valores instantâneos para a temperatura, energia potencial, pressão, além dos comprimentos da caixa (tamanho da célula primária nas condições de contorno periódicas). Primeiro, observamos o comportamento da temperatura, onde não encontramos nenhuma diferença significativa entre os termostatos. Isto é, pelo menos os dois termostatos mantiveram a temperatura perto do valor desejado, e suas flutuações foram praticamente iguais. A figura (4.1) mostra a comparação entre os termostatos para uma temperatura de 1000K.



Figura 4.1: Comparação entre os valores instantâneos da temperatura do sistema para cada tipo de termostato utilizado.

A pressão em cada simulação foi escolhida nula, então o barostato tem que manter a pressão em torno de zero. A seguinte figura mostra a comparação entre os valores de pressão instantâneos calculados com cada barostato, onde vemos que embora os dois mantiveram a pressão média em torno de zero, a oscilação de pressão com o barostato Nosé-Hoover é muito maior.



Figura 4.2: Comparação entre os valores instantâneos da pressão do sistema para cada tipo de barostato utilizado. Embora as médias sejam iguais, as oscilações em Berendsen são muito menores.

Além de saber que o termostato de Nosé-Hoover pode não fornecer os valores

corretos de distribuição de velocidades das partículas do sistema no caso de sólidos, [61] e como a combinação Berendsen/Langevin apresenta um comportamento mais suave, todas as simulações em grafinos e grafidinos foram feitas com os barostato e termostato de Berendsen e Langevin, respectivamente. Agora, dos dados obtidos do comprimento da caixa, podemos calcular o CET do grafeno. A figura (4.3) mostra a variação do comprimento com a temperatura.



Figura 4.3: Variação do comprimento do grafeno na direção *zigzag*. Dados para a simulação com Berendsen/Langevin e Nosé-Hoover. As barras de erro foram calculadas a partir da variança dos dados.

4.2. Influência dos parâmetros Tdamp e Pdamp

É necessario determinar os parâmetros adequados para realizar as simulações com o termostato de Langevin e barostato de Berendsen. Para o termostato, precisamos determinar um parâmetro de relaxamento da simulação chamado Tdamp, que determina o quão rápido a temperatura será relaxada, e tem unidades de tempo. Por exemplo, um valor de Tdamp de 10, significa que o algoritmo do termostato irá relaxar a estrutura em, aproximadamente 10 vezes o valor da unidade de tempo de simulação. Utilizamos um valor de Tdamp igual a 1, o que significa que a temperatura será relaxada em um período de tempo de 1 ps (a unidade de tempo usada para as simulações com AIREBO é de ps).

No caso do barostato, também é necessário definir o valor do parâmetro de

relaxamento da pressão, chamado Pdamp, que também é dado em unidades de tempo. No caso da pressão temos que descobrir qual o valor mais adequado de Pdamp para manter a pressão em zero. Assim testamos 3 valores de Pdamp: 10, 100 e 1000. A seguinte figura mostra a variação da pressão de uma amostra de grafeno para uma temperatura de 300K.



Figura 4.4: Variação da pressão para três valores de Pdamp confome a legenda, para o grafeno a 300K.

Vemos que embora a média da pressão para os diferentes Pdamp seja 0, no caso de Pdamp=10, as oscilações apresentam a menor amplitude. Assim, decidimos utilizar Pdamp=10 para todas as simulações de grafinos e grafidinos. Os resultados da figura (4.3) foram obtidos utilizando-se este valor de Pdamp.

4.3. Cálculo do CET do grafeno

Pode-se ajustar um polinômio de ordem 3 com os dados da figura (4.3). Do fitting dos dados da figura (4.5) obtemos a função L(T), e a partir desta podemos calcular os CET através da equação (2.1). A figura (4.6) mostra o resultado do CET do grafeno comparado com outros resultados teóricos e experimentais. [62–66].



Figura 4.5: Resultado do *fitting* de dados.



Figura 4.6: Coeficientes de expansão térmica obtidos para o grafeno. As linha vermelha representa o resultado deste trabalho. Comparamos os nossos resultados com os que foram obtidos através de cálculos DFT (*Density functional theory*), *Ab initio* (primeiros princípios), NGF (*Nonequilibrium Green funtion*) e alguns resultados experimentais. [62–66]

Da figura (4.6), vemos que o CET do grafeno é negativo no intervalo aproximado de 0K-800K, a partir do qual se torna positivo. Ao ser comparado com os outros resultados, vemos que embora a magnitude do CET do grafeno seja diferente, nossos valores estão dentro da ordem de grandeza dos valores obtidos através de outros métodos.

4.4. Propriedades mecânicas do grafeno

Fazendo o procedimento explicado em 3.8.2, obtivemos U vs ε nas simulações axiais e biaxial, para obter as componentes do tensor de *stiffness*. A figura (4.7) mostra o resultado do grafeno.



Figura 4.7: Fitting de dados para cáculo do tensor de stiffness para o grafeno.

Dos respectivos *fitting* de dados, e por meio das equações (2.8) e (3.17) calculamos as constantes elásticas:

$$E_x = 300.28 \ N/m$$
 , $\nu_{xy} = 0.29$. (4.1)

Comparando com valores teóricos em DFT da literatura [67]:

$$E_x^{lit} = 342 \ N/m \qquad , \qquad \nu_{xy}^{lit} = 0.17 \,.$$
 (4.2)

Comparando estes últimos com o nosso resultado, vemos que eles são bem razoáveis, com uma diferença percentual do 11% para o módulo de Young. No caso do coeficiente de Poisson, a diferença é mais significativa com uma diferença percentual de 40%. Essa diferença pode decorrer do fato que os cálculos não serem quânticos, e de diferenças dos protocolos utilizados.

Capítulo 5

Resultados para GYs e GDYs

Neste capítulo, vamos mostrar os resultados obtidos para grafinos e grafidinos com o metodologia apresetada no capítulo 3. Depois, faremos uma comparação entre os resultados de GYs e GDYs. Finalmente, mostramos o comportamento do CET com relação à densidade atômica de cada estrutura.

5.1. CET em GYs e GDYs

5.1.1. GYs

Nesta seção, vamos mostrar os resultados das simulações para os grafinos. Foram geradas várias amostras de acordo com as figuras (2.1), (2.2), (2.3), (2.4), (2.5), (2.6) e (2.7). As simulações foram desenvolvidas tal como descrito na seção 3.8, e para diferentes tamanhos iniciais da estrutura (100 Å, 200 Å, 300 Å, 400 Å, 500 Å e 600 Å, aproximadamente). Uma primeira observação foi que, ao contrário do grafeno, todos os grafinos mostraram comportamentos lineares na variação do comprimento de equilíbrio com a temperatura no intervalo 0K-1000K. Como exemplo, apresentamos os resultados para a maior estrutura de GY1 (figura (5.1)). Para os outros tamanhos veja o apêndice A.2, onde o comportamento é similar.



Figura 5.1: Comprimento de equilíbrio nas direções armchair e zigzag da estrutura de GY1 de comprimento inicial de, aproximadamente, 600 Å.

Em função da dependência linear aparente do comprimento de equilíbrio da estrutura com a temperatura, aplicou-se regressão linear a os dados de L vs T tal que:

$$L(T) = AT + B. (5.1)$$

Com a equação (2.1), podemos obter o CET dos GYs em função da temperatura. A figura (5.2) mostra o resultado para o GY1, e para os outros GYs obtivemos curvas análogas, exceto pelo valor da magnitude do CET. Como o comportamento foi linear, não será necessário observar o CET em todo o intervalo de temperatura porque é possível mostrar que ele será aproximadamente proporcional a T^1 , então vamos nos concentrar com o CET em temperatura ambiente (300K). A figura (5.3) mostra o CET obtido para todas as estruturas em 300K para os diferentes tamanhos simulados.

¹É possível mostrar-se que $\alpha_L(T) \approx A/B - (A/B)^2 T$, pois, conforme se pode ver nas tabelas do apêndice A.3, $A/B \sim 10^{-2} \ll 1$. Portanto, o CET será aproximadamente linear.



Figura 5.2: CET de GY1 em função da temperatura.

Uma primeira observação é que, em todos os GYs, o CET tem uma ordem de grandeza de $10^{-5}[K^{-1}]$, enquanto que para o grafeno, como pode ser visto na figura (4.6), o CET tem uma ordem de grandeza de $10^{-6}[K^{-1}]$. Outra observação é que, conforme se vê na figura (5.3), para todas as estruturas de GYs, o CET varia pouco com o comprimento inicial, enquanto que nas figuras do apêndice A.2, as barras de erro são menores para estruturas maiores. Então, o valor do CET de cada estrutura será o obtido com a estrutura de maior tamanho simulada.



Figura 5.3: Esquerda: CET dos GYs a 300K na direção *armchair*. Direita: CET dos GYs a 300K na direção *zigzag*.

5.1.2. GDYs

Assim como foi feito com os GYs, as simulações de GDYs foram feitas com diferentes tamanhos. Para altas temperaturas, no entanto, foi necessário diminuir o *timestep* das simulações para 0,01 fs por causa da observação de deformações inesperadas como quebra de algumas ligações, que ocorreram com algumas estruturas. O tempo total de simulação, entretanto, foi o mesmo que o utilizado com GYs, o que implica que o número de passos de simulação total, neste caso, foi maior. O comportamento destas estruturas foi idêntico as dos GYs, isto é, a variação do comprimento de equilíbrio foi linear com a temperatura. A figura (5.4) mostra o resultado para o GDY1 de tamanho inicial aproximado de 600 Å.



Figura 5.4: Comprimento de equilíbrio nas direções armchair e zigzag da estrutura de GDY1 de comprimento inicial de, aproximadamente 600 Å.

Utilizando o procedimento já explicado, calculamos o CET dos GDYs, onde a figura (5.5) mostra o resultado para o GDY1. Exceto pelo valor da magnitude do CET, o mesmo comportamento foi observado para com os outros GDYs (ver figuras do Apêndice A.2).



Figura 5.5: CET de GDY1 em função da temperatura.

Agora, a figura (5.6) mostra o CET em função do tamanho inicial da estrutura a 300 K, onde observamos uma convergência para estruturas de tamanho maior. Assim como obtido para os GYs, o CET dos GDYs são todos uma ordem de grandeza maiores que o CET do grafeno.



Figura 5.6: Esquerda: CET dos GDYs a 300K na direção *armchair*. Direita: CET dos GDYs a 300K na direção *zigzag*.

5.1.3. Dependência do CET com a densidade

Agora, para realizarmos um estudo comparativo, vamos tomar como CET de cada estrutura a média entre os CETs ao longo das direções x e y. A figura (5.7) mostra o CET a 300K de cada estrutura em função da sua densidade atômica relativa a do grafeno (um valor de 1 representa o grafeno).



Figura 5.7: CET dos GYs em função da densidade relativa a do grafeno.

A figura (5.7), mostra que existe uma relação entre o CET da estrutura e sua densidade. A figura (5.7) mostra um *fitting* quadrático.

5.2. Propriedades mecânicas dos GYs e GDYs

Para calcular as propriedades mecânicas dos GYs e GDYs, utilizamos o método descrito em 3.8.2. A figura (5.8) mostra os resultados para o GY1 (por exemplo). Para as outras estruturas, as curvas são semelhantes, não havendo grandes diferenças, por isso os gráficos foram omitidos aqui.



Figura 5.8: Fitting de dados para o cálculo do tensor de stiffness para o GY1.

Do fitting de dados para cada estrutura, calculamos as componentes do tensor de stiffness, e através da equação (2.8), calculamos o módulo de Young e o coeficiente de Poisson. A tabela (5.1) mostra o resultado para os grafinos, comparados com alguns valores da literatura, obtidos por dinâmica molecular, onde vemos boa concordância com os GYs que tem sido calculados na literatura. A tabela (5.2) mostra apenas os resultados para os grafidinos, já que não há valores na literatura para comparação.

Estrutura	E_x [N/m]	E_x [68] [N/m]	E_y [N/m]	$\begin{bmatrix} E_y & [68] \\ [N/m] \end{bmatrix}$	ν_{xy}	$ u_{yx}$
Grafeno	300.28	332.66	287.08	332.32	0.29	0.28
GY1	162.98	168.67	159.55	168.87	0.39	0.38
GY2	121.05	116.90	152.06	148.63	0.39	0.49
GY3	98.80	-	141.28	-	0.41	0.58
GY4	93.63	93.99	92.09	86.84	0.52	0.51
GY5	25.87	-	72.78	-	0.46	1.30
GY6	32.26	-	55.59	-	0.59	0.97
GY7	42.76	39.746	42.42	40.08	0.72	0.72

Tabela 5.1: Módulos de Young ao longo das direções x e y e coeficientes de Poisson dos GYs. Os valores das colunas 3 e 5 foram retirados da referencia [68]. Não há valores de razão de Poisson na literatura para comparação.

Estrutura	$E_x [\rm N/m]$	$E_y [\rm N/m]$	ν_{xy}	ν_{yx}
Grafeno	300.28	287.08	0.29	0.28
GDY1	118.61	117,50	0.40	0.40
GDY2	78.49	111,67	0.39	0.55
GDY3	59.52	102.39	0.40	0.69
GDY4	63.49	56.98	0.56	0.50
GDY5	11.13	40.17	0.44	1.60
GDY6	14.24	22.89	0.66	1.06
GDY7	14.07	14.07	0.85	0.85

Tabela 5.2: Módulos de Young ao longo das direções x e y e coeficientes de Poisson dos GDYs.

Os resultados mostram que os GYs e GDYs tem um módulo de Young menor que o do grafeno. Já para a razão de Poisson, vemos resultados interessantes que são valores ora maiores que 0,5 para alguns GYs e GDYs.

Capítulo 6 Discussão e Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi calcular as propriedades térmicas e mecânicas dos GYs e GDYs. Com relação às propriedades térmicas, calculamos o CET, onde mostramos que os GYs e GDYs apresentam um valor negativo, como era esperado. Com relação às propriedades mecânicas, calculamos algumas constantes elásticas, em particular, os módulos de Young e os coeficientes de Poisson dos GYs e GDYs. Para os módulos de Young, encontramos que os GYs e GDYs tem valores menores que o do grafeno, e no caso dos coeficientes de Poisson, encontramos valores um pouco maior que o do grafeno para boa parte dos GYs, mas também, alguns valores maiores que 0.5.

Previamente, para verificar a confiabilidade do método e protocolos de simulação utilizados por nós, calculamos as propriedades térmicas e mecânicas do grafeno, cujos valores estão bem documentados. O resultado da figura (4.6) resume o estudo concernente à expansão térmica, onde comparamos o resultado deste trabalho com outros resultados teóricos e experimentais. Um primeiro comentário a respeito daquela figura é que observamos alta dispersão dos resultados, ou seja, um conjunto de curvas bem diferentes tanto nos resultados teóricos como experimentais. Essa variabilidade decorre das diferenças dos métodos utilizados. No caso dos estudos teóricos, em particular, uma das principais diferenças é o tamanho da amostra de grafeno utilizada. Na seção 2.4, explicamos como as vibrações transversais fora do plano do grafeno causam a expansão térmica negativa, devido a liberdade dos átomos de vibrar fora do plano do material 2D. É razoável que uma estrutura de maior tamanho apresente mais modos de vibração transversais, que resultarão em um efeito mais negativo da expansão térmica. Em poucas palavras, é esperado que exista uma relação inversamente proporcional da expansão térmica com o tamanho da amostra, ou que uma estrutura de maior tamanho vai ter um CET mais negativo.

Este comportamento do CET do grafeno com o tamanho da amostra tem sido verificado. [64] Embora os valores diferentes do CET do grafeno, vemos que ele sempre está dentro do mesmo intervalo e a mesma ordem de grandeza (que no caso é de 10^{-6}). Tendo isso em conta, concluímos que o resultado do teste feito com o grafeno foi satisfatório.

O comprimento de equilíbrio de GYs e GDYs, como se pode ver no exemplo mostrado na figura (5.1) para o GY1, mostrou um comportamento linear com a temperatura, algo que não era esperado quando comparamos com o grafeno (figura (4.3)). Apesar do sinal do CET dessas estruturas também ser negativo (figura (5.2)), como acontence com o grafeno, sua ordem de grandeza é maior, como mostram as figuras (5.3) e (5.6), ou seja, eles tem um CET 10 vezes mais negativo que o grafeno. Este resultado pode ser explicado em termos da recente descoberta de RUMs em GYs e GDYs feita por Kim *et al.* [39], e o seu papel na determinação do comportamento de expansão térmica dos mesmos.

Como foi explicado em 2.4, os RUMs são modos de vibração que contribuem negativamente para a expansão térmica do sistema. Então, se os GYs e GDYs possuírem RUMs, esta contribuição adicional pode resultar em um efeito mais negativo na expansão térmica. Algo que fortalece esta hipótese é o comportamento das figuras (5.3) e (5.6), onde vemos que não existe uma dependência muito significativa do CET com o tamanho inicial da estrutura, diferente do caso do grafeno. No grafeno existe esta dependência pelo fato da sua contração térmica ser dominada pelos modos de vibração transversais fora do plano. De acordo com Kim *et al.* [39], GYs possuem RUMs que contribuem para a contração térmica dos mesmos. Assim, acreditamos que a variação linear do comprimento dos GYs com a temperatura não seria observada se o CET dessas estruturas não é dominado pelos RUMs, pois, como se vê pela figura (2.18), o tamanho da estrutura não interfere no efeito e na proporção de contração. Disso, inferimos que o CET dos GYs e GDYs é devido principalmente a seus RUMs.

Para comparar os resultados do CET de diferentes GYs e GDYs, utilizamos o grafeno como referência. A figura (5.7) mostra o CET dos GYs e GDYs em função da sua densidade relativa à do grafeno. Vemos que existe uma dependência do CET com a densidade de modo quase-linear. Este resultado está de acordo com o que se observa para o comportamento do CET com a porosidade. [69]

Uma forma de testarmos os resultados do CET de GYs e GDYs é utilizar outro potencial como o ReaxFF por exemplo. [51, 70] No entanto, tivemos problemas e dificuldades com o ReaxFF como, por exemplo, o tempo de simulação significativamente maior do que com o AIREBO, e dificuldades com a definição dos protocolos



Figura 6.1: Diferentes maneiras de se deformar estruturas tipo favo. a) estrutura sem deformação. b) Só o comprimento dos segmentos muda na deformação. c) Só o ângulo muda.

de simulação das propriedades mecânicas. Entretanto, pretendemos resolver essas questões para verificar, no futuro, os resultados obtidos aqui.

A segunda parte deste trabalho consistiu do cálculo de algumas constantes elásticas, cujos resultados estão resumidos nas tabelas (5.1) e (5.2). Em comparação com valores conhecidos do grafeno, os módulos de Young de GYs e GDYs são menores e seus coeficientes de Poisson são maiores (com algumas exceções). Portanto, GYs e GDYs são estruturas, em geral, menos duras e mais elásticas. Os módulos de Young dos GYs e GDYs, apesar de serem menores que o do grafeno, são ainda muito maiores que os da maioria dos materiais de uso comum. Portanto, os GYs e GDYs podem ser considerados extremadamente duros embora mais deformáveis que o grafeno.

Algo que resulta interessante, é que os coeficientes de Poisson para algumas estruturas, incluindo o grafeno, foram similares nas duas direções possíveis (ou seja $\nu_{xy} \sim \nu_{yx}$), nominalmente o GY1, GY4 e GY7 nos GYs, e GDY1, GDY4 e GDY7 para os GDYs. Observando as geometrias dessas estruturas, observamos que todas tem simetria hexagonal.

Uma maneira de entender esses resultados é utilizando um modelo de deformação para *honeycombs* (ou estruturas do tipo favo de mel ou colméia de abelhas), onde podemos analisar a sua deformação devido a duas contribuições: esticamento dos segmentos da estrutura, e alteração dos ângulos internos. A figura (6.1) ilustra o modelo, adaptado da referência [71].

Estudando a deformação por este modelo, em que $\theta = 120^{\circ}$, é possível mostrar que [71]:

$$\nu_{12} = \frac{2(h/l + 1/2)}{3K_s + 8K_h h/l + K_h} (K_s - K_h), \qquad (6.1)$$

$$\nu_{21} = \frac{3/2}{(h/l + 1/2)(K_s + 3K_h)} (K_s - K_h), \qquad (6.2)$$

onde K_s é a constante de força de restituição quando o segmento é esticado ou comprimido, como no caso representado na figura (6.1b), e K_h é a constante de força quando o ângulo é deformado, como no caso da figura (6.1c). As equações (6.1) e (6.2) permitem entender o comportamento do coeficiente de Poisson de algumas estruturas de GYs e GDYs, analisando os possíveis valores de $K_s - K_h$ e da razão h/l. Se h/l = 1, por exemplo, é possível verificar que $\nu_{12} = \nu_{21}$ como obtivemos para os casos onde há simetria hexagonal. Se $K_s > K_h$, o coeficiente e Poisson é positivo. Se $K_s >> K_h$, o que implicaria em deformação devida ao ângulo (figura (6.1c)) mais significativa, a relação entre ν_{12} e ν_{21} depende de h/l, podendo, algum deles, atingir valores até mesmo maiores que 1. Se $K_s < K_h$, então podemos ter uma razão de Poisson negativa.

Entretanto, embora as equações (6.1) e (6.2) pudessem explicar o comportamento se, por exemplo, $K_s >> K_h$, o modelo funciona apenas para estruturas do tipo favo de mel (honeycombs) e parte dos GYs e GDYs são estruturas mais complexas que ela. Assim, pretendemos no futuro próximo, desenvolver modelos similares ao apresentado por Grima *et al.* [72] para descrever a razão de Poisson de estruturas planares diferentes da estrutura de favo de mel. Além disso, pretendemos obter os coeficientes elásticos dos GYs e GDYs utilizando métodos quânticos para verificar esses resultados. Em vista do pouco conhecimento sobre essas propriedades de GYs e GDYs, temos confiança de que nossos estudos serão de interese da comunidade científica.

Bibliografia

- [1] D. Jiang and Z. Chen. *Graphene Chemistry: Theoretical Perspectives*. 2013 edition.
- [2] V. K. Thakur and M. K. Thakur. Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Applications. CRC Press, 2015.
- [3] K. S. Novoselov. Graphene: the magic of flat carbon. Interface-Electrochemical Society, 20(1):45, 2011.
- [4] H. Zheng. Graphene-based nanodevice design and modeling. In *Masters Abstracts International*, volume 46, University of Alberta (Canada), 2007.
- [5] D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, and E. Whiteway. Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012:501686.
- [6] T. Kuila, S. Bose, A. Kumar, M. Partha, K. Partha, N. K. Hoon, and J. H. Lee. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57(7):1061 1105, 2012.
- [7] X. Wu, M. Sprinkle, X. Li, F. Ming, C. Berger, and W. A. de Heer. Epitaxial-graphene/graphene-oxide junction: An essential step towards epitaxial graphene electronics. *Phys. Rev. Lett.*, 101:026801, Jul 2008.
- [8] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, and S. Lizzit. *et al.* bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature materials*, 9(4):315–319, 2010.
- [9] R. H. Baughman, H. Eckhardt, and M. Kertesz. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp2 and sp atoms. *The Journal of chemical physics*, 87(11):6687–6699, 1987.

- [10] N. A. Poklonski, E. F. Kislyakov, S. A. Vyrko, O. N. Bubel, and S. V. Ratkevich. Electronic band structure and magnetic states of zigzag graphene nanoribbons: quantum chemical calculations. *Journal of Nanophotonics*, 6(1):061712, 2012.
- [11] A. L. Ivanovskii. Graphynes and graphdyines. Progress in Solid State Chemistry, 41(1-2):1 - 19, 2013.
- [12] V. R. Coluci, S. F. Braga, S. B. Legoas, D. S. Galvão, and R. H. Baughman. Families of carbon nanotubes: Graphyne-based nanotubes. *Phys. Rev.* B, 68:035430, Jul 2003.
- [13] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, and K. Nakao. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family. *Phys. Rev. B*, 58:11009–11014, Oct 1998.
- [14] Y. Ni, K. L. Yao, H. H. Fu, G. Y. Gao, S. C. Zhu, B. Luo, S. L. Wang, and R. X. Li. The transport properties and new device design: the case of 6,6,12-graphyne nanoribbons. *Nanoscale*, 5:4468–4475, 2013.
- [15] G. Wang, M. Si, A. Kumar, and R. Pandey. Strain engineering of dirac cones in graphyne. *Applied Physics Letters*, 104(21):213107, 2014.
- [16] H. Ge, G. Wang, and Y. Liao. Theoretical investigation on electronic properties and carrier mobilities of armchair graphyne nanoribbons. *Chemical Physics*, 457:114–121, 2015.
- [17] V. N Popov and P. Lambin. Theoretical raman fingerprints of α -, β -, and γ -graphyne. *Physical Review B*, 88(7):075427, 2013.
- [18] A. N. Enyashin and A. L. Ivanovskii. Fluorographynes: Stability, structural and electronic properties. *Superlattices and Microstructures*, 55:75–82, 2013.
- [19] Y. Li, L. Xu, H. Liu, and Y. Li. Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction. *Chem. Soc. Rev.*, 43:2572–2586, 2014.
- [20] M. M. Haley, S. C. Brand, and J. J. Pak. Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes: synthesis of graphdiyne substructures. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36(8):836–838, 1997.
- [21] F. Diederich. Carbon scaffolding: building acetylenic all-carbon and carbon-rich compounds. *Nature*, 369:199–207, 1994.

- [22] M. M. Haley. Synthesis and properties of annulenic subunits of graphyne and graphdiyne nanoarchitectures. *Pure and Applied Chemistry*, 80(3):519–532, 2008.
- [23] Q. Peng, A. K Dearden, J. Crean, L. Han, S. Liu, X. Wen, and S. De. New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, science and applications*, 7:1, 2014.
- [24] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, and D. Zhu. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chem. Commun.*, 46:3256–3258, 2010.
- [25] D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, and A. Görling. Competition for graphene: graphynes with direction-dependent dirac cones. *Physical review letters*, 108(8):086804, 2012.
- [26] J. Tan, X. He, and M. Zhao. First-principles study of hydrogenated graphyne and its family: Stable configurations and electronic structures. *Diamond and Related Materials*, 29:42–47, 2012.
- [27] J. Kang, F. Wu, and J. Li. Modulating the bandgaps of graphdiyne nanoribbons by transverse electric fields. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(16):165301, 2012.
- [28] K. Srinivasu and S. K. Ghosh. Graphyne and graphdiyne: promising materials for nanoelectronics and energy storage applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9):5951–5956, 2012.
- [29] Y. Jiao, A. Du, M. Hankel, Z. Zhu, V. Rudolph, and S. C. Smith. Graphdiyne: a versatile nanomaterial for electronics and hydrogen purification. *Chemical Communications*, 47(43):11843–11845, 2011.
- [30] S. W. Cranford and M. J. Buehler. Selective hydrogen purification through graphdiyne under ambient temperature and pressure. *Nanoscale*, 4(15):4587– 4593, 2012.
- [31] H. Du, Z. Deng, Z. Lü, Y. Yin, L. L. Yu, H. Wu, Z. Chen, Y. Zou, Y. Wang, and H. Liu. *et al.* the effect of graphdyne doping on the performance of polymer solar cells. *Synthetic Metals*, 161(19):2055–2057, 2011.
- [32] J. M. Ziman. Principles of the Theory of Solids. Cambridge University Press, 1972.

- [33] J. S. Evans. Negative thermal expansion materials. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (19):3317–3326, 1999.
- [34] G. A. Rossetti Jr, J. P. Cline, and A. Navrotsky. Phase transition energetics and thermodynamic properties of ferroelectric pbtio3. *Journal of materials research*, 13:3197–3206, 1998.
- [35] W. F. Schlosser, G. M. Graham, and P. P. M. Meincke. The temperature and magnetic field dependence of the forced magnetostriction and thermal expansion of invar. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(5):927–938, 1971.
- [36] G. K. White. Solids: thermal expansion and contraction. Contemporary Physics, 34(4):193–204, 1993.
- [37] J. Z. Tao and A. W. Sleight. The role of rigid unit modes in negative thermal expansion. *Journal of Solid State Chemistry*, 173(2):442–448, 2003.
- [38] G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T. H. K. Barron, and N. L. Allan. Negative thermal expansion. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(4):R217, 2005.
- [39] C. W. Kim, S. H. Kang, and Y. K. Kwon. Rigid unit modes in $sp sp^2$ hybridized carbon systems: Origin of negative thermal expansion. *Physical Review B*, 92(24):245434, 2015.
- [40] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena. Pentagraphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(8):2372–2377, 2015.
- [41] D. Frenkel and B. Smit. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. Computational science series. Elsevier Science, 2001.
- [42] J. M. Haile. Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1997.
- [43] H. Goldstein and J.F. Ferrer. Mecánica clásica. Reverté, 1987.
- [44] S. J Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, 112(14):6472–6486, 2000.

- [45] T. Liang, Y. K. Shin, Y. T. Cheng, D. E. Yilmaz, K. G. Vishnu, O. Verners, C. Zou, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, and A. C. T. van Duin. Reactive potentials for advanced atomistic simulations. *Annual Review of Materials Research*, 43:109–129, 2013.
- [46] D. Srivastava, C. Wei, and K. Cho. Nanomechanics of carbon nanotubes and composites. *Applied Mechanics Reviews*, 56(2):215–230, 2003.
- [47] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response. *Physical review letters*, 76(14):2511, 1996.
- [48] A. Henry and G. Chen. High thermal conductivity of single polyethylene chains using molecular dynamics simulations. *Physical review letters*, 101(23):235502, 2008.
- [49] G. T. Gao, P. T. Mikulski, and J. A. Harrison. Molecular-scale tribology of amorphous carbon coatings: effects of film thickness, adhesion, and long-range interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 124(24):7202–7209, 2002.
- [50] Z. Y. Ong and E. Pop. Molecular dynamics simulation of thermal boundary conductance between carbon nanotubes and sio 2. *Physical Review B*, 81(15):155408, 2010.
- [51] K. Chenoweth, A. C. T. Van Duin, and W. A. Goddard. Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The Journal* of Physical Chemistry A, 112(5):1040–1053, 2008.
- [52] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4):783, 2002.
- [53] J. Thijssen. Computational Physics. Cambridge University Press, 2007.
- [54] T. Schlick. Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide. Interdisciplinary Applied Mathematics. Springer New York, 2013.
- [55] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal* of chemical physics, 81(8):3684–3690, 1984.

- [56] L. Verlet. Computer" experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1):98, 1967.
- [57] Sandia National Laboratories. LAMMPS large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, 2010.
- [58] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. Journal of computational physics, 117(1):1–19, 1995.
- [59] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [60] G. Meurant. Computational Methods in Optimization: A Unified Approach. Mathematics in Science and Engineering. Elsevier Science, 1971.
- [61] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman. Nosé-hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of chemical physics*, 97(4):2635–2643, 1992.
- [62] T. Shao, B. Wen, R. Melnik, S. Yao, Y. Kawazoe, and Y. Tian. Temperature dependent elastic constants and ultimate strength of graphene and graphyne. *The Journal of chemical physics*, 137(19):194901, 2012.
- [63] N. Mounet and N. Marzari. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. *Physical Review B*, 71(20):205214, 2005.
- [64] J. W. Jiang, J. S. Wang, and B. Li. Thermal expansion in single-walled carbon nanotubes and graphene: Nonequilibrium green's function approach. *Physical Review B*, 80(20):205429, 2009.
- [65] D. Yoon, Y. W. Son, and H. Cheong. Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by raman spectroscopy. *Nano letters*, 11(8):3227–3231, 2011.
- [66] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, and C. N. Lau. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes. *Nature nanotechnology*, 4(9):562–566, 2009.
- [67] R. C. Andrew, R. E. Mapasha, A. M. Ukpong, and N. Chetty. Mechanical properties of graphene and boronitrene. *Physical Review B*, 85(12):125428, 2012.

- [68] Y. Y. Zhang, Q. X. Pei, and C. M. Wang. Mechanical properties of graphynes under tension: a molecular dynamics study. *Applied Physics Letters*, 101(8):081909, 2012.
- [69] S. Ghabezloo. Effect of porosity on the thermal expansion coefficient of porous materials. In *Poromechanics Proceedings of the Fifth Biot Conference on Poromechanics*, pages 1857–1866. ASCE, 2013.
- [70] A. C. T. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41):9396–9409, 2001.
- [71] J. N. Grima, D. Attard, R. Caruana-Gauci, and R. Gatt. Negative linear compressibility of hexagonal honeycombs and related systems. *Scripta Materialia*, 65(7):565–568, 2011.
- [72] J. N. Grima and K. E. Evans. Self expanding molecular networks. *Chemical Communications*, (16):1531–1532, 2000.
- [73] J. F. Nye. Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices. Oxford science publications. Clarendon Press, 1985.

Apêndice A

A.1. Equações do AIREBO

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

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^{R}(r_{ij}) + b_{ij}V_{ij}^{A}(r_{ij}), \qquad (A.2)$$

$$E_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = A_{ij} \left[\left(\sigma_{ij} \right)^{12} \left(\sigma_{ij} \right)^{6} \right] \qquad (A.2)$$

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] , \qquad (A.3)$$

$$E_{kijl}^{tors} = w_{ij}(r_{ij})w_{jk}(r_{jk})w_{kl}(r_{kl})V^{tors}(\omega_{ijkl}), \qquad (A.4)$$

$$V_{ij}^R = w_{ij}(r_{ij}) \left[1 + \frac{Q_{ij}}{r_{ij}} \right] A_{ij} e^{-\alpha_{ij} r_{ij}} , \qquad (A.5)$$

$$V_{ij}^{A} = -w_{ij}(r_{ij}) \sum_{n=1}^{3} B_{ij}^{(n)} e^{-\beta_{ij}^{(n)} r_{ij}}, \qquad (A.6)$$

$$V^{tors}(\omega) = \epsilon \left[\frac{256}{405} \cos^{10}\left(\frac{\omega}{2}\right) - \frac{1}{10} \right] , \qquad (A.7)$$

$$w_{ij}(r_{ij}) = S(t_c(r_{ij})), \qquad (A.8)$$

$$S(t) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)\frac{1}{2}[1+\cos(\pi t)], \qquad (A.9)$$

$$t_c(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{min}}{r_{ij}^{max} - r_{ij}^{min}}.$$
 (A.10)

A.2. Simulações para o CET

A.2.1. GY1



Figura A.1: Resultados obtidos para o comprimento de equilíbrio nas direções *arm-chair* e *zigzag* de estruturas de GY1 com diferentes tamanhos iniciais, em função da temperatura nas simulações de GY1 com AIREBO.



A.2.2. GDY1

Figura A.2: Resultados obtidos para comprimento de equilíbrio nas direções *arm-chair* e *zigzag* de estruturas de GDY1 com diferentes tamanhos iniciais, em função da temperatura nas simulações com AIREBO.

A.3. Coeficientes do *fitting* de dados

Fitting feito com:

$$L(T) = AT + B. \tag{A.11}$$

ostrutura	armchair				zigzag			
estitutuia	A $[10^{-5}]$	$\delta A \ [10^{-5}]$	В	δB	A $[10^{-5}]$	$\delta A \ [10^{-5}]$	В	δB
GY1	-720.86	7.23	599.64	0.04	-709.28	11.10	596.87	0.06
GY2	-810.10	8.20	599.56	0.04	-863.46	7.48	599.82	0.04
GY3	-867.29	9.71	599.48	0.05	-942.66	6.88	601.40	0.04
GY4	-1165.10	6.37	604.72	0.03	-1198.01	8.93	615.21	0.05
GY5	-1414.85	7.67	633.42	0.04	-1080.08	7.99	611.25	0.04
GY6	-1592.70	11.40	623.78	0.06	-1406.64	16.97	611.20	0.09
GY7	-1692.42	21.23	615.36	0.11	-1705.80	24.14	611.20	0.13

Tabela A.1: Coeficientes do *fitting* de dados dos GYs com AIREBO.

estrutura	armchair				zigzag			
	A $[10^{-5}]$	$\delta A \ [10^{-5}]$	В	δB	A $[10^{-5}]$	$\delta A \ [10^{-5}]$	В	δB
GDY1	-1220.16	14.10	601.31	0.07	-1258.40	12.26	611.69	0.06
GDY2	-1453.57	33.01	601.319	0.16	-1601.25	54.94	607.29	0.26
GDY3	-1420.77	59.01	506.08	0.28	-1469.07	45.41	519.396	0.21
GDY4	-2095.78	45.58	611.357	0.22	-2147.01	45.62	619.953	0.22
GDY5	-2548.49	89.78	598.267	0.43	-1986.84	61.95	621.96	0.29
GDY6	-284306	50.34	610.078	0.21	-2453.41	30.11	620.852	0.13
GDY7	-2997.21	31.50	608.03	0.16	-3239.60	56.55	620.84	0.30

Tabela A.2: Coeficientes do *fitting* de dados dos GDYs com AIREBO.

A.4. Demonstração da equação (2.8)

Pela lei de Hooke em sólidos [73]:

$$[\sigma] = [C][\varepsilon], \qquad (A.12)$$

onde $[\sigma]$ é o tensor de tensão de Cauchy, [C] o tensor de *stiffness* e ε o tensor de deformação. Invertendo a equação (A.12), obtemos:

$$[\varepsilon] = [S][\sigma], \qquad (A.13)$$

onde [S] é o tensor de *compliance* que satisfaz a condição: :

$$[S][C] = 1. (A.14)$$

Como nossas deformações são bidimensionais, em componentes, a equação (A.14) pode ser escrita como: :

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{12} & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$
(A.15)

da qual podemos tirar duas equações::

$$S_{11}C_{11} + S_{12}C_{12} = 1, (A.16)$$

$$S_{11}C_{12} + S_{12}C_{22} = 0. (A.17)$$

Dessas duas equações, é fácil mostrar que:

$$S_{11} = \frac{C_{22}}{C_{11}C_{22} - C_{12}^2},$$
(A.18)

$$S_{12} = \frac{C_{12}}{C_{11}^2 - C_{11}C_{22}}.$$
 (A.19)

Da definição de módulo de Young e coeficiente de Poisson [73], temos:

$$E_x = \frac{1}{S_{11}},$$
 (A.20)

$$\nu_{xy} = -\frac{S_{12}}{S_{11}}.$$
 (A.21)

Assim, de (A.18), (A.19), (A.20) e (A.21), obtemos:

$$E_x = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{22}}, \qquad (A.22)$$

$$\nu_{xy} = \frac{C_{12}}{C_{22}}.\tag{A.23}$$

De um procedimento análogo, pode obter-se:

$$E_y = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}}, \qquad (A.24)$$

•

$$\nu_{yx} = \frac{C_{12}}{C_{11}}.\tag{A.25}$$

A.5. Distâncias interatômicas

Estrutura	a	b	с	d
Grafeno	1.41	-	-	-
GY1	1.44	1.41	1.24	-
GY2	1.44	1.41	1.24	-
GY3	1.44	1.41	1.24	-
GY4	1.44	1.41	1.24	-
GY5	1.44	1.41	1.24	-
GY6	1.44	1.41	1.24	-
GY7	-	1.41	1.24	-
GDY1	1.44	1.41	1.24	1.34
GDY2	1.44	1.41	1.24	1.34
GDY3	1.44	1.41	1.24	1.34
GDY4	1.44	1.41	1.24	1.34
GDY5	1.44	1.41	1.24	1.34
GDY6	1.44	1.41	1.24	1.34
GDY7	-	1.41	1.24	1.34
Iniciais	1.43	1.40	1.23	1.33

Tabela A.3: Distâncias interatômicas das estruturas, após uma relaxação estrutural. Configuração segundo a figura (3.1).