UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física Gleb Wataghin

GUILHERME BRUNHARO KANEGAE

Propriedades e estruturas dos grafinos e seus derivados:
Um estudo computacional

CAMPINAS
2025

GUILHERME BRUNHARO KANEGAE

Propriedades e estruturas dos grafinos e seus derivados:
Um estudo computacional

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, na área de Física.

Orientador: ALEXANDRE FONTES DA FONSECA

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO GUILHERME BRUNHARO KANEGAE E ORIENTADA PELO PROF. DR. ALEXANDRE FONTES DA FONSECA.

CAMPINAS
2025

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8-9174

K131p Kanegae, Guilherme Brunharo, 2000-
Propriedades e estruturas dos grafinos e seus derivados : um estudo computacional / Guilherme Brunharo Kanegae. – Campinas, SP : [s.n.], 2025.

Orientador: Alexandre Fontes da Fonseca.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Dinâmica molecular. 2. Grafino - Propriedades mecânicas. 3. Kirigami de grafino. 4. Dependência angular. 5. Grafino. 6. Efeito elastocalórico. I. Fonseca, Alexandre Fontes da, 1973-. II. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações complementares

Título em outro idioma: Properties and structures of graphynes and their derivatives : a computational study
Palavras-chave em inglês:
Molecular dynamics
Graphyne - Mechanical properties
Graphyne kirigami
Angular dependence
Graphyne
Elastocaloric effect
Área de concentração: Física
Titulação: Mestre em Física
Banca examinadora:
Antonio Riul Júnior
Mario Antonio Bernal Rodriguez
Fernando Sato
Data de defesa: 20-02-2025
Programa de Pós-Graduação: Física

Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)
Não se aplica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)
- ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0001-7200-5482
- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/3975793738228476

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Antonio Riul Junior (IFGW/ UNICAMP) - Presidente

- Prof. Dr. Fernando Sato (Intituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora)

- Prof. Dr. Mario Antonio Bernal Rodriguez (IFGW/ UNICAMP)

OBS.: Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

CAMPINAS

2025

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca, pela confiança, ensinamentos e paciência durante todo o processo.

À minha família, pelo incentivo e apoio em cada etapa deste caminho.

Aos amigos com quem dividi o lar, pelas conversas descontraídas e por fazerem das dificuldades algo mais leve e compartilhado.

Esta pesquisa utilizou os recursos de computação e a assistência do Centro de Computação John David Rogers (CCJDR) no Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Agradeço pelo uso do *cluster* Coaraci (FAPESP Proc. 2019/17874-0) e ao Center for Computing in Engineering and Sciences (CCES) da UNICAMP (CEPID FAPESP Proc. 2013/08293-7). Esse trabalho também usou recursos do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O homem nasceu para aprender, aprender tanto quanto a vida lhe permita.

(Guimarães Rosa)

Resumo

A descoberta do grafeno marcou um avanço revolucionário no estudo de materiais bidimensionais devido às suas propriedades extraordinárias. Desde então, o grafeno tem servido como referência para o desenvolvimento e análise de novos materiais 2D. Entre esses, os grafinos surgem como promissores alótropos de carbono, caracterizados por redes híbridas $\mathrm{sp} - \mathrm{sp}^2$. Essas redes conferem aos grafinos propriedades eletrônicas notáveis, tornando-os potenciais concorrentes do grafeno em aplicações específicas.

Neste trabalho, apresentamos resultados inéditos obtidos por meio de simulações computacionais baseadas em Dinâmica Molecular clássica para investigar as propriedades dos grafinos. Nosso estudo aborda aspectos estruturais, mecânicos, e calóricos desses materiais, explorando seu potencial para futuras aplicações tecnológicas.

Os efeitos calóricos representam uma perspectiva inovadora para o desenvolvimento da próxima geração de refrigeradores e máquinas térmicas. Neste contexto, estudamos o efeito elastocalórico em duas nanofitas de γ-grafino. Demonstramos que o pré-esticamento das estruturas aumenta significativamente tanto a variação de temperatura quanto o coeficiente de performance do sistema. Além disso, identificamos uma correlação entre a variação de temperatura e a taxa de variação dos comprimentos de ligação na estrutura.

Realizamos também um estudo detalhado das curvas tensão-deformação de uma configuração de kirigami de γ-grafino, utilizando os potenciais AIREBO e ReaxFF. Os resultados mostram que o design do kirigami aumenta consideravelmente a deformação máxima suportada em comparação com o γ-grafino puro. Em uma das regiões de deformação elástica, observamos que o kirigami de γ-grafino apresenta um módulo de Young superior ao do kirigami de grafeno, sugerindo vantagens mecânicas para aplicações em estruturas flexíveis.

Por fim, investigamos a dependência angular de quatro propriedades elásticas dos grafinos. Constatamos que o módulo de cisalhamento é independente do ângulo de rotação para todos os tipos de grafinos estudados. Além disso, para os grafinos com simetria hexagonal, as quatro propriedades elásticas analisadas também mostraram independência angular. Notavelmente, identificamos que em dois tipos de grafinos, a compressibilidade linear é nula em determinados ângulos.

Abstract

The discovery of graphene marked a revolutionary advance in the study of two-dimensional materials due to its extraordinary properties. Since then, graphene has served as a benchmark for the development and analysis of new 2D materials. Among these, graphynes have emerged as promising carbon allotropes, characterized by hybrid $\mathrm{sp} - \mathrm{sp}^2$ networks. These networks endow graphynes with remarkable electronic properties, positioning them as potential competitors to graphene in specific applications.

In this work, we present novel results obtained through computational simulations based on classical Molecular Dynamics to investigate the properties of graphynes. Our study addresses the structural, mechanical, and caloric aspects of these materials, exploring their potential for future technological applications.

Caloric effects represent an innovative perspective for developing the next generation of refrigerators and thermal machines. In this context, we studied the elastocaloric effect in two γ-graphyne nanoribbons. We demonstrated that pre-stretching the structures significantly enhances both the temperature change and the system's coefficient of performance. Additionally, we identified a correlation between the temperature variation and the rate of change of bond lengths within the structure.

We also conducted a detailed study of the stress-strain curves of a γ-graphyne kirigami configuration, using the AIREBO and ReaxFF potentials. The results show that the kirigami design considerably increases the maximum strain sustained compared to pure γ-graphyne. In one of the elastic deformation regions, we observed that γ-graphyne kirigami exhibits a Young's modulus superior to that of graphene kirigami, suggesting mechanical advantages for applications in flexible structures.

Finally, we investigated the angular dependence of four elastic properties of graphynes. We found that the shear modulus is independent of the rotation angle for all types of graphynes studied. Furthermore, for graphynes with hexagonal symmetry, all four elastic properties analyzed also exhibited angular independence. Notably, we identified that in two types of graphynes, the linear compressibility is zero at certain angles.

Lista de Figuras

1.1 Estruturas dos 7 grafinos propostos originalmente por Baughman *et al.* [14]. Estruturas com simetria hexagonal estão representadas na cor cinza enquanto as estruturas assimétricas são mostradas na cor laranja. 20

1.2 Ilustração das principais formas de aplicação de força. 22

1.3 Ilustração da razão de Poisson (ν) em materiais convencionais ($\nu > 0$) e materiais auxéticos ($\nu < 0$). 24

2.1 Nanofitas de γ-grafino *zigzag* (a) e *armchair* (b). As cores azul e vermelho representam átomos móveis de carbono e hidrogênio, respectivamente. A cor laranja mostra os átomos mantidos fixos ou movidos rigidamente durante as simulações sem condições de contorno periódicas. Imagem reproduzida da ref. [97]. 40

2.2 Ciclo termodinâmico utilizado no estudo do efeito elastocalórico 41

2.3 Formato inicial do kirigami de γ-GY. O puxamento da estrutura será feito ao longo do seu comprimento e os parâmetros destacados possuem os valores $a \approx 334$ Å, $b \approx 99$ Å, $c \approx 70$ Å, $d \approx 8$ Å, $e \approx 49$ Å e $f \approx 36$ Å. 44

3.1 Diagramas polares do módulo de cisalhamento dos grafinos GnY1 (esquerda) e GnY5 (direita). As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda. 45

3.2 Diagramas polares da compressibilidade linear, $\beta(\theta)$, dos grafinos GnY2 (esquerda superior), GnY3 (direita superior), GnY5 (esquerda inferior), e GnY6 (direita inferior). As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda da fig. 3.1. As linhas tracejadas indicam valores negativos. 46

3.3 Gráfico de contorno da compressibilidade linear, β, das estruturas GnY5. Regiões vermelhas (azuis) indicam valores positivos (negativos) de β, em m/N. 47

3.4 Gráfico de contorno da compressibilidade linear, β, das estruturas GnY6. Regiões vermelhas (azuis) indicam valores positivos (negativos) de β, em m/N. 47

3.5 Diagramas polares do módulo de Young, $E(\theta)$, dos grafinos GnY2 (esquerda) e GnY3 (direita). As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda da fig. 3.1. 48

3.6 Diagramas polares do módulo de Young, $E(\theta)$, dos grafinos GnY5 (esquerda) e GnY6 (direita). As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda da fig. 3.1. 48

3.7 Diagramas polares da razão de Poisson, $\nu(\theta)$, dos grafinos GnY2 (esquerda superior), GnY3 (direita superior), GnY5 (esquerda inferior), e GnY6 (direita inferior). As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda da fig. 3.1. 49
3.8 Perfis de temperatura das estruturas suspensas sem pré-esticamento AC_{CF} (esquerda) e ZZ_{CF} (direita) durante a fase de expansão. Os ajustes das curvas são mostrados na cor vermelha enquanto em azul são representadas as médias móveis da temperatura. 50
3.9 Gráficos da energia de equilíbrio em função da temperatura de equilíbrio, mostradas na fig. A.1, para as estruturas suspensas AC_{CF} (esquerda) e ZZ_{CF} (direita). As linhas pontilhadas representam os ajustes lineares dos dados. Imagem adaptada da ref. [97]. 51
3.10 Média do COP da estrutura AC nas diferentes condições simuladas. O significado das siglas CF, PBC, SUSP, e SUBS é descrito na seção 2.4.1. ε_i representa o deformação inicial do ciclo termodinâmico. Imagem adaptada da ref. [97]. 52
3.11 Média do COP da estrutura ZZ nas diferentes condições simuladas. O significado das siglas CF, PBC, SUSP, e SUBS é descrito na seção 2.4.1. ε_i representa o deformação inicial do ciclo termodinâmico. Imagem adaptada da ref. [97]. 52
3.12 Identificação dos tipos de ligações estudadas nas estruturas *Zigzag* (ZZ) e *Armchair* (AC). 53
3.13 Evolução dos comprimentos de 6 ligações carbono-carbono das estruturas suspensas sem pré-esticamento ZZ. O significado de cada um dos nomes é mostrado na fig. 3.12. Foram realizadas as medições de cada ligação em 30 regiões diferentes da estrutura. As curvas pretas representam as médias móveis de todas as 30 regiões. Ligações perpendiculares estão representadas pelo símbolo $\perp$. As linhas tracejadas mostram o valor de $\varepsilon_0 = 0{,}055$ da estrutura ZZ. Imagem adaptada da ref. [97]. 54
3.14 Evolução dos comprimentos de 6 ligações carbono-carbono da estrutura suspensa sem pré-esticamento AC. O significado de cada um dos nomes é mostrado na fig. 3.12. Foram realizadas as medições de cada ligação em 30 regiões diferentes da estrutura. As curvas pretas representam as médias móveis de todas as 30 regiões. As linhas tracejadas mostram o valor de $\varepsilon_0 = 0{,}046$ da estrutura AC. Imagem adaptada da ref. [97]. 54
3.15 Representação do primeiro estágio de deformação da estrutura do kirigami de γ-GY. 56

3.16 Médias móveis dos comprimentos de ligações carbono-carbono em função da deformação ε. São mostrados os valores obtidos diretamente da simulação (esquerda) e a média de cada tipo de ligação (direita). 56
3.17 Ajustes dos dados mostrados na fig. 3.16. O gráfico à direita mostra as expressões transladadas para iniciarem em 0. O ponto em que as funções cruzam com a linha tracejada indica a deformação necessária para aumentar 0,01 Å do comprimento das ligações. 57
3.18 Curvas tensão-deformação com SR $= 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ utilizando o potencial AIREBO com aplicação de termostato durante o puxamento com diferentes valores de T_{DAMP} e condições iniciais em 300 K. a) $T_{\mathrm{DAMP}} = 2 \times 10^{-3}\,\mathrm{ps}$. b) $T_{\mathrm{DAMP}} = 2 \times 10^{-3}\,\mathrm{ps}$. c) $T_{\mathrm{DAMP}} = 2 \times 10^{-1}\,\mathrm{ps}$. As cores verde, azul, amarelo e laranja representam os 4 estágios de deformação discutidos na seção 3.3.1. 58
3.19 Curvas tensão-deformação utilizando o potencial AIREBO com diferentes condições iniciais em 300 K. a), b), c) Simulações com SR $= 10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$ e com aplicação de termostato durante o puxamento. d) Simulação com SR $= 10^{-5}\,\mathrm{ps}^{-1}$ sem aplicação de termostato. Todas as simulações com termostato foram feitas com $T_{\mathrm{DAMP}} = 2 \times 10^{-3}\,\mathrm{ps}$. As cores verde, azul, amarelo e laranja representam os 4 estágios de deformação discutidos na seção 3.3.1. 59
3.20 Curvas tensão-deformação utilizando o potencial ReaxFF com aplicação do termostato durante o puxamento e diferentes condições iniciais em 300 K: a) e b) Simulações com SR $= 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$. c) Simulação com SR $= 10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$. Todas as simulações foram feitas com $T_{\mathrm{DAMP}} = 2 \times 10^{-3}\,\mathrm{ps}$. As cores verde, azul, amarelo, e laranja representam os 4 estágios de deformação discutidos na seção 3.3.1. 60
3.21 Ilustração da estrutura do kirigami de γ-GY antes e depois da ruptura parcial próxima de $\varepsilon = 100\%$ da fig. 3.20 (a). Na cor cinza estão representados os átomos de carbono e em vermelho os átomos de hidrogênio. 61
3.22 Curvas tensão-deformação com SR $= 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ utilizando o potencial AIREBO com nanofitas de γ-GY sem cortes com a mesma largura e comprimento da fig. 2.3. a) Resultado obtido dividindo a tensão do comando "compute stress/atom" pelo volume de Voronoi total da estrutura. b) Resultado obtido dividindo a tensão do comando "compute stress/atom" pelo volume total da estrutura estimado por largura $\times$ comprimento $\times$ 3,34Å. . 62

A.1 Perfis de energia e temperatura em função do tempo da sequência de simulações de DM em diferentes valores de temperatura. a) e b) mostram os resultados para as estruturas AC_{CF} e ZZ_{CF} suspensas, respectivamente. As linhas pontilhadas indicam os valores de equilíbrio utilizados para obter o valor de C_{MD} na fig. 3.9. Imagem adaptada da ref. [97]. 74
B.1 Variação da temperatura em função do *strain* para as 10 simulações feitas com a estrutura AC no substrato. A fase de expansão (contração) é mostrada com a cor vermelha (azul). Cores claras representam os dados da simulação e as cores escuras as suas respectivas médias móveis. Imagem reproduzida da ref. [97]. 75
B.2 Variação da temperatura em função do *strain* para as 10 simulações feitas com a estrutura ZZ no substrato. A fase de expansão (contração) é mostrada com a cor vermelha (azul). Cores claras representam os dados da simulação e as cores escuras as suas respectivas médias móveis. Imagem reproduzida da ref. [97]. 76
B.3 Variação da temperatura em função do *strain* para as 10 simulações feitas com a estrutura pré-esticada AC no substrato. A fase de expansão (contração) é mostrada com a cor vermelha (azul). Cores claras representam os dados da simulação e as cores escuras as suas respectivas médias móveis. Imagem reproduzida da ref. [97]. 77
B.4 Variação da temperatura em função do *strain* para as 10 simulações feitas com a estrutura pré-esticada ZZ no substrato. A fase de expansão (contração) é mostrada com a cor vermelha (azul). Cores claras representam os dados da simulação e as cores escuras as suas respectivas médias móveis. Imagem reproduzida da ref. [97]. 78
C.1 Visão lateral das estruturas sem pré-esticamento AC e ZZ nas diferentes condições estudadas. As linhas pontilhadas separam os pares de estrutura suspensa ou no substrato em cada condição simulada. Átomos mantidos fixos ou que se movem rigidamente estão representados na cor amarela. As cores azul e vermelha representam os átomos móveis de carbono e hidrogênio, respectivamente. Imagem adaptada da ref. [97]. 79
D.1 Diagramas polares do módulo de Young, razão de Poisson, e compressibilidade das estruturas de GYs com simetria hexagonal. As estruturas GnY1, GnY4, e GnY7 estão representadas na primeira, segunda, e terceira coluna, respectivamente. As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda da fig. 3.1. 80

Lista de Tabelas

3.1 Média dos valores de ΔT_{REAL}, em K, das 10 simulações feitas em cada caso com as estruturas *armchair* (AC) e *zigzag* (ZZ) durante as fases de expansão e contração do ciclo termodinâmico. Os casos com pré-esticamento estão destacados em **negrito**. 51

3.2 Taxas de variação do comprimento de ligação das diferentes ligações carbono-carbono mostradas na figs. 3.13 e 3.14 com ε (em Å). As ligações que suportam as maiores tensões estão destacadas em **negrito**. O significado do nome de cada ligação é mostrado na fig. 3.12. 55

Sumário

Introdução **16**

1. Quadro Teórico **19**

1.1 Grafinos . . . 19
1.2 Kirigamis . . . 20
1.3 Propriedades Mecânicas . . . 21
1.4 Efeitos Calóricos . . . 24
1.5 Constantes elásticas . . . 24
1.6 Dinâmica Molecular Clássica . . . 26
1.6.1 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . 27
1.6.2 Integração Numérica . . . 28
1.6.3 Potenciais Interatômicos . . . 30
1.6.3.1 AIREBO . . . 30
1.6.3.2 ReaxFF . . . 32
1.6.4 Termostatos . . . 33

2. Metodologia **36**

2.1 Programas utilizados . . . 36
2.2 Constantes Elásticas . . . 36
2.3 Dependência Angular . . . 38
2.4 Protocolos de Simulação . . . 40
2.4.1 Efeito Elastocalórico . . . 40
2.4.2 Kirigamis . . . 43

3. Resultados **45**

3.1 Diagramas polares . . . 45
3.2 Efeito Elastocalórico . . . 49
3.2.1 Definição de ε_0 . . . 49
3.2.2 Calor Específico . . . 50
3.2.3 ΔT_{REAL} e COP . . . 50
3.2.4 Ligações . . . 52
3.3 Kirigamis . . . 55
3.3.1 Estágios de deformação . . . 55
3.3.2 Curvas tensão-deformação: AIREBO . . . 57
3.3.3 Curvas tensão-deformação: ReaxFF . . . 58
3.3.4 Módulo de Young . . . 60

4. Conclusão **63**
4.1 Conclusões principais 63
4.2 Perspectivas futuras 64

Bibliografia **65**

Apêndice A. Determinação de C_{MD} **74**

Apêndice B. Perfis de temperatura do efeito eC **75**

Apêndice C. Visão lateral das nanofitas AC e ZZ **79**

Apêndice D. Diagramas polares das estruturas com simetria hexagonal **80**

Introdução

Ao longo da história, o desenvolvimento de materiais está intimamente ligado à evolução das sociedades. A capacidade de produzir e manipular materiais não apenas atendeu a necessidades práticas, mas também definiu épocas inteiras, conforme refletido nas chamadas Idades da Pedra, Bronze, e Ferro [1]. Marcando o início do uso de materiais por humanos, as pedras eram intencionalmente quebradas e moldadas para serem criadas ferramentas com pontas afiadas. Há cerca de 10000 anos, os seres humanos começaram a fabricar objetos com metais como ouro, prata, e cobre [2]. Por volta de 3000 a.C., a descoberta de que a mistura de outros elementos com cobre, principalmente estanho, fazia com que ele se tornasse muito mais forte e durável deu início à Idade do Bronze [2]. A Idade do Ferro começa em 1200 a.C. quando foram feitos artefatos de ferro proveniente de meteoritos. Entretanto, a produção generalizada de objetos à base de ferro começou a ser realizada somente 200 anos depois, marcando outro capítulo no desenvolvimento de materiais [2].

A ciência e engenharia de materiais são pilares das inovações tecnológicas atuais, impulsionando o progresso por meio da criação de novos materiais e do aprimoramento daqueles já existentes [1, 3]. Esse campo interdisciplinar se concentra em descobrir as complexas relações entre microestrutura, composição, síntese, e processamento, possibilitando o projeto de materiais com propriedades personalizadas para suprir necessidades específicas. Uma função fundamental dos cientistas e engenheiros de materiais consiste em vincular as propriedades de um material ao seu desempenho. Ao estabelecer essas conexões, eles preparam o caminho para avanços que melhoram a funcionalidade, durabilidade, e eficiência de diversas aplicações [1, 3].

As simulações computacionais revolucionaram a maneira como cientistas e engenheiros estudam e entendem materiais e sistemas complexos. Surgidas com o desenvolvimento de máquinas de computação eletrônica durante e após a Segunda Guerra Mundial, as simulações foram inicialmente ferramentas para lidar com os gigantescos cálculos necessários para o desenvolvimento de armas nucleares e quebra de códigos [4]. Com o tempo, esses métodos se tornaram indispensáveis em várias disciplinas, principalmente na ciência dos materiais.

Muitos desses desafios envolvem sistemas com vários átomos e moléculas interagentes, e as soluções analíticas tradicionais geralmente são impraticáveis ou impossíveis. Por exemplo, embora a mecânica newtoniana possa descrever sistemas simples, o estudo do movimento de sistemas com mais de 2 corpos exige abordagens computacionais para obter resultados precisos [4]. Por meio de simulações computacionais, os cientistas podem prever as propriedades dos materiais com grande exatidão, mesmo sob condições extremas, como altas pressões ou temperaturas, cenários difíceis e caros de replicar ex-

perimentalmente [4]. Além disso, as simulações permitem a exploração de materiais que ainda não foram sintetizados, oferecendo ideias sobre seus possíveis comportamentos e aplicações. Como a capacidade de computação continua a crescer em um ritmo extraordinário, apoiada pelos avanços no armazenamento de dados, essas ferramentas estão se tornando cada vez mais sofisticadas [5].

A taça de Lycurgus, criada durante o império romano no século IV d.C., é um dos exemplos mais antigos do uso prático de nanociência antes mesmo do conceito de nanotecnologia ser formalmente compreendido [6]. Avançando para o século XX, novas descobertas começaram a estabelecer a base da nanociência moderna. Em 1985, Robert Curl, Harold Kroto, e Richard Smalley descobriram que o carbono pode existir estavelmente na forma de esferas que receberam o nome de fulerenos [7]. Nanotubos de carbono foram observados pela primeira vez por Sumio Ijima por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [8]. A realização experimental do grafeno [9, 10] foi um marco do início do século XXI demonstrando o incrível potencial de materiais à base de carbono. Entre os muitos alótropos fascinantes do carbono, o grafino surgiu recentemente como um concorrente promissor no campo dos materiais avançados. Esse novo alótropo de carbono 2D chamou bastante atenção por sua rede híbrida $\mathrm{sp} - \mathrm{sp}^2$, que lhe confere propriedades eletrônicas excepcionais [11, 12]. Esses atributos posicionam o grafino como um forte candidato para aplicações relacionadas à energia [11, 12] e até mesmo como um possível rival do grafeno, a referência atual na ciência dos materiais 2D [13].

Esta dissertação se dedica à apresentação de resultados inéditos obtidos por meio de pesquisa computacional sobre grafinos, contribuindo para o avanço do conhecimento nessa área emergente. No capítulo 1, será apresentada a base teórica necessária para o estudo dessa dissertação. Primeiramente, são introduzidos os grafinos e kirigamis com suas estruturas e aplicações. Depois, são discutidas as propriedades mecânicas estudadas, sendo elas o módulo de Young, módulo de cisalhamento, compressibilidade linear, e razão de Poisson, e definidos os conceitos de tensão e deformação. Também são apresentados os conceitos dos efeitos calóricos e das constantes elásticas. Para finalizar o capítulo 1, é apresentada uma descrição do método de Dinâmica Molecular Clássica que se fundamenta na aproximação de Born-Oppenheimer, o algoritmo de integração numérica *Velocity-Verlet* utilizado nas simulações, os potenciais interatômicos AIREBO e ReaxFF empregados nesse estudo, e, por fim, os termostatos utilizados para simular condições de temperatura constantes.

A metodologia empregada em nossa pesquisa é descrita no capítulo 2. Os métodos para obter as constantes elásticas das estruturas e a dedução da sua dependência angular com a lei de transformação de tensores é apresentada nesse capítulo. Além disso, são descritos os protocolos de simulação do estudo do efeito elastocalórico através da simulação de um ciclo de Otto e do estudo das curvas tensão-deformação das estruturas de kirigamis de grafinos.

O capítulo 3 exibe os resultados obtidos no estudo do efeito elastocalórico de duas nanofitas de γ-grafino, discutindo a variação de temperatura do efeito elastocalórico, o coeficiente de performance, e a correlação entre a taxa de variação dos comprimentos das ligações carbono-carbono com a variação na temperatura. Também são mostradas as curvas tensão-deformação provenientes do esticamento do kirigami de γ-grafino com os potenciais AIREBO e ReaxFF e a estimativa do módulo de Young durante as fases de deformação elástica da estrutura. Por último, são apresentados os diagramas polares que ilustram a dependência angular das propriedades mecânicas dos grafinos estudados. No capítulo 4, são enumeradas as principais conclusões desse estudo.

1 Quadro Teórico

Neste capítulo, será apresentado o embasamento teórico que fundamenta a presente pesquisa. Inicialmente, serão descritas as estruturas dos grafinos e kirigamis, destacando suas características e relevância. Logo após, serão discutidas as propriedades mecânicas estudadas, os efeitos calóricos, e as constantes elásticas. Por fim, será apresentada a teoria da Dinâmica Molecular clássica utilizada para realizar as simulações computacionais.

1.1 Grafinos

A descoberta do grafeno [9, 10] no início do século impulsionou o interesse da comunidade científica em busca de novos alótropos 2D de carbono. Entretanto, algumas décadas antes, Baughman, Eckhardt, e Kertesz propuseram as estruturas chamadas grafinos (GY) [14], que são estruturas com apenas um átomo de espessura e os primeiros alótropos de carbono a possuírem ligações simples, duplas, e triplas [11]. A estrutura dos GYs pode ser pensada a partir da modificação coerente de algumas ligações carbono-carbono do grafeno por n ligações acetilênicas $(-\mathrm{C}{\equiv}\mathrm{C}-)_n$. A quantidade e posição dessas substituições permitem a formação de diferentes tipos de GYs. A fig. 1.1 mostra uma representação dos 7 tipos de GYs propostos originalmente por Baughman *et al.*

Estudos teóricos indicam que os GYs possuem cones de Dirac em sua estrutura de bandas [15], mas, em contraste com o grafeno, apresentam *band-gap* intrínseco não nulo [16, 17]. Esse *band-gap* pode ser modulado de diferentes formas como através de empilhamento de camadas de GYs [18], deformação [19], e dopagem com outros átomos como nitrogênio e boro [20, 21]. Outros estudos mostram que GYs podem apresentar propriedades até mesmo superiores ao grafeno, como uma maior mobilidade dos portadores de carga [22, 23].

Em termos das propriedades mecânicas, os GYs mostram rigidez e resistências menores que o grafeno [24, 25]. Entretanto, eles apresentam uma resistência consideravelmente superior à das membranas poliméricas convencionais, o que os tornam candidatos promissores para substituí-las em diversas aplicações [26]. Além disso, sua porosidade, robustez mecânica, alta condutividade e afinidade com átomos externos tornam os GYs promissores para aplicações em conversão de energia [27–29]. Na literatura são encontrados estudos sobre a utilização de GYs em baterias recarregáveis [30–32], sistemas de armazenamento de hidrogênio [33, 34], dessalinização e purificação de água [35–37], e catálise de reações químicas [38–40].

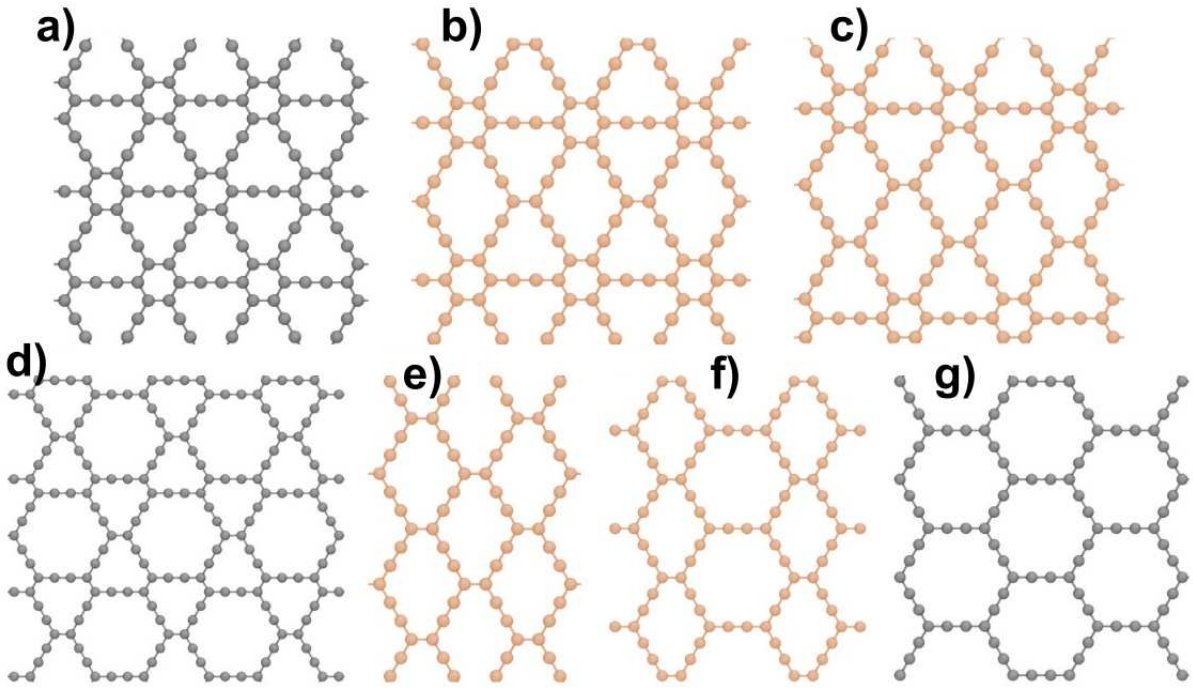

Figura 1.1: Estruturas dos 7 grafinos propostos originalmente por Baughman *et al.* [14]. Estruturas com simetria hexagonal estão representadas na cor cinza enquanto as estruturas assimétricas são mostradas na cor laranja.

A síntese de GYs com duas [41–43] e quatro [44, 45] cadeias acetilênicas já havia sido reportada na literatura. Porém, o interesse nesse tipo de estrutura ganhou um novo impulso recentemente com a publicação da síntese do γ-GY [46, 47], fig. 1.1 a), e de uma nova estrutura "*holey*"-GY [48] com 1 ligação acetilênica.

1.2 Kirigamis

Os origamis e kirigamis são artes tradicionais japonesas que envolvem a transformação de simples folhas de papel em incríveis obras de arte. A palavra origami é formada pelas expressões *ori* (dobrar) e *kami* (papel) e são encontrados registros de seu uso desde o período Edo (1603-1868)[49]. Essa técnica se baseia apenas na dobradura de um único papel.

Por outro lado, a palavra kirigami é uma junção de *kiru* (cortar) e *kami* e, como seu próprio nome sugere, é uma técnica que envolve a realização de cortes em conjunto com as dobraduras, podendo inclusive utilizar múltiplas folhas de papel. Há trabalhos antigos que se encaixam na definição de kirigami e, portanto, é difícil definir uma data para a sua origem, porém a sua popularização ocorreu na década de 80 com o arquiteto japonês Masahiro Chatani [50, 51]. A técnica foi nomeada originalmente como *origamic architecture* e era utilizada por Masahiro para criar cartões de felicitação aos seus amigos. Em 1984, seus cartões viraram um livro e logo as suas obras se tornaram conhecidas pelo mundo inteiro.

O interesse da comunidade científica em estruturas baseadas em kirigamis vem crescendo durante a última década. Eles surgem como possíveis soluções no desenvolvimento de aplicações com eletrônica flexível, "robótica mole", e novos metamateriais com incríveis propriedades mecânicas [52]. Isso ocorre devido ao fato de componentes elétricas e bioquímicas poderem ser facilmente incorporadas em kirigamis fazendo com que componentes originalmente rígidas ganhem a habilidade de se deformar e reorientar com o kirigami usado como base [52].

Recentemente, Li *et al.* reportaram um tipo de eletrodo de metal líquido estruturado como kirigami autossustentável, flexível, e reciclável para utilização em peles eletrônicas multifuncionais que podem ser empregadas em eletrocardiogramas, eletroencefalogramas, e eletromiografias [53]. Hong *et al.* desenvolveram um sensor composto de uma rede piezoelétrica altamente anisotrópica construído como kirigami capaz de monitorar os movimentos das articulações e ajudar na prevenção de distúrbios nas articulações como dores no pescoço e fadiga nos ombros [54]. Bintein *et al.* mostraram que com o design de kirigamis é possível criar redes com uma capacidade de coleta de névoa ("*fog harvesting*") maior e mais rápida que redes de fibras comuns [55].

1.3 Propriedades Mecânicas

Quando aplicamos uma força estática ou que varia lentamente com o tempo em determinado material, seu comportamento mecânico pode ser determinado por um simples teste de tensão-deformação. As 3 formas principais de se aplicar força são tensão, compressão e cisalhamento, como ilustra a fig. 1.2. Quando experimentos de tensão são realizados, usualmente os dados são salvos como força em função da deformação, entretanto, a relação entre os dois depende do tamanho da amostra [1]. Assim, com o objetivo de minimizar os fatores geométricos da estrutura, foram definidos os parâmetros tensão (σ) e deformação (ε)

$$\sigma = \frac{F}{A}, \tag{1.1}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}, \tag{1.2}$$

sendo F a força aplicada perpendicularmente à seção transversal de área A. ΔL e L_0 são a variação no comprimento causada pela aplicação de F e o comprimento original da estrutura, respectivamente. A tensão de cisalhamento (τ) é definida de forma similar

$$\tau = \frac{F}{A}, \tag{1.3}$$

onde F, agora, é a força aplicada paralelamente à superfície de área A. A deformação de cisalhamento (γ) é definida como a tangente do ângulo θ ilustrado na fig. 1.2. De forma

geral, σ pode ser escrito como

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}, \tag{1.4}$$

no qual σ_{ij} está relacionado com a componente da força na direção i transmitida através da superfície perpendicular à direção j. σ_{ii} são as componentes normais de tensão, enquanto σ_{ij} $(i \neq j)$ são as componentes de cisalhamento [56].

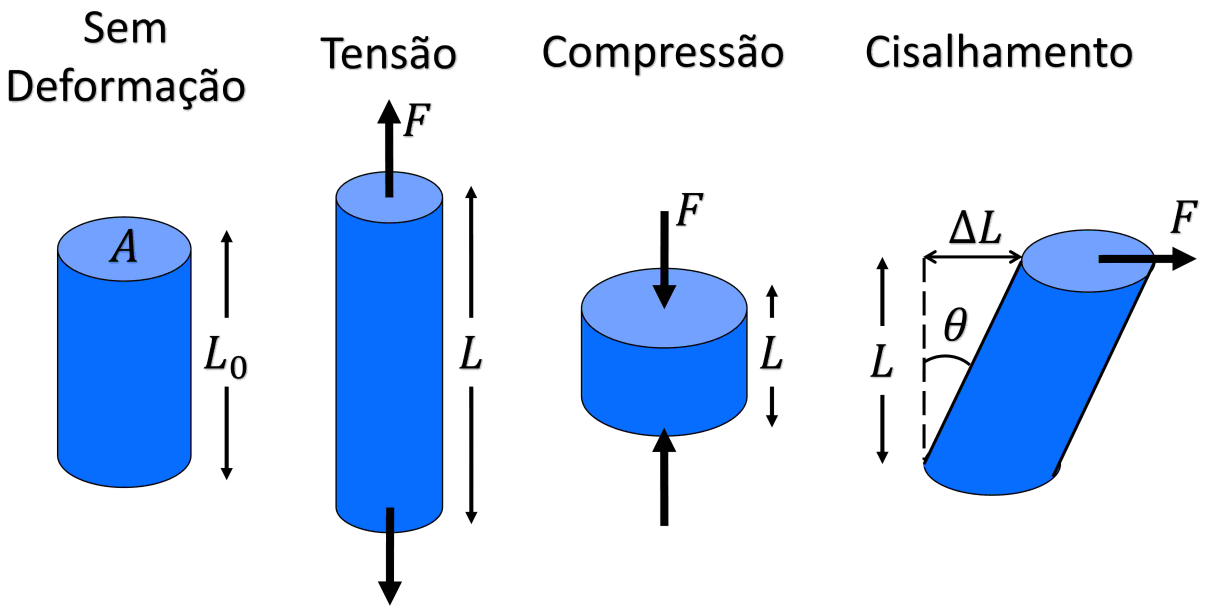

Figura 1.2: Ilustração das principais formas de aplicação de força.

A deformação na qual σ e ε são linearmente proporcionais é conhecida como deformação elástica. Nesse regime elástico, quando um material é submetido a uma força, ele se deforma temporariamente, retornando ao seu formato original assim que a força aplicada é removida. O coeficiente angular da curva tensão-deformação na fase linear desse regime corresponde ao **módulo de Young** (E), ou módulo de elasticidade [1, 3]. Assim, podemos descrever E matematicamente como

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}. \tag{1.5}$$

Na escala atômica, a deformação é composta por pequenas mudanças no espaçamento interatômico. A magnitude de E é proporcional ao coeficiente angular da curva que descreve a força das interações interatômicas em função da distância avaliado no ponto de equilíbrio r_0 [1, 3]

$$E \propto \left(\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}r}\right)\bigg|_{r_0}. \tag{1.6}$$

Uma inclinação acentuada indica que forças mais intensas são necessárias para separar os

átomos, mostrando uma maior resistência das ligações atômicas e, consequentemente, um material mais rígido.

O **módulo de cisalhamento** (G), similar ao módulo de Young, é uma medida importante da rigidez de um material, mas no caso em que uma força transversal é aplicada. Ele pode ser definido como a inclinação da parte linear da curva que relaciona τ e γ [1]

$$G = \frac{\tau}{\gamma}. \tag{1.7}$$

A **compressibilidade linear** (β) de um cristal diz respeito à redução relativa do comprimento ao longo de uma determinada direção quando ele é submetido a uma pressão hidrostática unitária [56]. Usualmente, os materiais tendem a se contrair em todas as direções quando submetidos à uma tensão hidrostática ($\beta > 0$ em todas as direções). Porém, existem materiais que apresentam a curiosa propriedade de se expandirem em pelo menos uma direção quando comprimidos hidrostaticamente apresentando um valor de $\beta < 0$ ao longo da mesma [57]. Matematicamente, β pode ser definido como [56]

$$\beta = s_{ijkk} l_i l_j, \tag{1.8}$$

sendo l_i e l_j vetores unitários de direção e s_{ijkk} o elemento do tensor de *compliance*, que representa as constantes elásticas do material e que será apresentada e discutida na seção 1.5. Na eq. (1.8), vale a convenção de soma de Einstein que pode ser definida como: quando uma letra no subscrito ocorre duas vezes no mesmo termo, a soma com relação a esse subscrito deve ser automaticamente entendida [56]. Além disso, os subscritos em que a soma está sendo feita são chamados de subscritos "*dummy*" e podem ser trocados livremente, desde que não sejam utilizadas letras que já aparecem no mesmo termo [56].

A **razão de Poisson** (ν) é uma propriedade que descreve a relação entre as deformações elásticas longitudinal (ε_l) e transversal (ε_t) que ocorre simultaneamente em um material sob tensão [1, 3]

$$\nu_{lt} = -\frac{\varepsilon_\mathrm{t}}{\varepsilon_\mathrm{l}}. \tag{1.9}$$

Quando uma tensão é aplicada ao longo de uma direção, o material sofre um alongamento nessa direção, resultando em um deformação correspondente. Em materiais usuais, esse alongamento provoca uma contração nas direções perpendiculares à força aplicada, caracterizando a deformação transversal e, consequentemente, um valor de $\nu > 0$, como mostrado no lado esquerdo da fig. 1.3. Existe também uma classe de materiais que apresentam $\nu < 0$, chamados de materiais auxéticos [58], em que a estrutura se expande lateralmente quando esticada.

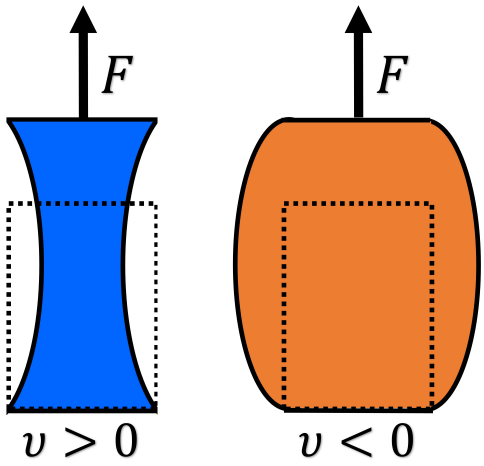

Figura 1.3: Ilustração da razão de Poisson (ν) em materiais convencionais ($\nu > 0$) e materiais auxéticos ($\nu < 0$).

1.4 Efeitos Calóricos

Os efeitos calóricos são definidos por mudanças reversíveis de temperatura em resposta a aplicações de determinados campos externos. Dependendo do campo externo aplicado, os efeitos calóricos recebem diferentes nomenclaturas. Os materiais magnetocalóricos (MC) apresentam alterações de temperatura quando submetidos a campos magnéticos, materiais eletrocalóricos (EC) reagem a campos elétricos e materiais mecanocalóricos (mC) respondem a aplicações de tensão na estrutura. Além disso, os efeitos elastocalóricos (eC) e barocalóricos (BC) fazem parte do efeito mC, correspondendo à aplicação de tensão uniaxial e mudanças na pressão hidrostática, respectivamente [59].

Os efeitos calóricos possuem o potencial de revolucionar a próxima geração de máquinas térmicas e sistemas de refrigeração. Eles aparecem como uma alternativa aos usuais equipamentos que se baseiam na compressão do vapor de gases que podem poluir a atmosfera, reduzindo o impacto ambiental das tecnologias de resfriamento [60]. Em particular, o efeito eC foi observado pela primeira vez por John Gough [61] no século 19 ao notar um aumento da temperatura da borracha ao ser esticada rapidamente e posteriormente estudado com maior aprofundamento por James Joule [62]. Essas descobertas abriram o caminho para diversos estudos na área. Tendo em vista o aumento no interesse em sistemas de refrigeração miniaturizados [63], vemos cada vez mais na literatura tentativas de encontrar materiais eC mais eficientes e um aumento nos estudos do efeito eC em nanoestruturas [64–70].

1.5 Constantes elásticas

Se uma tensão homogênea σ_{ij} é aplicada em um cristal, a deformação homogênea ε_{ij} resultante é tal que cada uma de suas componentes é linearmente dependente de todas

as componentes da tensão [56]. Assim, a forma generalizada da lei de Hooke pode ser definida como

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl}, \tag{1.10}$$

onde s_{ijkl} são as chamadas constantes elásticas de *compliance*, ou simplesmente *compliance*, e vale a convenção de soma de Einstein sobre os índices que se repetem em todas as equações dessa seção. A eq. (1.10) pode ser escrita de uma forma alternativa em que a tensão é escrita em função da deformação

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{ij}, \tag{1.11}$$

e nesse caso C_{ijkl} são as constantes elásticas de rigidez do cristal.

C_{ijkl} e s_{ijkl} formam tensores de ordem 4 [56]. Um tensor é definido a partir de sua lei de transformação. No caso de um tensor de ordem 4, seu elemento T_{ijkl} deve se transformar, com a mudança de eixos, para T'_{ijkl} da seguinte forma:

$$T'_{ijkl} = a_{im}a_{jn}a_{ko}a_{lp}T_{mnop}, \tag{1.12}$$

onde os fatores a_{ij} representam os cossenos entre os eixos novos e antigos, chamados de cossenos diretores, e T'_{ijkl} é o elemento do tensor transformado. Em nosso caso, iremos trabalhar com a mudança de um conjunto de eixos mutualmente perpendiculares para um outro conjunto com a mesma origem. Dessa forma, a relação angular entre os novos eixos x'_i e os eixos antigos x_i pode ser visualizada em uma tabela de cossenos diretores

	x_1	x_2	x_3
x'_1	a_{11}	a_{12}	a_{13}
x'_2	a_{21}	a_{22}	a_{23}
x'_3	a_{31}	a_{32}	a_{33}

onde a_{ij} é o cosseno do ângulo entre x'_i e x_j.

As constantes de *compliance* s_{ijkl} formam um tensor de ordem 4 e a prova pode ser feita da seguinte forma. σ_{ij} e ε_{ij} são tensores de ordem 2 e, portanto, seguem suas respectivas leis de transformação de tensores [56]

$$\varepsilon'_{ij} = a_{ik}a_{jl}\varepsilon_{kl}, \tag{1.13}$$

$$\sigma_{mn} = a_{om}a_{pn}\sigma'_{op}, \tag{1.14}$$

e, da eq. (1.10), temos que ε_{kl} pode ser escrito como

$$\varepsilon_{kl} = s_{klmn}\sigma_{mn}. \tag{1.15}$$

Combinando as eqs. (1.13) a (1.15) obtemos a relação

$$\varepsilon'_{ij} = a_{ik}a_{jl}s_{klmn}a_{om}a_{pn}\sigma'_{op} = s'_{ijop}\sigma'_{op}. \tag{1.16}$$

Comparando os termos e trocando os nomes dos subscritos "*dummy*" temos que

$$s'_{ijkl} = a_{im}a_{jn}a_{ko}a_{lp}s_{mnop}, \tag{1.17}$$

que é justamente a lei de transformação da eq. (1.12). De forma similar, as constantes C_{ijkl} também formam um tensor de ordem 4 [56].

A nomenclatura C_{ijkl} com 4 subscritos pode ser simplificada seguindo a notação de Voigt [56, 71]. Com essa notação, os dois primeiros subscritos são abreviados para apenas um número de 1 até 6 e os dois últimos subscritos também são abreviados da mesma forma seguindo o esquema: 11 $\rightarrow$ 1; 22 $\rightarrow$ 2; 33 $\rightarrow$ 3; 23,32 $\rightarrow$ 4; 13,31 $\rightarrow$ 5 e 12,21 $\rightarrow$ 6. Por exemplo, as constantes C_{1123} e C_{1231} podem ser abreviadas para C_{14} e C_{65}, respectivamente.

1.6 Dinâmica Molecular Clássica

A Dinâmica Molecular (DM) Clássica é um método de simulação computacional de sistemas clássicos de muitos corpos e se baseia na resolução numérica das equações diferenciais de movimento [4, 72]. Para um sistema com N partículas, temos que

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i\ddot{\mathbf{R}}_i(t) = -\frac{\partial U(\mathbf{R}^N)}{\partial \mathbf{R}_i}, \tag{1.18}$$

sendo $\mathbf{F}_i$, m_i e $\mathbf{R}_i$ a força atuando na i-ésima partícula, sua massa e posição, respectivamente. $\mathbf{R}^N$ representa o conjunto de vetores que determinam a localização das partículas, $\mathbf{R}^N = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N\}$. $U(\mathbf{R}^N)$ é a função potencial responsável por descrever todas as interações entre as partículas do nosso sistema.

De forma geral, a expressão para o potencial pode ser escrita em termos das posições das partículas [5]

$$U = \sum_i u_1(\mathbf{R}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) + \ldots, \tag{1.19}$$

no qual $u_1(\mathbf{R}_i)$ é o termo responsável pelos efeitos de campos externos no sistema. $u_2(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ e $u_3(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k)$ representam as interações entre pares e tripletos de partículas, respectivamente. Uma descrição mais detalhada sobre os potenciais utilizados nesse trabalho é feita na seção 1.6.3.

1.6.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A descrição mais completa de um sistema de N átomos é dada pela equação de Schrödinger dependente do tempo

$$H\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r},t)}{\partial t}, \tag{1.20}$$

sendo $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r},t)$ a função de onda do sistema que depende das posições dos N núcleos $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_N)$ e N^{e} elétrons $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_{N^{\mathrm{e}}})$. O Hamiltoniano do sistema é dado por [73]

$$H = U^{\mathrm{ee}}(\mathbf{r}) + U^{\mathrm{ZZ}}(\mathbf{R}) + U^{\mathrm{eZ}}(\mathbf{R},\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^{N^{\mathrm{e}}}\frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m_{\mathrm{e}}} - \sum_{\alpha=1}^{N}\frac{\hbar^2\nabla_\alpha^2}{2m_\alpha}, \tag{1.21}$$

onde m_α e m_{e} são as massas do núcleo α e do elétron, respectivamente. Os laplacianos (∇^2) nos termos de energia cinética atuam nos elétrons i ou núcleos α de acordo com o seu subscrito. Os termos de energia potencial $U^{\mathrm{ee}}(\mathbf{r})$, $U^{\mathrm{ZZ}}(\mathbf{R})$, e $U^{\mathrm{eZ}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$ representam, respectivamente, interações elétron-elétron, núcleo-núcleo, e elétron-núcleo,

$$U^{\mathrm{ee}} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j\\ i\neq j}}^{N^{\mathrm{e}}}\frac{e^2}{\|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j\|},\quad U^{\mathrm{ZZ}} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{\alpha,\beta\\ \alpha\neq\beta}}^{N}\frac{e^2Z_\alpha Z_\beta}{\|\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{R}_\beta\|},\quad U^{\mathrm{eZ}} = \sum_{i=1}^{N^{\mathrm{e}}}\sum_{\beta=1}^{N}\frac{-e^2Z_\beta}{\|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_\beta\|},$$

no qual $Z_{\beta(\alpha)}$ é a carga do núcleo β (α).

A Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), também chamada de aproximação adiabática, é uma suposição fundamental para a validade dos métodos de DM clássica e nos ajuda a simplificar consideravelmente a eq. (1.20) [73]. A ideia por trás da ABO se baseia na diferença entre os movimentos dos núcleos e elétrons do átomo. Sabemos que massa de repouso do próton é cerca de 1836 vezes maior que a do elétron, enquanto a força que cada um impõe ao outro é da mesma magnitude. Assim, é coerente pensar que, de um ponto de vista clássico, o elétron responderá rapidamente ao movimento do próton, em contraste com os prótons que irão reagir lentamente ao movimento do elétron. Dessa forma, podemos assumir que à medida que os prótons se deslocam, os elétrons encontram instantaneamente a sua configuração adequada do estado fundamental.

Dado que não ocorram transições eletrônicas causadas pela dinâmica nuclear, a ABO nos permite desacoplar a dinâmica dos núcleos e elétrons e escrever a função de onda na forma separável [73, 74]

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r},t) = \psi^{\mathrm{e}}(\mathbf{r},\mathbf{R})\psi^{\mathrm{nuc}}(\mathbf{R},t), \tag{1.22}$$

onde a dependência temporal está inclusa somente na função de onda do núcleo ψ^{nuc} e a função de onda dos elétrons ψ^{e} depende das posições dos núcleos. Inserindo a eq. (1.22)

na eq. (1.20) temos a seguinte relação

$$\frac{-\hbar^2}{2}\left[\sum_{i=1}^{N^{\mathrm{e}}}\frac{\psi^{\mathrm{nuc}}\nabla_i^2\psi^{\mathrm{e}}}{m_{\mathrm{e}}}+\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{\psi^{\mathrm{nuc}}\nabla_\alpha^2\psi^{\mathrm{e}}}{m_\alpha}+\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{2\boldsymbol{\nabla}_\alpha\psi^{\mathrm{e}}\boldsymbol{\nabla}_\alpha\psi^{\mathrm{nuc}}}{m_\alpha}+\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{\psi^{\mathrm{e}}\nabla_\alpha^2\psi^{\mathrm{nuc}}}{m_\alpha}\right]+ \\ +\left(U^{\mathrm{ee}}+U^{\mathrm{ZZ}}+U^{\mathrm{eZ}}\right)\psi^{\mathrm{e}}\psi^{\mathrm{nuc}}=i\hbar\psi^{\mathrm{e}}\frac{\partial\psi^{\mathrm{nuc}}}{\partial t}. \quad (1.23)$$

Dado que $m_\alpha >> m_{\mathrm{e}}$, o segundo somatório dentro dos colchetes pode ser desprezado em relação ao primeiro. O gradiente $\boldsymbol{\nabla}_\alpha\psi^{\mathrm{e}}$, presente no terceiro somatório, se anula levando em consideração a ABO. Isso ocorre pois assumimos que ψ^{e} está em um mínimo em relação às posições dos núcleos. Além disso, ψ^{e} deve satisfazer a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\frac{-\hbar^2}{2m_{\mathrm{e}}}\sum_{i=1}^{N^{\mathrm{e}}}\nabla_i^2\psi^{\mathrm{e}}+\left(U^{\mathrm{ee}}+U^{\mathrm{eZ}}\right)\psi^{\mathrm{e}}=\varepsilon_0(\mathbf{R})\psi^{\mathrm{e}}, \quad (1.24)$$

onde $\varepsilon_0(\mathbf{R})$ é a energia do estado fundamental para dada configuração dos núcleos. Levando em consideração as simplificações anteriores e substituindo a eq. (1.24) na eq. (1.23), obtemos

$$\frac{-\hbar^2}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{\nabla_\alpha^2\psi^{\mathrm{nuc}}}{m_\alpha}+\left(U^{\mathrm{ZZ}}+\varepsilon_0(\mathbf{R})\right)\psi^{\mathrm{nuc}}=i\hbar\frac{\partial\psi^{\mathrm{nuc}}}{\partial t}, \quad (1.25)$$

que pode ser identificada como a equação de Schrödinger dependente do tempo para os núcleos na presença de um campo potencial da forma $U(\mathbf{R})=U^{\mathrm{ZZ}}(\mathbf{R})+\varepsilon_0(\mathbf{R})$.

Utilizando o teorema de Ehrenfest e considerando o valor médio do operador posição como a posição clássica dos átomos, a eq. (1.25) pode ser reescrita na forma da segunda lei de Newton com as seguintes relações [74, 75]

$$\frac{\mathrm{d}\langle\mathbf{R}\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}\langle[\mathbf{R},H]\rangle=\frac{1}{2m_\alpha i\hbar}\left\langle\left[\mathbf{R},\mathbf{P^2}\right]\right\rangle=\frac{\langle\mathbf{P}\rangle}{m_\alpha}, \quad (1.26)$$

$$\frac{\mathrm{d}\langle\mathbf{P}\rangle}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{i\hbar}\langle[\mathbf{P},H]\rangle=\frac{1}{i\hbar}\langle[\mathbf{P},U(\mathbf{R})]\rangle=-\langle\boldsymbol{\nabla}U(\mathbf{R})\rangle. \quad (1.27)$$

Combinando as eqs. (1.26) e (1.27) obtemos

$$m_\alpha\frac{\mathrm{d}^2\langle\mathbf{R}\rangle}{\mathrm{d}t^2}=-\langle\boldsymbol{\nabla}U(\mathbf{R})\rangle. \quad (1.28)$$

1.6.2 Integração Numérica

Existem diferentes algoritmos capazes de realizar a integração numérica das equações de movimento de Newton. Um dos mais utilizados em simulações de DM clássica é o chamado algoritmo de Verlet [76]. Sua derivação parte da expansão de Taylor até terceira

ordem da posição da partícula em torno do tempo t [4, 5]

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}(t)}{2}\Delta t^2 + \frac{\dddot{\mathbf{r}}(t)}{3!}\Delta t^3 + \mathcal{O}\big(\Delta t^4\big),$$
$$\mathbf{r}(t-\Delta t) = \mathbf{r}(t) - \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}(t)}{2}\Delta t^2 - \frac{\dddot{\mathbf{r}}(t)}{3!}\Delta t^3 + \mathcal{O}\big(\Delta t^4\big).$$

Somando as duas expressões e isolando o termo $\mathbf{r}(t+\Delta t)$ temos

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}\big(\Delta t^4\big). \tag{1.29}$$

Com a eq. (1.29), vemos que o cálculo das posições no passo de tempo seguinte possui um erro local de ordem $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ e necessita das posições $\mathbf{r}(t)$ e $\mathbf{r}(t-\Delta t)$ e aceleração $\ddot{\mathbf{r}}(t)$. A velocidade não é necessária para o cálculo das posições, porém ela é importante para outras propriedades como temperatura e energia cinética. Ela pode ser derivada da seguinte forma [4]

$$2\dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \mathcal{O}\big(\Delta t^3\big) = \mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t-\Delta t), \tag{1.30}$$
$$\dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \mathcal{O}\big(\Delta t^3\big) = \frac{\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t-\Delta t)}{2}, \tag{1.31}$$
$$\dot{\mathbf{r}}(t) + \mathcal{O}\big(\Delta t^2\big) = \frac{\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t-\Delta t)}{2\Delta t}, \tag{1.32}$$

sendo o erro local de ordem $\mathcal{O}(\Delta t^2)$.

Neste trabalho usaremos uma variação do algoritmo de Verlet conhecido como Velocity-Verlet [77]. Nessa variação, a velocidade é calculada explicitamente e com erro local de ordem $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ enquanto são geradas trajetórias idênticas ao algoritmo de Verlet. Além disso, o algoritmo é numericamente estável, reversível no tempo e garantido de conservar o momento linear dado que forças conservativas sejam utilizadas [5].

O algoritmo pode ser explicado da seguinte forma. No primeiro passo, a velocidade é atualizada em meio passo de tempo com o valor da aceleração em t [5]

$$\dot{\mathbf{r}}(t+\tfrac{1}{2}\Delta t) = \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{\ddot{\mathbf{r}}(t)}{2}\Delta t. \tag{1.33}$$

Essa nova velocidade é utilizada para avançar a posição das partículas de t para $t+\Delta t$ [5]

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t+\tfrac{1}{2}\Delta t)\Delta t. \tag{1.34}$$

No último passo, é refeito o cálculo das forças com as novas posições para obter a aceleração em $t+\Delta t$. Esse novo valor da aceleração é usado para atualizar o valor das velocidades no passo de tempo completo [5]

$$\dot{\mathbf{r}}(t+\Delta t) = \dot{\mathbf{r}}(t+\tfrac{1}{2}\Delta t) + \frac{\ddot{\mathbf{r}}(t+\Delta t)}{2}\Delta t. \tag{1.35}$$

1.6.3 Potenciais Interatômicos

Nesta seção detalharemos os dois potenciais interatômicos utilizados neste trabalho chamados de *Adaptative Intermolecular Reactive Empirical Bond Order* (AIREBO) e *Reax Force Field* (ReaxFF).

1.6.3.1 AIREBO

Com o objetivo de utilizar a dinâmica molecular para modelar a deposição química de vapor (CVD) de filmes de diamante, Brenner propôs em 1990 uma função potencial capaz de descrever as principais características das ligações químicas de hidrocarbonetos [78]. Essa função é conhecida como *Reactive Empirical Bond Order* (REBO) e utiliza como base a expressão de Tersoff [79] no ajuste ("*fitting*") de uma série de moléculas pequenas tal como estruturas de grafite e diamante.

A energia de ligação, seguindo o formalismo de Abell-Tersoff, é escrita como a soma sobre os átomos do sistema

$$E_b = \frac{1}{2}\sum_i E_i, \tag{1.36}$$

onde cada E_i é dado pelo somatório sobre os vizinhos j próximos do átomo i

$$E_i = \sum_{j(\neq i)} (V_R(r_{ij}) - b_{ij}V_A(r_{ij})). \tag{1.37}$$

Os termos $V_R(r_{ij})$ e $V_A(r_{ij})$ na eq. (1.37) correspondem a interações repulsivas e atrativas, respectivamente. r_{ij} é a distância entre os átomos vizinhos próximos i e j e b_{ij} é um fator de acoplamento de muitos corpos que determina a intensidade da ligação dos átomos i e j com base no ambiente local do átomo i. Entretanto, como discutido por Brenner [78], essa expressão falha em descrever algumas propriedades do carbono como diferenciar ligações duplas conjugadas, em que ligações duplas e simples se alternam, e não conjugadas, por exemplo. Desse modo, foi proposta uma nova expressão capaz de corrigir os problemas encontrados enquanto era capaz de manter a descrição do grafite e diamante, na forma [78]

$$E^{\text{REBO}} = \sum_i \sum_{j(>i)} \big(V_R(r_{ij}) - \bar{b}_{ij}V_A(r_{ij})\big), \tag{1.38}$$

onde $\bar{b}_{ij} = (b_{ij} + b_{ji})/2$.

Em 2002, Brenner *et al.* [80] propuseram uma versão aprimorada do potencial REBO. Foi mostrado que as funções $V_R(r_{ij})$ e $V_A(r_{ij})$ originais não eram capazes de descrever simultaneamente e com precisão as distâncias de equilíbrio, energias, e constantes de força para ligações carbono-carbono. Dessa forma, na versão do REBO de segunda geração, os autores propõem novas expressões para os termos de repulsão e atração da

eq. (1.38). Com as alterações propostas, os autores mostram que as novas funções levam a uma melhor descrição das propriedades de moléculas de hidrocarbonetos citadas anteriormente [80].

Apesar de produzir uma descrição precisa de interações intramoleculares de hidrocarbonetos, o potencial REBO não leva em consideração interações intermoleculares. Assim, Stuart *et al.* [81] apresentaram um potencial chamado de *Adaptive Intermolecular* REBO (AIREBO) que se baseia no potencial REBO e adiciona um tratamento adaptativo de interações não ligadas e que também dependem de ângulos diedrais. As interações intermoleculares são modeladas a partir de um potencial de Lennard-Jones (LJ) $12-6$

$$V_{ij}^{\mathrm{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right]. \tag{1.39}$$

Um dos problemas que surge com a presença do termo de LJ é a barreira repulsiva que impede os átomos não ligados de se aproximarem o suficiente para interagirem através do potencial REBO. Dessa forma, os autores definiram 3 critérios para determinar quando a interação de LJ entre os átomos deveria ser desligada:

1. distância separando os átomos;
2. força de qualquer interação de ligação entre os átomos;
3. rede de ligações conectando os átomos.

Assim, dois átomos sentirão uma repulsão de LJ a curtas distâncias apenas se não forem propensos a formar uma ligação química e se não forem vizinhos (1-4) conectados em sequência na mesma molécula. Esses critérios são necessários uma vez que ligar/desligar a interação LJ dependendo apenas da distância entre os átomos é um método inadequado e incapaz de contabilizar as variações no ambiente químico [81].

A expressão matemática completa para a interação LJ entre os átomos i e j é dada por

$$E_{ij}^{\mathrm{LJ}} = S(t_r(r_{ij}))S(t_b(b_{ij}^*))C_{ij}V_{ij}^{\mathrm{LJ}}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))]C_{ij}V_{ij}^{\mathrm{LJ}}(r_{ij}). \tag{1.40}$$

O significado dos termos $S(t)$, C_{ij}, $t_r(r_{ij})$ e $t_b(b_{ij})$ é discutido na ref. [81]. A outra componente incluída no AIREBO é a parte dependente dos ângulos diedrais ω. A função potencial, nesse caso, é dada por

$$V^{\mathrm{tors}}(\omega) = \epsilon\left[\frac{256}{405}\cos^{10}\left(\frac{\omega}{2}\right) - \frac{1}{10}\right], \tag{1.41}$$

e é implementada através da expressão

$$E^{\text{tors}} = \frac{1}{2}\sum_{i}\sum_{j\neq i}\sum_{k\neq i,j}\sum_{l\neq i,j,k} w_{ij}(r_{ij})w_{jk}(r_{jk})w_{kl}(r_{kl}) \times V^{\text{tors}}(\omega_{ijkl}), \tag{1.42}$$

sendo w_{ij} os termos de "*bond weight*". Esses termos são utilizados como uma representação da ligação entre os átomos i e j. Átomos ligados, não ligados e parcialmente dissociados são indicados pelos valores $w_{ij} = 1$, $w_{ij} = 0$ e $0 < w_{ij} < 1$, respectivamente [81].

Dessa forma, a energia de todo o sistema com o potencial AIREBO é dada pela soma

$$E = E^{\text{REBO}} + E^{\text{LJ}} + E^{\text{tors}}. \tag{1.43}$$

1.6.3.2 ReaxFF

Desenvolvido por van Duin *et. al* em 2001 [82] e aprimorado em 2008 [83] com a adição de dados provenientes de simulações quânticas sobre estados de transição e reatividades químicas importantes para a oxidação de hidrocarbonetos ao conjunto de treinamento original, o campo de força ReaxFF fornece a energia do sistema pela soma de diferentes contribuições parciais de energia.

A equação que descreve a energia do sistema é dada por

$$E_{\text{ReaxFF}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{tors}} + \\ + E_{\text{conj}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}}, \tag{1.44}$$

sendo E_{bond} o termo referente à energia de ligação entre um par de átomos. E_{over} e E_{under} são correções relacionadas ao excesso e deficiência de coordenação nos átomos, respectivamente. E_{val} representa o termo de energia do ângulo entre duas ligações ("*valence angle*") que leva em consideração 3 átomos conectados em sequência. E_{pen} é responsável por incluir uma penalidade de energia em sistemas com duas ligações duplas dividindo o mesmo átomo, como na estrutura do aleno. E_{tors} é o termo dependente de ângulos diedrais que leva em consideração 4 átomos conectados em sequência. E_{conj} descreve a contribuição de efeitos de conjugação na energia da molécula. E_{vdW} e E_{Coulomb} são termos que adicionam interações de van der Waals e Coulomb, respectivamente, entre todos os átomos do sistema.

A ideia fundamental do ReaxFF é que a ordem de ligação (BO'_{ij}) entre pares de átomos pode ser obtida diretamente pela distância entre os átomos (r_{ij}) e é dada pela equação [82]

$$BO'_{ij} = BO^{\sigma}_{ij} + BO^{\pi}_{ij} + BO^{\pi\pi}_{ij}, \tag{1.45}$$

na qual a contribuição das ligações σ, π, e $\pi\pi$ são separadas em termos diferentes. Para longas distâncias, $BO'_{ij} = 0$ e todas as contribuições intramoleculares se anulam [82].

1.6.4 Termostatos

Através da resolução das equações de movimento de Newton, a DM clássica é capaz de caracterizar o *ensemble* microcanônico (NVE), no qual o número de partículas, volume, e energia são mantidos constantes. No entanto, para simular as condições em que experimentos são realizados, usualmente em temperatura constante, se torna necessário simular essa condição de temperatura do sistema que estamos estudando. Com esse propósito, foram desenvolvidos algoritmos sofisticados chamados de termostatos. Esses algoritmos envolvem modificações nas equações de movimento que podem incluir termos estocásticos ou efeitos determinísticos [5].

Neste trabalho, usaremos o termostato estocástico de **Langevin** que imita o acoplamento do sistema em estudo com um banho térmico. Isso é feito por meio de duas modificações nas equações de movimento que incluem um termo de "força aleatória", responsável pela parte estocástica do algoritmo, e um termo de "força de atrito" proporcional à velocidade das partículas. A equação de Langevin é uma equação diferencial que descreve o movimento Browniano de partículas em um líquido e pode ser escrita como [5]

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{f} - \xi\mathbf{v} + \sigma\dot{\mathbf{w}} = \mathbf{f} - \gamma\mathbf{p} + \sigma\dot{\mathbf{w}}, \tag{1.46}$$

onde $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v} = \mathbf{p}/m$. Os últimos termos da eq. (1.46) correspondem às forças de interação entre as partículas, forças de atrito por efeito do solvente e "forças aleatórias", representadas pelo chamado processo de Wiener ($\mathbf{w}$), respectivamente [5]. O coeficiente de atrito ξ e a constante de amortecimento γ se relacionam com o coeficiente de difusão D das partículas, quando $\mathbf{f} = 0$, pela equação [5]

$$\xi = m\gamma = \frac{k_B T}{D}. \tag{1.47}$$

O coeficiente σ diz respeito à intensidade das "forças aleatórias" e, por meio do teorema de flutuação-dissipação, se correlaciona com ξ por [5]

$$\sigma = \sqrt{2\xi k_B T} = k_B T\sqrt{\frac{2}{D}}. \tag{1.48}$$

Outro termostato que será empregado é o termostato determinístico **Nosé-Hoover**. Considerando um sistema físico de N partículas com coordenadas $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ em um volume fixo V e com energia potencial $\phi(\mathbf{r})$, Nosé propôs a introdução de um novo grau de liberdade s, que atua como um reservatório térmico [84]. Assim, a lagrangiana do sistema estendido pode ser escrita como

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^{\,2} - \phi(\mathbf{r}) + \frac{Q}{2}\dot{s}^2 - (f+1)k_B T \ln(s), \tag{1.49}$$

onde Q é um parâmetro com dimensão de energia $\cdot$ tempo^2 que atua como a "massa" do movimento de s. f, k_B, e T são o número de graus de liberdade do sistema, a constante de Boltzmann, e o valor de temperatura definido externamente, respectivamente. O termo $(f+1)k_BT\ln(s)$ está associado com a energia potencial da variável s. Nosé mostra que essa escolha de lagrangiana gera um *ensemble* compatível com a distribuição canônica do *ensemble* NVT [84].

Com a eq. (1.49), obtemos os momentos conjugados de $\mathbf{r}_i$ e s,

$$\mathbf{p}_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i, \tag{1.50}$$

$$p_s \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}} = Q\dot{s}, \tag{1.51}$$

e, assim, podemos escrever a Hamiltoniana estendida do sistema na forma

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \phi(\mathbf{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + (f+1)k_BT\ln(s). \tag{1.52}$$

Esse tratamento de Nosé é equivalente à seguinte mudança de coordenadas [4],

$$\begin{aligned} r' &= r, \\ p' &= p/s, \\ s' &= s, \\ \Delta t' &= \Delta t/s, \end{aligned} \tag{1.53}$$

onde as variáveis com sobrescrito "linha" são reais e as variáveis sem sobrescrito são virtuais. Da eq. (1.52), podemos escrever as equações de movimento das variáveis virtuais,

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2}, \\ \frac{\mathrm{d}\mathbf{p}_i}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}_i} = F(\mathbf{r}_i), \\ \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}, \\ \frac{\mathrm{d}p_s}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\partial H}{\partial s} = \sum_i \frac{p_i^2}{m_i s^3} - \frac{(f+1)k_BT}{s}. \end{aligned} \tag{1.54}$$

Um ano depois, Hoover mostrou que escrevendo as eq. (1.54) em função das variáveis reais, definindo $\zeta = \dot{s}$, e fazendo a transformação $(f+1) \to f$, obtemos as

relações [85],

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i s} \rightarrow \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}'_i}{\mathrm{d}t'} = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i}, \tag{1.55}$$

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{p}_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{p}'_i s}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{p}'_i}{\mathrm{d}t} s + \mathbf{p}'_i \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = F(\mathbf{r}_i) \rightarrow \frac{\mathrm{d}\mathbf{p}'_i}{\mathrm{d}t'} = F(\mathbf{r}_i) - \zeta \mathbf{p}'_i, \tag{1.56}$$

$$\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}t} = \frac{\dot{p}_s}{Q} = \frac{1}{Q}\left[\sum_i \frac{p_i'^2}{m_i s} - \frac{f k_B T}{s}\right] \rightarrow \frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}t'} = \frac{1}{Q}\left[\sum_i \frac{p_i'^2}{m_i} - f k_B T\right], \tag{1.57}$$

que dependem apenas das variáveis reais $\{\mathbf{r}'_i, \mathbf{p}'_i, \zeta\}$ e obedecem à distribuição canônica. ζ atua como um coeficiente de atrito que freia as partículas para manter a temperatura média do sistema constante.

2 Metodologia

Neste capítulo serão descritos os programas e *softwares* utilizados durante a pesquisa. Também serão descritos os métodos utilizados para encontrar as constantes elásticas C_{ij} dos GYs e como foi feito o cálculo da dependência angular. Também serão explicados os protocolos de simulação para o estudo do efeito eC das nanofitas de γ-GY e das curvas tensão-deformação do kirigami de γ-GY.

2.1 Programas utilizados

As simulações de DM clássica desse estudo foram feitas com o código *open-source* "Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator" (LAMMPS) [86]. Lançado em 2004, o LAMMPS é uma ferramenta amplamente utilizada na modelagem de materiais em simulações que podem variar entre a escala atômica, meso, e contínua. Uma das razões da sua popularidade é o fato do LAMMPS poder ser executado em processadores individuais ou em paralelo utilizando técnicas de "passagem de mensagem" e decomposição espacial do domínio da simulação que dividem a carga computacional entre todos os processadores disponíveis [87].

O tratamento e visualização dos dados foram feitas com o auxílio da linguagem de programação Python [90–93] e do programa "Wolfram Mathematica" [89]. Desenvolvido pela Wolfram Research, o Wolfram Mathematica é capaz de resolver equações, realizar manipulações algébricas, e lidar com complexas funções matemáticas, além de oferecer ferramentas para a criação de gráficos 2D e 3D.

A visualização e edição das estruturas foram feitas com o programa "Visual Molecular Dynamics" (VMD) [88]. O VMD é distribuido gratuitamente e permite a visualização, animação, e análise de sistemas biomoleculares por meio de gráficos 3D e uma ampla variedade de estilos de renderização e métodos de coloração.

2.2 Constantes Elásticas

A energia elástica por unidade de área U em função da deformação aplicado em uma estrutura pode ser descrita como [71, 94]

$$U = \frac{1}{2}C_{11}\varepsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2}C_{22}\varepsilon_{yy}^2 + C_{12}\varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + 2C_{66}\varepsilon_{xy}^2, \tag{2.1}$$

onde $\varepsilon_{xx}(\varepsilon_{yy})$ é a deformação na direção $x(y)$ e ε_{xy} é a deformação de cisalhamento definida como $\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}\right)$, sendo u_x e u_y as amplitudes dos deslocamentos ao longo da direção x e y, respectivamente. C_{11}, C_{12}, C_{22} e C_{66} são constantes elásticas da estrutura escritas seguindo a notação de Voigt [56, 71].

A partir da eq. (2.1) é possível calcular cada um dos coeficientes C_{ij} através de uma série de simulações em condições específicas. Uma vez obtidos todos os C_{ij}, somos capazes de determinar as propriedades elásticas da estrutura seguindo o método proposto por Andrew *et al.* [95]. As propriedades citadas na seção 1.3 podem ser computadas com as relações [57, 71, 95]

$$E_x = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{22}}, \tag{2.2}$$

$$G = C_{66}, \tag{2.3}$$

$$\beta_x = \frac{C_{22} - C_{12}}{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}, \tag{2.4}$$

$$\nu_{xy} = \frac{C_{12}}{C_{22}}, \tag{2.5}$$

sendo E_x o módulo de Young na direção x, G o módulo de cisalhamento, β_x a compressibilidade linear na direção x e ν_{xy} a razão de Poisson sendo x e y a direção paralela e perpendicular à força sendo aplicada, respectivamente.

O cálculo de C_{11} é feito por meio de uma simulação de deformação uniaxial na direção x enquanto a dimensão da estrutura ao longo do eixo y é mantida constante. Desse modo, como $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{xy} = 0$, da eq. (2.1) temos a relação

$$U = \frac{1}{2}C_{11}\varepsilon_{xx}^2, \tag{2.6}$$

que nos permite obter C_{11} pelo ajuste ("*fitting*") de um conjunto de valores U vs. ε_{xx}, desde que o valor máximo de ε_{xx} esteja dentro do regime elástico de deformação da estrutura. A constante C_{22} é obtida de forma análoga aplicando deformação na direção y e mantendo a dimensão da estrutura no eixo x constante. Para a constante C_{12}, é necessário realizar uma simulação de deformação biaxial que consiste em aplicar o mesmo valor de deformação nas direções x e y ao mesmo tempo. Nessas condições, temos que $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon$ e da eq. (2.1) temos

$$U = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22} + 2C_{12})\varepsilon^2 \tag{2.7}$$

$$U = \Upsilon\varepsilon^2. \tag{2.8}$$

O valor de Υ é obtido com um ajuste similar aos casos anteriores e o valor de C_{12}, então,

é dado pela equação

$$C_{12} = \frac{1}{2}(2\Upsilon - C_{11} - C_{22}), \tag{2.9}$$

em que são utilizados os valores de C_{11} e C_{22} calculados anteriormente.

A constante elástica C_{66} é determinada através de uma simulação com apenas ε_{xy} presente na estrutura. As dimensões ao longo dos eixos x e y são mantidas constantes ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0$) e o cisalhamento, em nosso caso, é aplicado na direção x fazendo $\partial u_y/\partial x = 0$ e $\partial u_x/\partial y = \varepsilon$. Assim, temos que $\varepsilon_{xy} = \varepsilon/2$ e substituindo na eq. (2.1) obtemos a relação que nos possibilita calcular C_{66} pelo ajuste do conjunto de pontos U vs. ε

$$U = \frac{1}{2}C_{66}\varepsilon^2. \tag{2.10}$$

Existe um outro método para obter a constante C_{66} seguindo o que é discutido na ref. [71]. Quando apenas deformação de cisalhamento $\varepsilon_{ij} = \varepsilon$ estiver sendo aplicado na estrutura, a forma da deformação pode ser alterada se realizarmos uma rotação de 45° dos eixos i e j mantendo eles no mesmo plano. Assim, a deformação de cisalhamento é equivalente à uma extensão de $\frac{1}{2}\varepsilon$ ao longo de um dos eixos rotacionados e uma contração de $\frac{1}{2}\varepsilon$ ao longo do outro eixo. A constante C_{66}, então, pode ser calculada com a seguinte expressão [71]

$$C_{66} = \frac{1}{4}(C_{11} - 2C_{12} + C_{22}). \tag{2.11}$$

2.3 Dependência Angular

Uma vez obtidos os coeficientes C_{ij}, podemos estudar a dependência angular das propriedades citadas na seção 1.3 utilizando a lei de transformação de tensores da eq. (1.12) para cada um dos coeficientes. Estamos interessados na rotação de um ângulo θ em um determinado plano da estrutura bidimensional. Supondo que nossa estrutura esteja no plano xy, queremos uma rotação de θ em torno do eixo z e, portanto, nossos cossenos diretores discutidos na seção 1.5 são dados por

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \cos\theta & -\operatorname{sen}\theta & 0 \\ \operatorname{sen}\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.12}$$

Aplicando a eq. (1.12) para encontrar o valor de C'_{1212}, por exemplo, temos que

$$C'_{1212} = \sum_{nmop} a_{1m}a_{2n}a_{1o}a_{2p}C_{mnop}. \tag{2.13}$$

O cálculo dessa equação pode ser simplificado levando em consideração que essa análise será feita em estruturas 2D. Assim, apenas as constantes C_{11}, C_{12}, C_{22} e C_{66} não são nulas

[56, 95, 96] e podemos levar em consideração apenas os termos que acompanham essas constantes. Então, da eq. (2.13) obtemos

$$\begin{aligned} C'_{1212} = a_{11}a_{21}a_{11}a_{21}C_{1111} + a_{11}a_{21}a_{12}a_{22}C_{1122} + a_{11}a_{22}a_{11}a_{22}C_{1212} + \\ + a_{11}a_{22}a_{12}a_{21}C_{1221} + a_{12}a_{21}a_{11}a_{22}C_{2112} + a_{12}a_{21}a_{12}a_{21}C_{2121} + \\ + a_{12}a_{22}a_{11}a_{21}C_{2211} + a_{12}a_{22}a_{12}a_{22}C_{2222}. \end{aligned}$$

Agrupando os termos da equação e substituindo os respectivos valores de a_{ij} chegamos na relação

$$\begin{aligned} C'_{1212} = \cos^2\theta\,\mathrm{sen}^2\theta\,C_{1111} - \cos^2\theta\,\mathrm{sen}^2\theta(C_{1122} + C_{2211} + C_{1221} + C_{2112}) + \\ + \cos^4\theta\,C_{1212} + \mathrm{sen}^4\theta\,C_{2121} + \mathrm{sen}^2\theta\cos^2\theta\,C_{2222}. \end{aligned}$$

Mudando a notação C_{ijkl} para a notação de Voigt, podemos facilitar a visualização e simplificar ainda mais a equação utilizando a relação $C_{ij} = C_{ji}$ [56]

$$\begin{aligned} C'_{66} =& \cos^2\theta\,\mathrm{sen}^2\theta\,C_{11} - \cos^2\theta\,\mathrm{sen}^2\theta(C_{12} + C_{21} + C_{66} + C_{66}) + \cos^4\theta\,C_{66} + \\ &+ \mathrm{sen}^4\theta\,C_{66} + \mathrm{sen}^2\theta\cos^2\theta\,C_{22} \\ =& \cos^2\theta\,\mathrm{sen}^2\theta(C_{11} + C_{22} - 2C_{12} - 2C_{66}) + \left(\cos^4\theta + \mathrm{sen}^4\theta\right)C_{66}. \end{aligned}$$

Utilizando a eq. (2.11) somos capazes de simplificar ainda mais a expressão encontrada

$$\begin{aligned} C'_{66} =& \cos^2\theta\,\mathrm{sen}^2\theta(4C_{66} - 2C_{66}) + \left(\cos^4\theta + \mathrm{sen}^4\theta\right)C_{66} \\ =& \left(2\cos^2\theta\,\mathrm{sen}^2\theta + \cos^4\theta + \mathrm{sen}^4\theta\right)C_{66} \\ =& \left(\cos^2\theta + \mathrm{sen}^2\theta\right)^2 C_{66}. \end{aligned}$$

Assim, temos que a dependência angular para o coeficiente C_{66} é dada por

$$C'_{66} = C_{66}, \tag{2.14}$$

indicando que o valor de C_{66} não depende do ângulo de rotação, como será ilustrado na seção 3.1. De forma análoga, expressões para os coeficientes C_{11}, C_{12}, e C_{22} em função de θ podem ser calculadas e são dadas por

$$C'_{11} = \cos^4\theta\,C_{11} + \cos^2\theta\,\mathrm{sen}^2\theta(2C_{12} + 4C_{66}) + \mathrm{sen}^4\theta\,C_{22}, \tag{2.15}$$

$$C'_{12} = C_{12}, \tag{2.16}$$

$$C'_{22} = \mathrm{sen}^4\theta\,C_{11} + \cos^2\theta\,\mathrm{sen}^2\theta(2C_{12} + 4C_{66}) + \cos^4\theta\,C_{22}. \tag{2.17}$$

2.4 Protocolos de Simulação

2.4.1 Efeito Elastocalórico

As duas nanofitas de γ-GY utilizadas no estudo do efeito eC estão representadas na fig. 2.1. A estrutura *zigzag* (ZZ) possui aproximadamente 96,5 Å de comprimento e 29,3 Å de largura enquanto a estrutura *armchair* (AC) tem 110,0 Å e 34,7 Å de comprimento e largura, respectivamente. As bordas das estruturas foram passivadas com hidrogênio.

O estudo foi realizado através da simulação do ciclo de Otto proposto por Cantuario e Fonseca [66] e utilizando o potencial AIREBO [81]. Representado na fig. 2.2, o ciclo é composto por uma expansão e relaxação adiabática ($1 \rightarrow 2$ e $3 \rightarrow 4$) e dois processos com volume fixo de troca de calor com um reservatório térmico a 300 K ($2 \rightarrow 3$ e $4 \rightarrow 1$). As variações de tensão ocorrendo com deformação ou volume fixo correspondem a variações na tensão interna da estrutura. As estruturas foram otimizadas inicialmente utilizando algoritmos de gradiente conjugado implementados no LAMMPS [86]. Os critérios de convergência de energia e força utilizados foram 10^{-8} e 10^{-8} eV/Å, respectivamente.

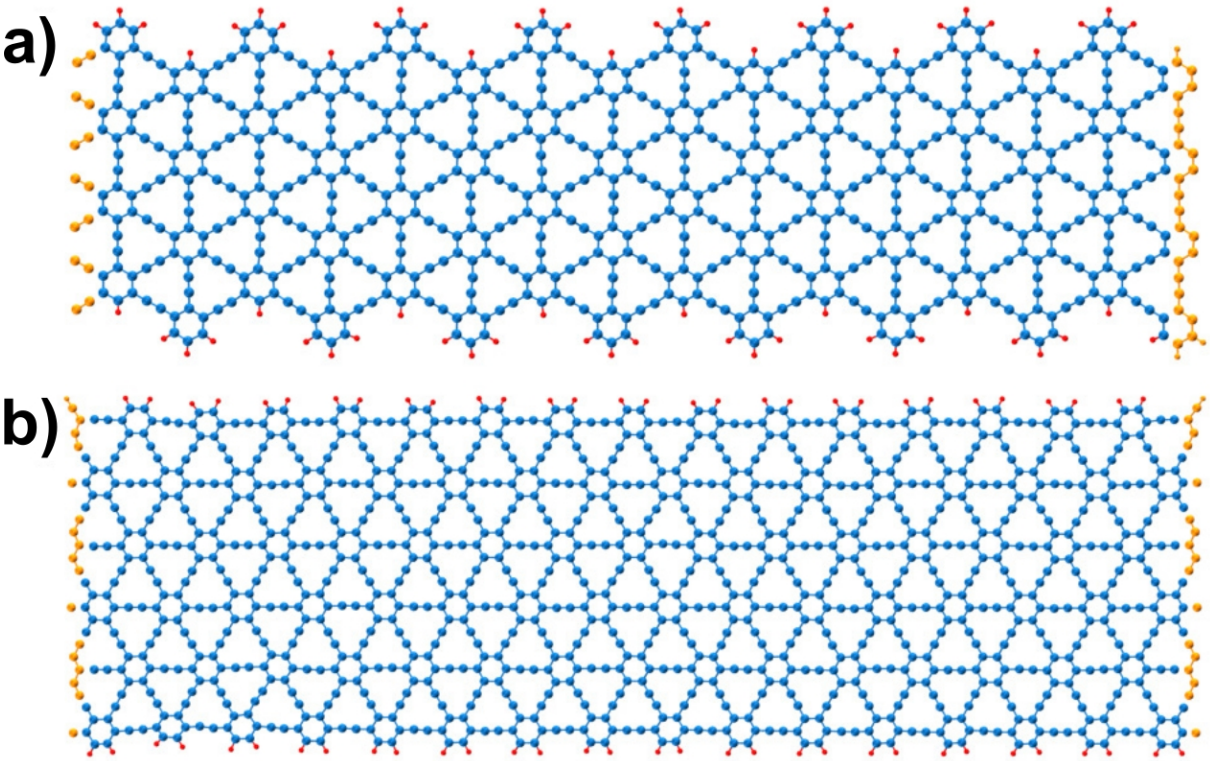

Figura 2.1: Nanofitas de γ-grafino *zigzag* (a) e *armchair* (b). As cores azul e vermelho representam átomos móveis de carbono e hidrogênio, respectivamente. A cor laranja mostra os átomos mantidos fixos ou movidos rigidamente durante as simulações sem condições de contorno periódicas. Imagem reproduzida da ref. [97].

De forma a garantir que a estrutura ao final da otimização seja aquela com a menor energia, seguimos o protocolo proposto por Sihn *et al.* [98]. De acordo com os autores, é importante adicionar um teste dinâmico ao processo de minimização de energia

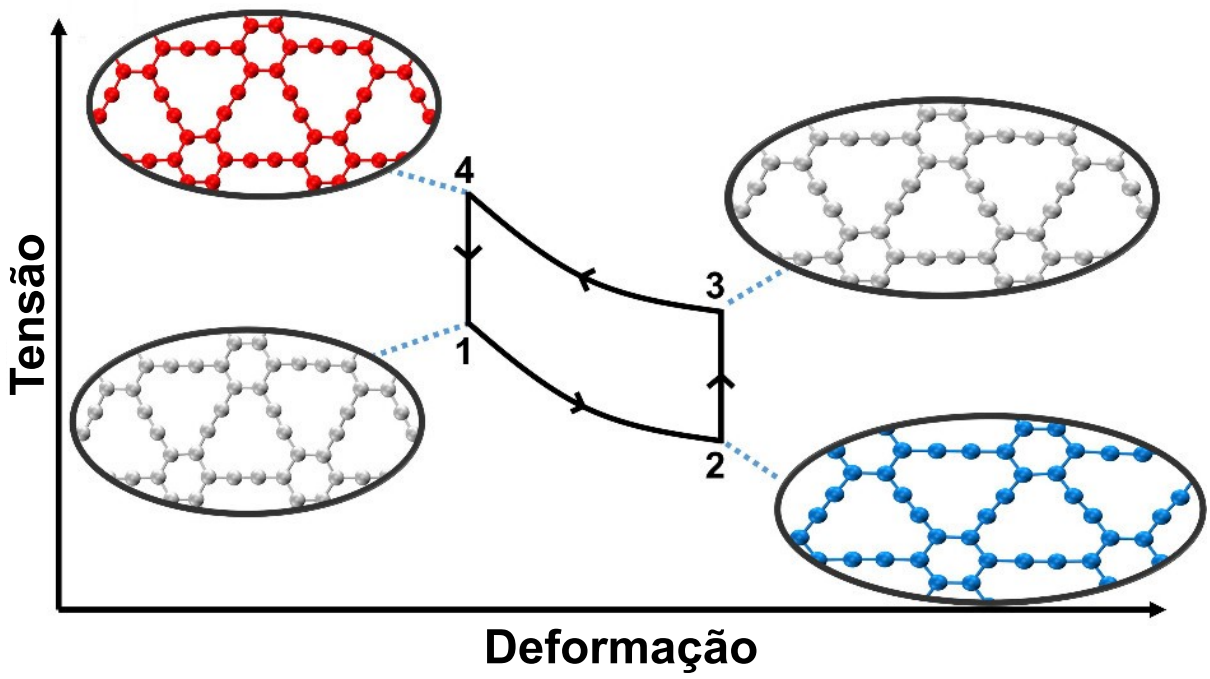

Figura 2.2: Ciclo termodinâmico utilizado no estudo do eC das nanofitas de γ-GY. Imagem reproduzida da ref. [97].

para que ela evolua em direção ao mínimo de energia. Após a aplicação do algoritmo de minimização do LAMMPS, as componentes de força da estrutura como um todo são nulas, porém as componentes com relação aos átomos individualmente podem assumir outros valores. A ideia, então, é deixar o sistema evoluir sem nenhuma restrição por poucos *timesteps* em um *ensemble* microcanônico (NVE). Assim, as velocidades e acelerações dos átomos são atualizadas através dessas componentes de força não nulas de cada átomo e, consequentemente, a energia cinética do sistema aumenta. A energia total do sistema é mantida constante em uma simulação com NVE, portanto, o aumento da energia cinética faz com que a energia potencial diminua pela mesma quantidade, fazendo com que o sistema saia de qualquer mínimo local possível desde que sua barreira não seja grande.

Após o primeiro passo de otimização, nós realizamos a termalização das estruturas em $T_0 = 300\,\mathrm{K}$ e, para isso, dividimos nossas simulações em dois grupos. Simulações com condições periódicas de contorno (PBC) e com comprimentos finitos (CF). Para o caso PBC, simulamos a estrutura equilibrada por 1 ns em um *ensemble* NPT com temperatura $T = T_0$ e pressão $P = 0$. Foram utilizados os parâmetros $\mathrm{P_{DAMP}} = 0{,}5\,\mathrm{ps}$, $\mathrm{T_{DAMP}} = 1\,\mathrm{ps}$ e *timestep* $= 0{,}5\,\mathrm{fs}$. $\mathrm{P_{DAMP}}$ e $\mathrm{T_{DAMP}}$ são, respectivamente, parâmetros de amortecimento que especificam a velocidade com que a pressão e temperatura são relaxadas. O comprimento de equilíbrio L_0, estado de deformação nulo ($\varepsilon = 0$), foi definido como a média do comprimento da estrutura durante os últimos 20 ps de simulação.

Com as estruturas CF, simulamos a estrutura equilibrada por 60 ps com $T = T_0$ usando o termostato de Langevin. Foram empregados os parâmetros *timestep* $= 0{,}5\,\mathrm{fs}$ e $\mathrm{T_{DAMP}} = 1\,\mathrm{ps}$. Para esse caso, nós colocamos a restrição dos átomos das extremidades

(cor laranja da fig. 2.1) se moverem apenas ao longo da direção da nanofita. L_0 foi definido como o tamanho da estrutura após os 60 ps de simulação.

Uma vez realizada a termalização das estruturas, iniciamos a simulação do ciclo termodinâmico no ponto 1 da fig. 2.2. Nos processos de troca de calor ($2 \rightarrow 3$ e $4 \rightarrow 1$), foram realizadas simulações com duração total de 60 ps utilizando *timestep* = 0,5 fs e o termostato de Langevin com $\mathrm{T_{DAMP}} = 1$ ps enquanto o tamanho da estrutura era mantida constante.

Nos processos adiabáticos de expansão e contração ($1 \rightarrow 2$ e $3 \rightarrow 4$), aplicamos inicialmente uma distribuição de Boltzmann de velocidades em 300 K como forma de garantir que a temperatura inicial da simulação fosse exatamente T_0. Em seguida, uma taxa de deformação ("*strain rate*") de 0,001 ps^{-1} foi aplicada durante 100 ps com *timestep* = 0,05 fs. Nos casos PBC, o esticamento/contração da estrutura é feito alterando o comprimento da caixa de simulação na direção desejada. Nos casos CF, a deformação é feita movendo os átomos da extremidade (cor laranja da fig. 2.1) com uma velocidade constante enquanto os átomos da outra extremidade são mantidos fixos.

Além dos casos PBC e CF, também dividimos nossas simulações em outras duas categorias:

1. Estruturas suspensas (SUSP) ou depositadas em um substrato (SUBS);
2. Ciclo termodinâmico iniciando com deformação inicial $\varepsilon_i = 0$ ou $\varepsilon_i = \varepsilon_0$.

As simulações com substrato levaram em consideração uma parede plana fixa e idealizada que interage com as nanofitas gerando uma força sobre os átomos em uma direção perpendicular à parede. A interação ocorre através de um potencial de Lennard-Jones $12-6$ com parâmetros $\epsilon = 0{,}002844$ eV, $\sigma = 2{,}9$ Å e *cutoff* = 10 Å. Esses valores resultaram na distância de equilíbrio entre a parede e nanofita de aproximadamente 3,4 Å.

Os valores específicos de deformação (ε_0) foram obtidos a partir do comportamento da temperatura do sistema em função da deformação durante a fase de expansão do ciclo termodinâmico iniciando com $\epsilon_i = 0$ e estão descritos na seção 3.2.

Dessa forma somos capazes de separar nosso estudo em 16 grupos diferentes. Para evitar qualquer resultado anômalo devido às condições iniciais das simulações, foram feitas 10 simulações diferentes para cada um dos grupos com condições iniciais estatisticamente diferentes mas equivalentes ao mesmo macroestado. Isso foi realizado atribuindo diferentes distribuições de velocidades iniciais nos átomos da estrutura que correspondessem à temperatura de 300 K.

O coeficiente de performance (COP) é um valor importante a ser calculado, dado que ele nos permite comparar a eficiência do nosso sistema com outros tipos de máquinas térmicas e refrigeradores. O COP é dado por

$$\mathrm{COP} = \frac{Q}{W}, \tag{2.18}$$

onde Q e W representam o calor trocado com o banho térmico após a fase de expansão ou contração e o trabalho total por ciclo, respectivamente. Dado que não acontecem trocas de calor durante os processos adiabáticos do ciclo e não há trabalho durante as fases isocóricas, W é calculado pela diferença da energia do sistema entre os passos de expansão ($1 \rightarrow 2$) e contração ($3 \rightarrow 4$)

$$W = W_{\text{expansão}} + W_{\text{contração}} = (E_2 - E_1) + (E_4 - E_3). \tag{2.19}$$

O calor Q pode ser calculado pelo produto da capacidade térmica da nanofita com o respectivo ΔT, uma vez que o trabalho durante os processos de troca de calor é nulo.

Além do COP, outra propriedade importante de ser calculada é a variação de temperatura real (ΔT_{REAL}) das nanofitas devido ao efeito eC. As simulações de DM clássica não incorporam os efeitos quânticos na capacidade térmica das estruturas, tornando necessário o uso da seguinte equação para o cálculo de ΔT_{REAL}

$$Q = C_{\text{REAL}} \Delta T_{\text{REAL}} = C_{\text{MD}} \Delta T_{\text{MD}}, \tag{2.20}$$

$$\Delta T_{\text{REAL}} = \frac{C_{\text{MD}}}{C_{\text{REAL}}} \Delta T_{\text{MD}}, \tag{2.21}$$

onde C_{MD} e ΔT_{MD} são a capacidade térmica e variação de temperatura das estruturas calculadas com as simulações de DM clássica, respectivamente. O valor de C_{MD} de cada um dos casos foi obtido através de uma série de simulações com temperaturas fixas de $T = 50\,\text{K}$ até $T = 700\,\text{K}$ mantendo o tamanho da estrutura fixo e discutido na seção 3.2.2. As simulações tiveram um tempo total de 80 ps para cada valor de temperatura. O controle da temperatura foi feito com o termostato de Langevin e $\text{T}_{\text{DAMP}} = 1\,\text{ps}$. Como não existe na literatura um valor experimental para o calor específico do γ-GY, o valor de $c_{\text{REAL}} = 0{,}4383\,\frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$ foi obtido através de cálculos com DFT [97].

2.4.2 Kirigamis

A estrutura do kirigami de γ-GY que será estudada nesta pesquisa está representada na fig. 2.3. Inicialmente, foi gerada uma fita de γ-GY e a partir dela foram feitos os cortes que geram o padrão que pode ser visualizado. Todos os cortes e bordas do kirigami foram passivados com hidrogênio. O kirigami possui um comprimento $a \approx 334\,\text{Å}$ e largura $b \approx 99\,\text{Å}$. A altura e largura dos cortes internos são $c \approx 70\,\text{Å}$ e $d \approx 8\,\text{Å}$, respectivamente. A distância entre cortes sucessivos do kirigami é $e \approx 49\,\text{Å}$ e o comprimento dos cortes nas beiradas da estrutura é $f \approx 36\,\text{Å}$.

A estrutura inicial foi equilibrada de forma similar ao que foi descrito na seção 2.4.1 para as estruturas com tamanhos finitos. Começando com a minimização, seguindo o protocolo de Sihn *et al.* [98], e logo após a termalização com termostato Langevin em 300 K por 80 ps com a restrição dos átomos das extremidades se moverem apenas no

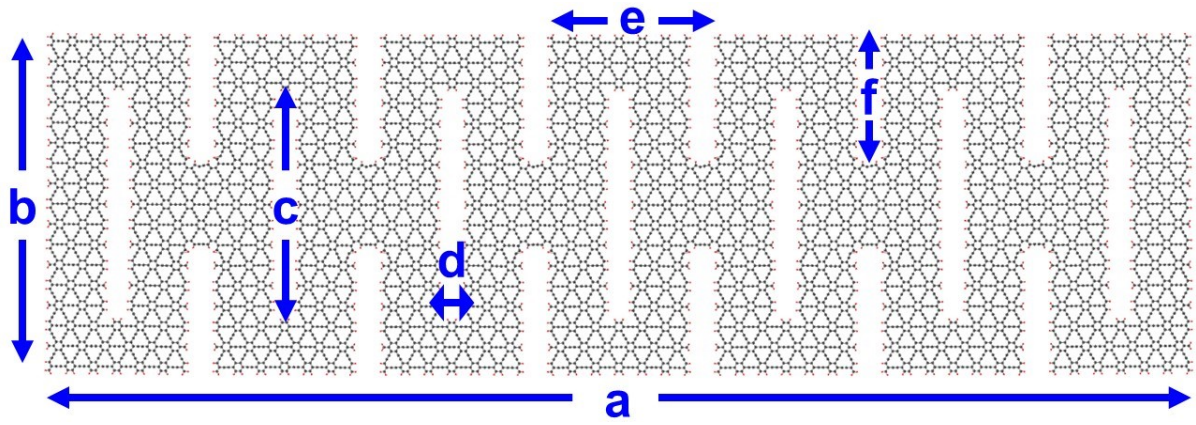

Figura 2.3: Formato inicial do kirigami de γ-GY. O puxamento da estrutura será feito ao longo do seu comprimento e os parâmetros destacados possuem os valores $a \approx 334$ Å, $b \approx 99$ Å, $c \approx 70$ Å, $d \approx 8$ Å, $e \approx 49$ Å e $f \approx 36$ Å.

plano da estrutura. A equilibração da estrutura foi feita separadamente para os potenciais AIREBO e ReaxFF. Foi utilizado *timestep* = 0,5 fs para ambos os casos.

O puxamento da estrutura foi feito fixando os átomos de uma extremidade enquanto nos átomos da outra extremidade era aplicada uma velocidade fixa. No início de cada puxamento, uma distribuição de Boltzmann de velocidades em 300 K era aplicada nos átomos móveis. O puxamento foi realizado até a ruptura total da estrutura. Com o potencial AIREBO, foram estudados os casos com taxas de deformação, "*strain rates*", (SR) $10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$, $10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$ e $10^{-5}\,\mathrm{ps}^{-1}$. Nas simulações com o potencial ReaxFF, foram utilizadas SRs de $10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ e $10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$. Em todos os casos foi utilizado *timestep* = 0,02 fs. Foram simulados casos com e sem a aplicação do termostato de Nosé-Hoover em 300 K durante o puxamento.

O objetivo do estudo é obter as curvas tensão-deformação de cada um dos casos citados. O cálculo da tensão na estrutura é feito através do comando "compute stress/atom" do LAMMPS que nos fornece o tensor de tensão por átomo do grupo selecionado. Em nosso caso estamos interessados apenas na componente xx da tensão dos átomos móveis. Os valores de tensão dados pelo comando citado possuem unidade de pressão $\times$ volume, portanto é preciso dividir o valor fornecido pelo volume dos átomos para obtermos os valores em unidades usuais de tensão. Assim, para estimar o volume dos átomos da nossa estrutura, utilizamos um algoritmo do LAMMPS que se baseia no cálculo do volume de células de Voronoi de cada átomo. Por definição, qualquer posição dentro da célula de Voronoi de determinado átomo está mais perto desse átomo do que de qualquer outro.

Como forma de comparação, o mesmo procedimento foi utilizado em simulações do esticamento de nanofitas de γ-GY sem cortes com a mesma largura e comprimento da estrutura mostrada na fig. 2.3.

3 Resultados

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos para o efeito elasto-calórico nas nanofitas de γ-grafino, o comportamento das curvas de tensão-deformação do kirigami nas diversas situações estudadas e os diagramas polares das propriedades mecânicas dos GYs.

3.1 Diagramas polares

Nesta seção, são apresentados os resultados da dependência angular das propriedades mecânicas dos GYs. A nomenclatura que usaremos nesta seção segue o formato GnYf, onde n indica o número de ligações acetilênicas em sequência na estrutura e f segue a terminologia de Ivanovskii [99] para os 7 grafinos mostrados na fig. 1.1. $f = 1,2,\ldots,7$ representam as estruturas a), b),..., g).

Como antecipado na seção 2.3, o módulo de cisalhamento ($G = C_{66}$) de todas as estruturas é independente do ângulo θ. Para exemplificar esse caso, a fig. 3.1 mostra os gráficos de $G(\theta)$ das estruturas GnY1 (com simetria hexagonal) e GnY5 (sem simetria hexagonal). É possível notar que todas as estruturas apresentam curvas circulares com seu raio diminuindo de acordo com o aumento do número de cadeias acetilênicas. As estruturas com simetria hexagonal GnY1, GnY4, e GnY7, como esperado, também mostram uma independência de θ para as outras propriedades mecânicas além de G. Esses gráficos são mostrados na fig. D.1.

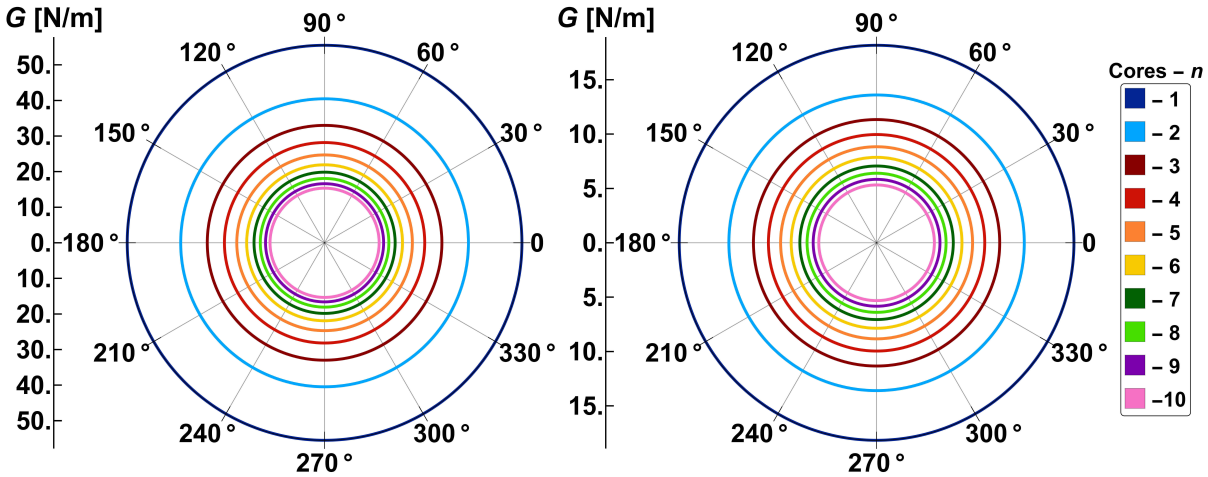

Figura 3.1: Diagramas polares do módulo de cisalhamento dos grafinos GnY1 (esquerda) e GnY5 (direita). As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda.

Os resultados mais interessantes surgem com as estruturas que não apresentam

simetria hexagonal. A fig. 3.2 exibe os gráficos $\beta(\theta)$ das estruturas GnY2, GnY3, GnY5, e GnY6. Vemos que, diferentemente de $G(\theta)$, as curvas possuem formatos que dependem de θ. Para todas as estruturas, os maiores valores de β são encontrados com $\theta = 0$ e 180° enquanto os menores são vistos com $\theta = 90°$ e 270°. As estruturas GnY2 e GnY3 possuem valores de $\beta > 0$ para qualquer θ. Entretanto, com exceção da estrutura G1Y6, vemos que as estruturas GnY5 e GnY6 possuem valores negativos em determinadas regiões, representadas pelas linhas tracejadas da fig. 3.2. Isso indica que, para determinados valores de θ, a compressibilidade linear das estruturas deve ser nula. Com o objetivo de ilustrar melhor o comportamento de β com θ e n, as figs. 3.3 e 3.4 mostram os gráficos de contorno das estruturas GnY5 e GnY6, respectivamente. Vemos que as direções com $\beta = 0$ são aquelas em que θ é um múltiplo de 60° e que $|\beta|$ aumenta com n, como é evidenciado pelo aumento na intensidade das cores vermelhas ($\beta > 0$) e azuis ($\beta < 0$).

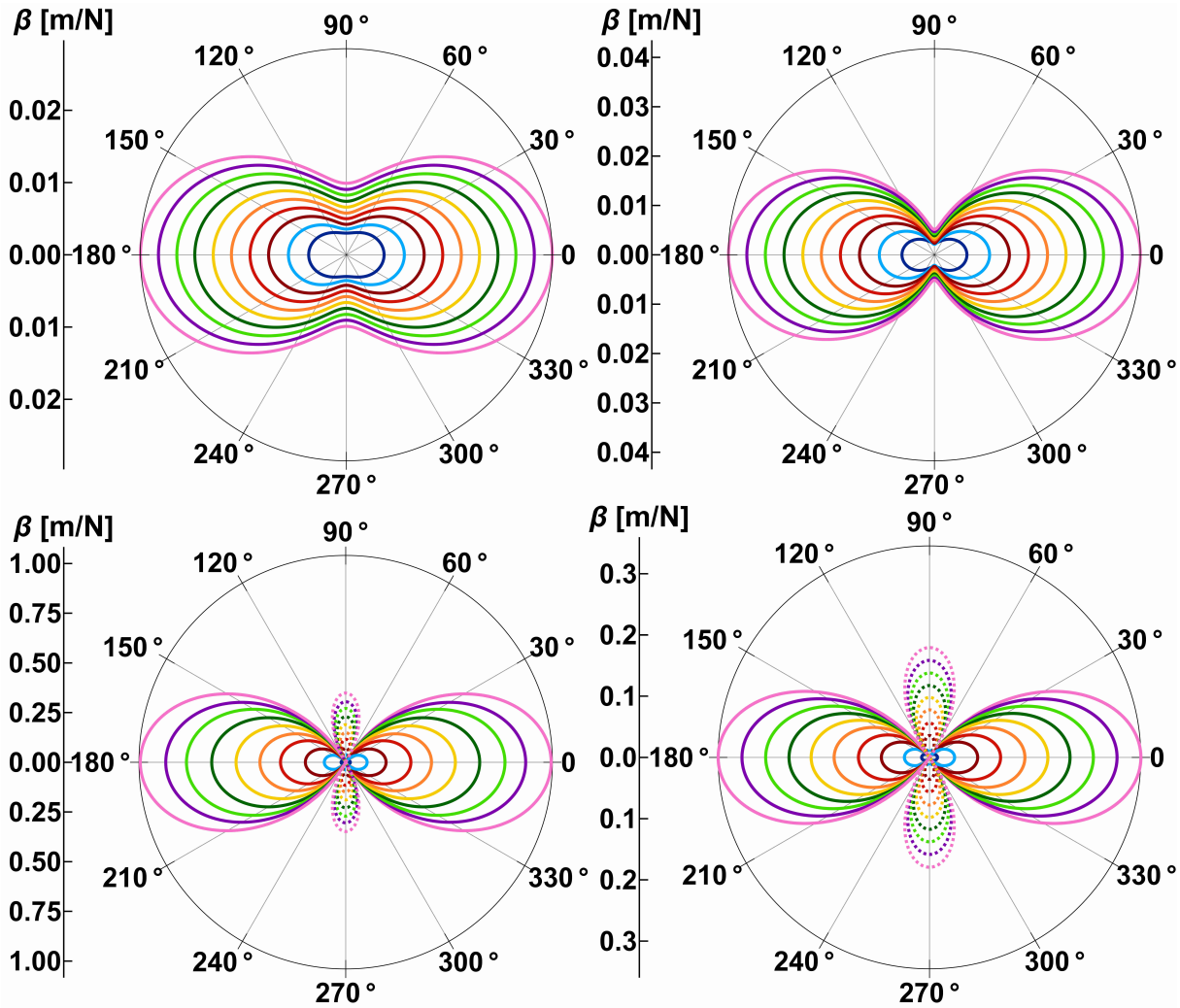

Figura 3.2: Diagramas polares da compressibilidade linear, $\beta(\theta)$, dos grafinos GnY2 (esquerda superior), GnY3 (direita superior), GnY5 (esquerda inferior), e GnY6 (direita inferior). As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda da fig. 3.1. As linhas tracejadas indicam valores negativos.

A dependência angular do módulo de Young das estruturas GnY2 e GnY3 é

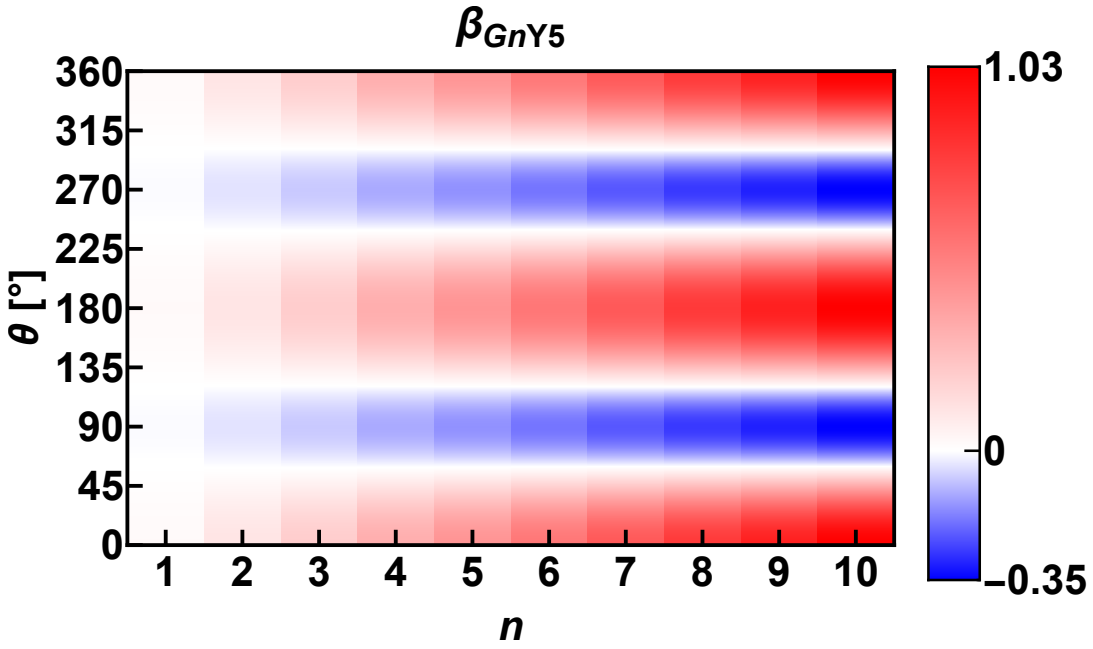

Figura 3.3: Gráfico de contorno da compressibilidade linear, β, das estruturas GnY5. Regiões vermelhas (azuis) indicam valores positivos (negativos) de β, em m/N.

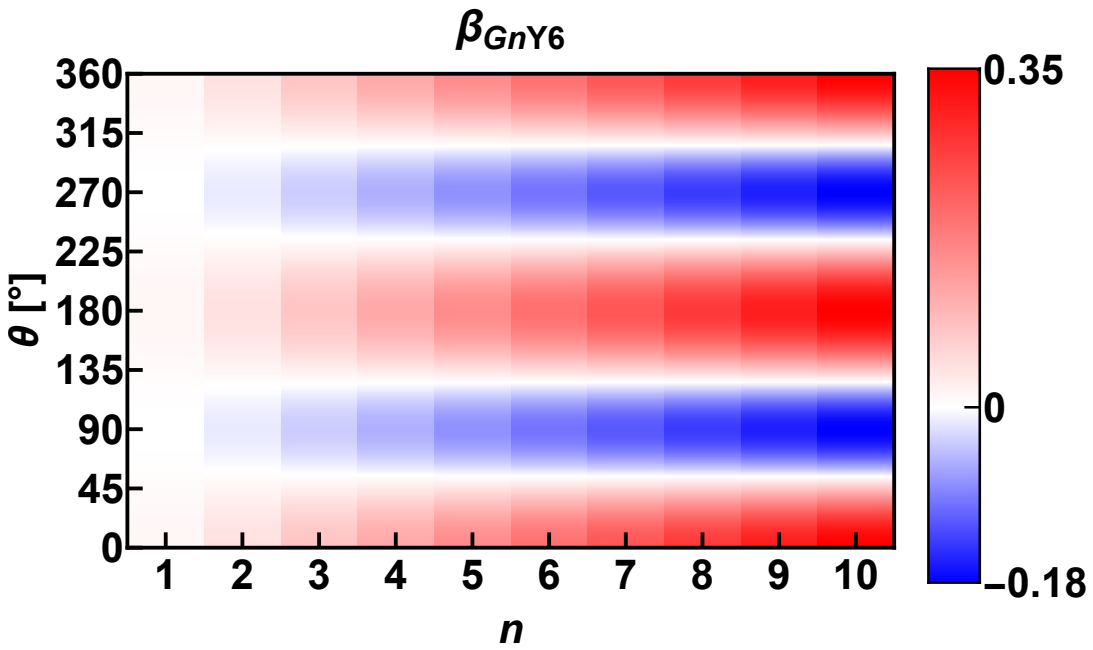

Figura 3.4: Gráfico de contorno da compressibilidade linear, β, das estruturas GnY6. Regiões vermelhas (azuis) indicam valores positivos (negativos) de β, em m/N.

apresentada na fig. 3.5. Vemos que a magnitude de $E(\theta)$ diminui com o aumento de n e os maiores (menores) valores são encontrados em $\theta = 90°$ e $270°$ ($\theta = 0$ e $180°$). No caso das estruturas GnY5 e GnY6, mostradas na fig. 3.6, é possível notar uma variação muito maior de E em relação ao ângulo θ. Os valores máximos de E agora são encontrados em ângulos múltiplos de $\theta = 60°$ enquanto os mínimos são vistos em $\theta = 0$ e $180°$. Nessas estruturas, os ângulos múltiplos de $\theta = 60°$ representam as direções em que estão

alinhadas as cadeias acetilênicas.

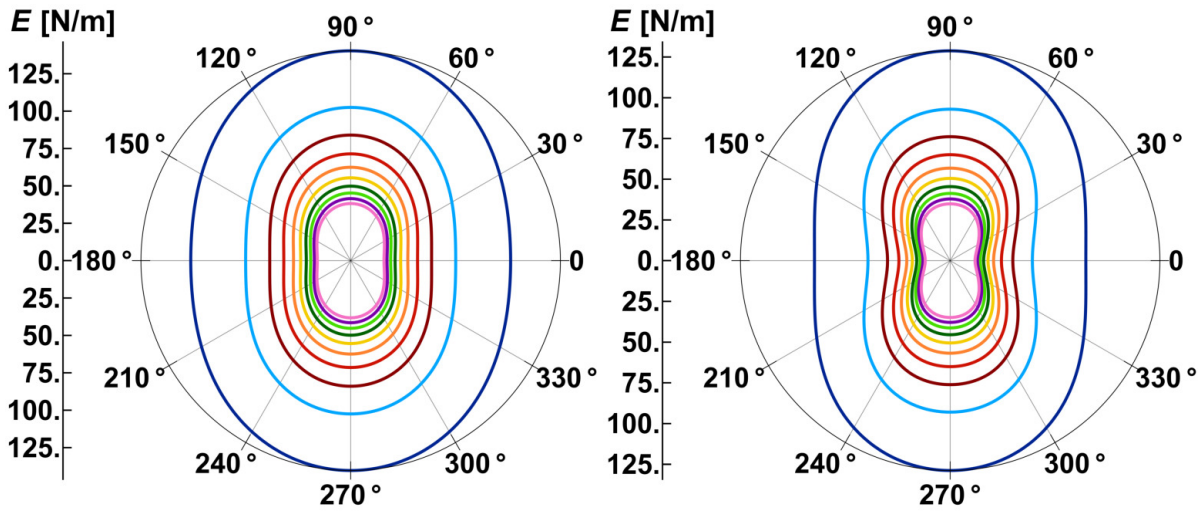

Figura 3.5: Diagramas polares do módulo de Young, $E(\theta)$, dos grafinos GnY2 (esquerda) e GnY3 (direita). As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda da fig. 3.1.

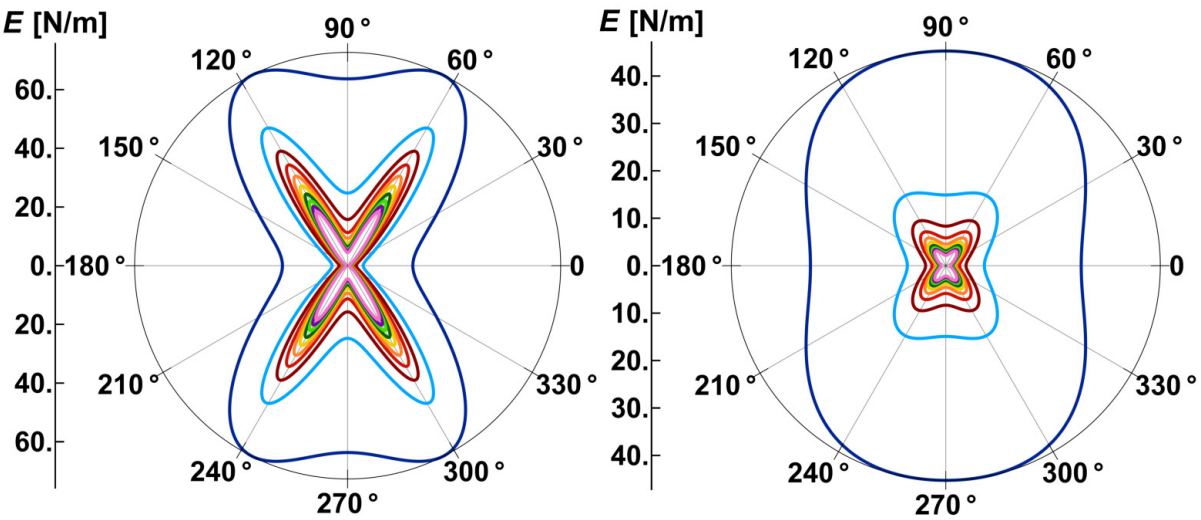

Figura 3.6: Diagramas polares do módulo de Young, $E(\theta)$, dos grafinos GnY5 (esquerda) e GnY6 (direita). As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda da fig. 3.1.

Os resultados para a razão de Poisson das estruturas GnY2, GnY3, GnY5, e GnY6 são apresentados na fig. 3.7. Observamos que a assimetria das estruturas se reflete no comportamento de $\nu(\theta)$, especialmente para as estruturas GnY5. Os valores mais elevados de ν são encontrados em $\theta = 90°$ e $270°$ enquanto os menores são vistos em $\theta = 0$ e $180°$.

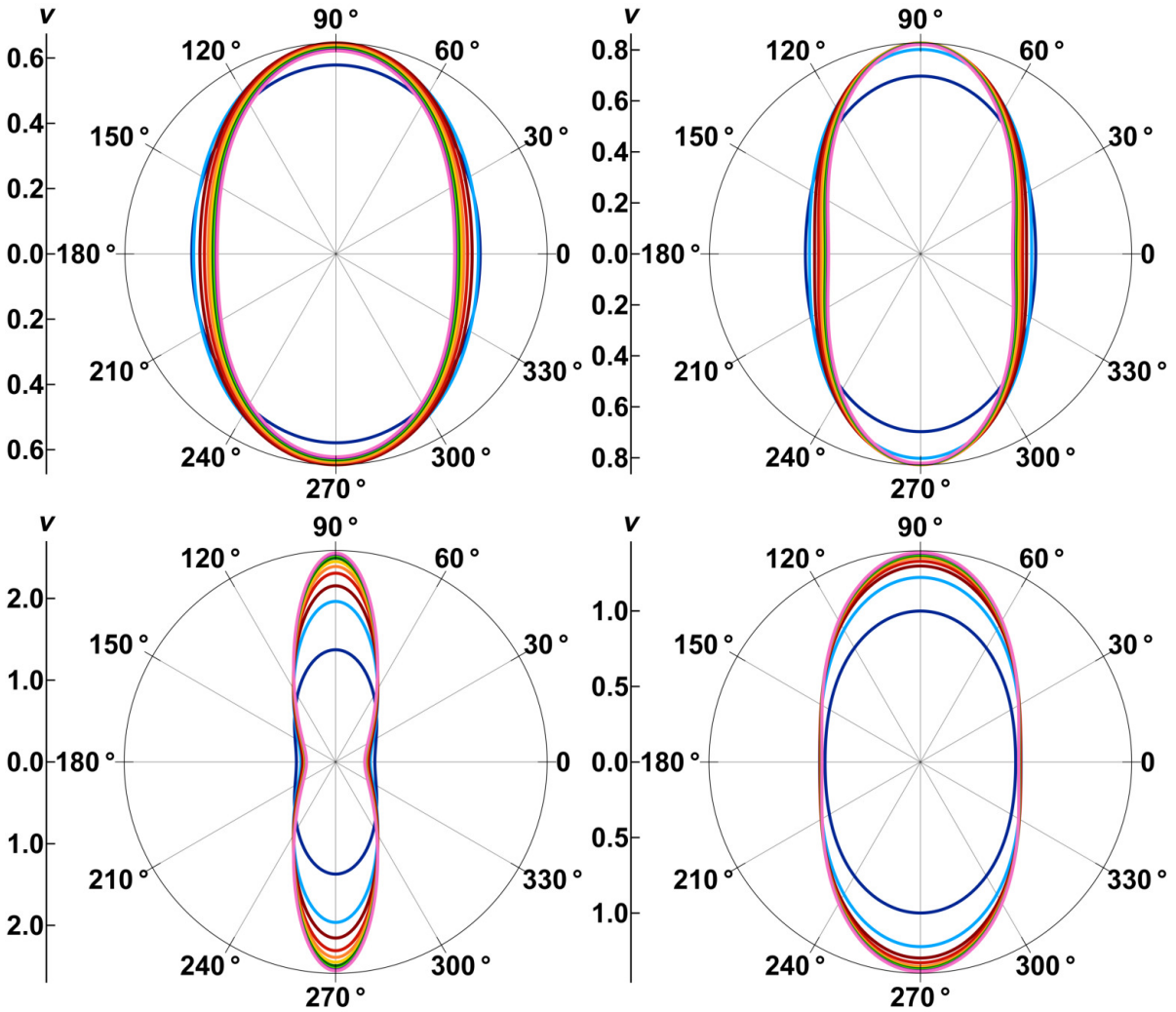

Figura 3.7: Diagramas polares da razão de Poisson, $\nu(\theta)$, dos grafinos GnY2 (esquerda superior), GnY3 (direita superior), GnY5 (esquerda inferior), e GnY6 (direita inferior). As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda da fig. 3.1.

3.2 Efeito Elastocalórico

3.2.1 Definição de ε_0

Dois gráficos de temperatura (T) em função da deformação (ε) usados para obter os valores da deformação de pré-esticamento (ε_0) são mostrados na fig. 3.8. Observamos que a média móvel (a cada 1000 pontos) da temperatura durante as fases de expansão crescia até atingir um valor máximo e depois começava a decair. Assim, realizamos o ajuste de curvas das médias móveis de temperatura de cada caso estudado por uma função do tipo $y = a(x+b)^2 + cx + d$. Conforme descrito na seção 2.4.1, em cada caso, foram realizadas 10 simulações com condições iniciais estatisticamente diferentes. Dessa forma, obtemos o valor de deformação ε_{0j} correspondente ao pico de cada curva e o valor de ε_0 foi definido como a média dos 10 valores de ε_{0j}.

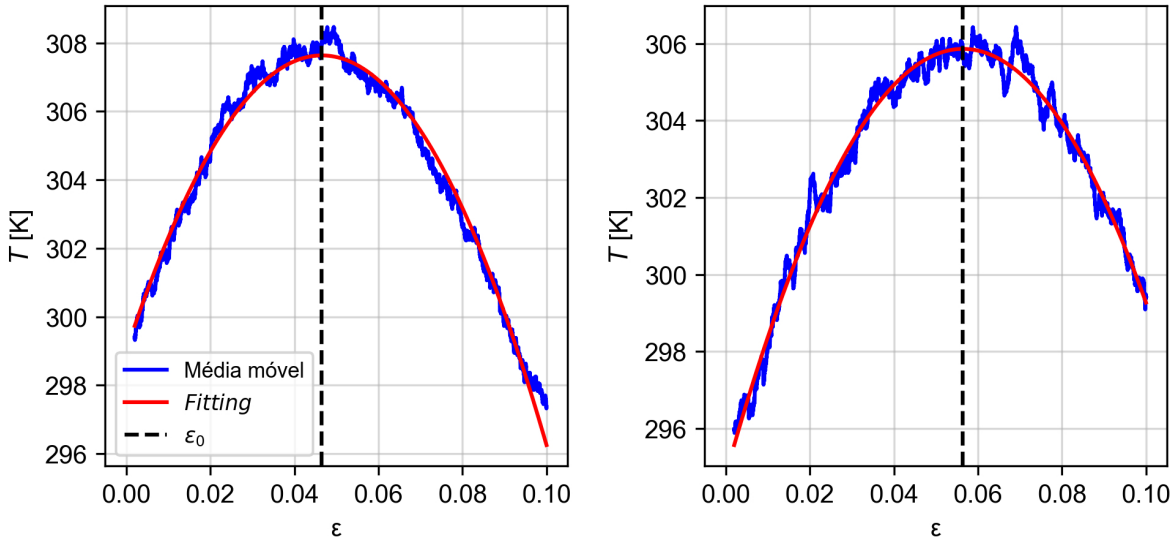

Figura 3.8: Perfis de temperatura das estruturas suspensas sem pré-esticamento AC_{CF} (esquerda) e ZZ_{CF} (direita) durante a fase de expansão. Os ajustes das curvas são mostrados na cor vermelha enquanto em azul são representadas as médias móveis da temperatura.

3.2.2 Calor Específico

A fig. A.1 mostra a variação da temperatura e da energia em função do tempo para cada simulação feita para encontrar o valor de C_{MD}. A média dos valores da temperatura e energia dos últimos 20 ps de cada simulação foi definida como o seu respectivo valor de equilíbrio. Na fig. 3.9, é possível visualizar os valores das energias de equilíbrio em função da sua respectiva temperatura de equilíbrio. Foi realizado um ajuste linear com os dados e os valores de C_{MD} obtidos para a estrutura *zigzag* (ZZ) e *armchair* (AC) foram 0,198 $\frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{K}}$ e 0,304 $\frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{K}}$, respectivamente.

Uma vez que temos os valores da massa de cada estrutura, o valor de C_{MD} pode ser facilmente convertido para o calor específico c_{MD}. Para as estruturas AC (ZZ), foram obtidos os valores de 2,233 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g{\cdot}K}}$ (3,442 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g{\cdot}K}}$) e 2,305 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g{\cdot}K}}$ (3,628 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g{\cdot}K}}$) para os casos PBC e CF, respectivamente.

3.2.3 ΔT_{REAL} e COP

As variações de temperatura ΔT_{REAL} obtidas com a eq. (2.21) em cada um dos casos são mostradas na tabela 3.1. É possível notar que as estruturas pré-esticadas ($\varepsilon_i = \varepsilon_0$) apresentaram um aumento considerável quando comparadas com as estruturas com $\varepsilon_i = 0$, com destaque para a fase de contração da estrutura ZZ_{CF} suspensa e as fases de expansão e contração da estrutura AC_{PBC} no substrato com aumentos relativos maiores que 4000%. Os maiores valores de ΔT_{REAL} foram observados nas fases de expansão (184,1K) e contração (203,2K) da estrutura ZZ_{CF} suspensa e na fase de contração da estrutura ZZ_{CF} no substrato (224,6K). Esse resultado é consistente com o que se observa

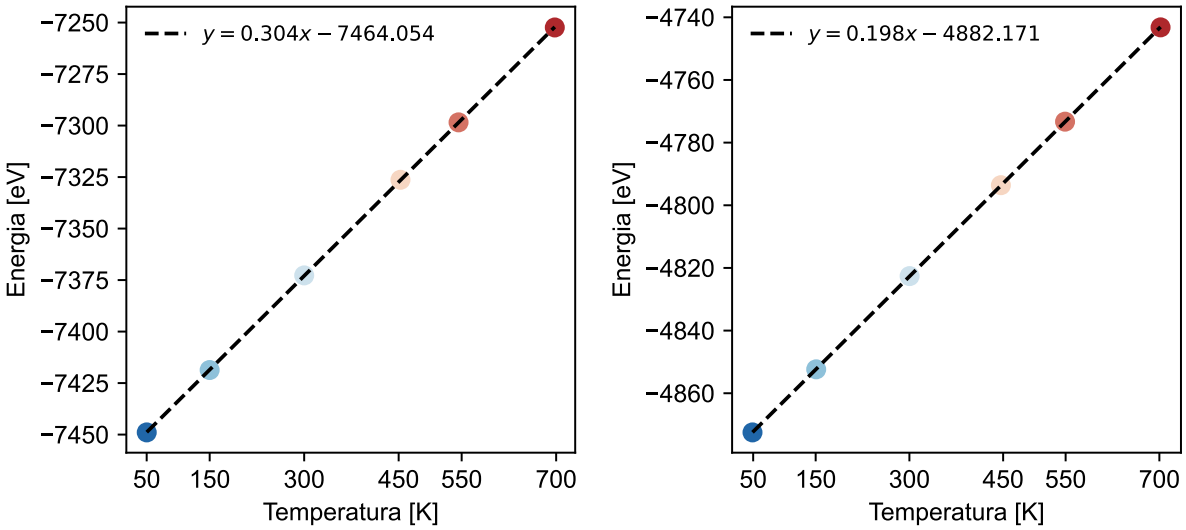

Figura 3.9: Gráficos da energia de equilíbrio em função da temperatura de equilíbrio, mostradas na fig. A.1, para as estruturas suspensas AC_{CF} (esquerda) e ZZ_{CF} (direita). As linhas pontilhadas representam os ajustes lineares dos dados. Imagem adaptada da ref. [97].

na literatura para os efeitos do pré-esticamento na borracha [60].

Tabela 3.1: Média dos valores de ΔT_{REAL}, em K, das 10 simulações feitas em cada caso com as estruturas *armchair* (AC) e *zigzag* (ZZ) durante as fases de expansão e contração do ciclo termodinâmico. Os casos com pré-esticamento estão destacados em **negrito**.

Condições	CF - Comprimento Finito							
	Suspenso				Substrato			
Geometria	AC		ZZ		AC		ZZ	
Deformação Inicial	$\varepsilon_i = 0$	$\varepsilon_i = \varepsilon_0$	$\varepsilon_i = 0$	$\varepsilon_i = \varepsilon_0$	$\varepsilon_i = 0$	$\varepsilon_i = \varepsilon_0$	$\varepsilon_i = 0$	$\varepsilon_i = \varepsilon_0$
Expansão	15,5	**124,6**	23,8	**184,1**	39,9	**118,1**	8,3	**170,4**
Contração	34,2	**139,2**	4,8	**203,2**	49,9	**140,7**	15,8	**224,6**
Condições	PBC - Condições de Contorno Periódicas							
	Suspenso				Substrato			
Geometria	AC		ZZ		AC		ZZ	
Deformação Inicial	$\varepsilon_i = 0$	$\varepsilon_i = \varepsilon_0$	$\varepsilon_i = 0$	$\varepsilon_i = \varepsilon_0$	$\varepsilon_i = 0$	$\varepsilon_i = \varepsilon_0$	$\varepsilon_i = 0$	$\varepsilon_i = \varepsilon_0$
Expansão	11,3	**81,2**	42,9	**154,6**	1,72	**83,3**	60,3	**153,8**
Contração	21,0	**87,3**	33,9	**162,8**	1,91	**88,1**	52,8	**166,0**

As figs. 3.10 e 3.11 mostram a média do COP das 10 simulações feitas em cada um dos casos estudados com a estrutura AC e ZZ, respectivamente. Assim como acontece com ΔT_{REAL}, o pré-esticamento das estruturas faz com que os valores de COP aumentem significativamente. Os valores obtidos se encontram em um intervalo de 0,2 até 15,5. Os melhores valores do COP em refrigeradores baseados na compressão de vapor são por volta de 2,2 [100]. De todas as 32 situações estudadas, 22 casos apresentaram um valor de COP maior que 2,2. Os casos que apresentaram COP $<$ 2,2 foram das estruturas sem pré-esticamento AC_{CF} suspenso, AC_{PBC} suspenso e no substrato, e ZZ_{CF} suspenso e no substrato tanto na fase de expansão como na fase de contração.

Os maiores valores de COP observados foram dos casos com pré-esticamento

da estrutura AC_{PBC}. Durante a fase de expansão (contração), os casos citados exibiram valores de 14,65 (15,51) e 13,60 (14,62) no substrato e suspenso, respectivamente. É possível notar que, para a estrutura AC, a fase de contração apresenta valores maiores que a fase de expansão, com exceção do caso AC_{PBC} substrato sem pré-esticamento.

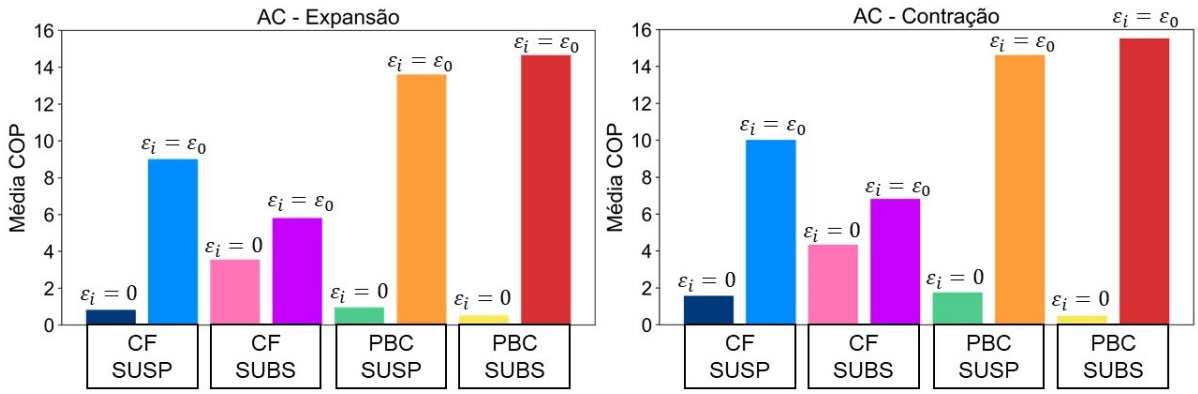

Figura 3.10: Média do COP da estrutura AC nas diferentes condições simuladas. O significado das siglas CF, PBC, SUSP, e SUBS é descrito na seção 2.4.1. ε_i representa o deformação inicial do ciclo termodinâmico. Imagem adaptada da ref. [97].

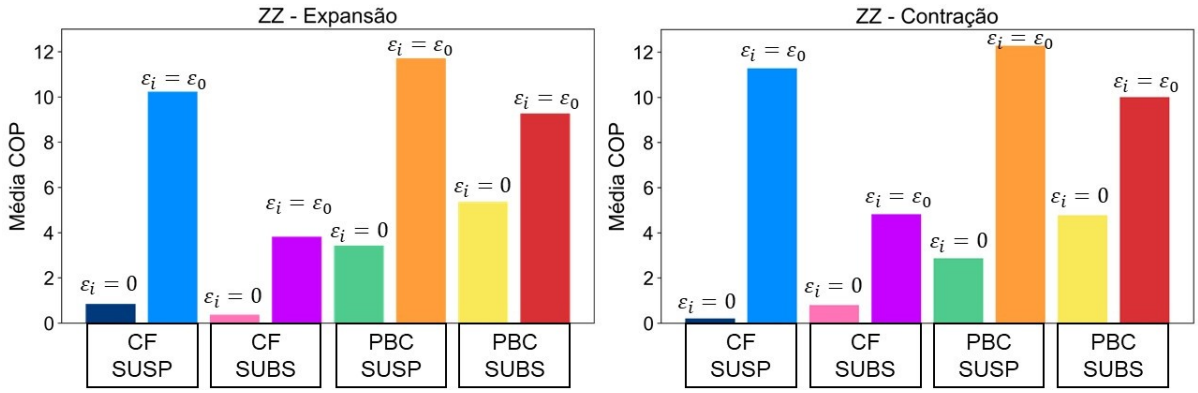

Figura 3.11: Média do COP da estrutura ZZ nas diferentes condições simuladas. O significado das siglas CF, PBC, SUSP, e SUBS é descrito na seção 2.4.1. ε_i representa o deformação inicial do ciclo termodinâmico. Imagem adaptada da ref. [97].

Analisando os resultados da estrutura ZZ, vemos que os maiores valores de COP correspondem aos casos com pré-esticamento ZZ_{PBC} suspenso e ZZ_{CF} no substrato. Apesar de menores que os valores máximos da estrutura AC, os valores do COP para os casos mencionados são mais de 5 vezes maiores que os melhores COP de refrigeradores de compressão de vapor. Semelhante ao caso da estrutura AC, os valores do COP seguem a tendência de serem maiores na fase de contração do que na fase de expansão em 5 dos 8 casos estudados.

3.2.4 Ligações

Para obter mais informações sobre o aumento do COP e ΔT_{REAL} com o pré-esticamento das estruturas, nós analisamos em detalhe como as estruturas com $\varepsilon_i = 0$ variavam com

a aplicação de deformação. A visão lateral das estruturas após a termalização e sem pré-esticamento em cada uma das condições pode ser vista na fig. C.1. É possível notar que as estruturas suspensas possuem um formato mais ondulado do que as estruturas depositadas no substrato. Quando o puxamento é iniciado, as ondulações da estrutura se alinham e depois as ligações químicas começam a ser esticadas de fato.

Assim, o puxamento das nanofitas de γ-GY sem pré-esticamento pode ser dividido em duas fases. Na primeira fase, ocorre o alinhamento das ondulações nas nanofitas na direção do puxamento e as ligações começam a ser esticadas. A segunda fase engloba somente o esticamento das ligações carbono-carbono. Acreditamos que essas duas fases estão relacionadas ao crescimento e depois diminuição da temperatura durante as fases de expansão e contração das estruturas sem pré-esticamento, como ilustrado nas figs. B.1 e B.2. Quando realizamos o ciclo termodinâmico iniciando com $\varepsilon_i = \varepsilon_0$, apenas a segunda fase está presente. Nesse caso, a temperatura das estruturas apenas diminui com o aumento de ε, como mostra a figs. B.3 e B.4.

Desse modo, analisamos o comportamento de diferentes ligações carbono-carbono ao longo das estruturas suspensas durante a fase de expansão. Os nomes de cada ligação são mostrados na fig. 3.12. Após o processo de minimização de energia a 0 K, seguindo o protocolo de Sihn *et al.* [98], foram obtidos com o potencial ReaxFF os valores de 1,44 Å para as ligações no benzeno, 1,44 Å para ligações simples, e 1,22 Å para ligações triplas. Por outro lado, utilizando o potencial AIREBO, os comprimentos de ligação obtidos foram 1,40 Å para as ligações no benzeno, 1,39 Å para ligações simples, e 1,33 Å para ligações triplas. As figs. 3.13 e 3.14 mostram a evolução dos comprimentos de ligação das estruturas ZZ e AC, respectivamente. As linhas pretas representam as médias móveis de cada grupo de ligação. Realizamos um ajuste linear dessas médias móveis em duas regiões diferentes: $\varepsilon < \varepsilon_0$ e $\varepsilon > \varepsilon_0$. Os coeficientes angulares das retas obtidas são apresentados na tabela 3.2.

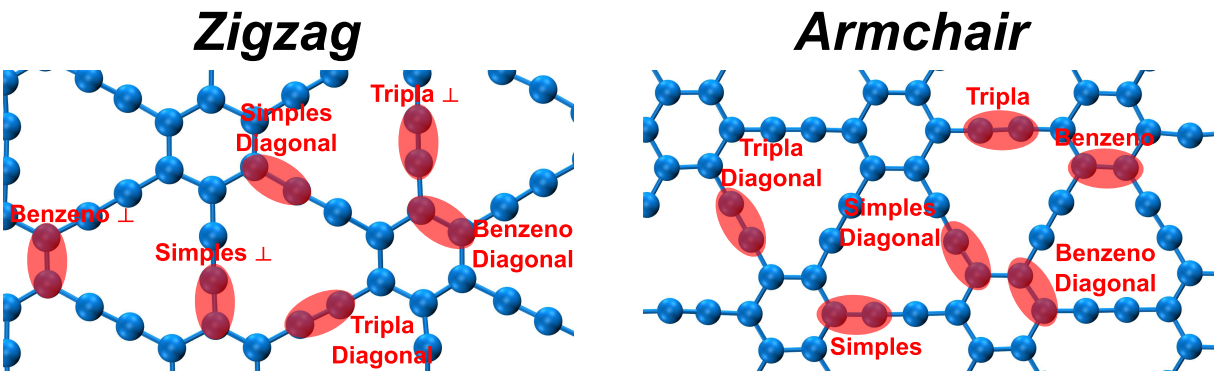

Figura 3.12: Identificação dos tipos de ligações estudadas nas estruturas *Zigzag* (ZZ) e *Armchair* (AC).

É possível notar que as mudanças mais significativas na taxa de variação do comprimento das ligações ocorrem nas ligações que suportam a maior parte da tensão aplicada, destacadas em negrito na tabela 3.2. Para as estruturas AC (ZZ), são as liga-

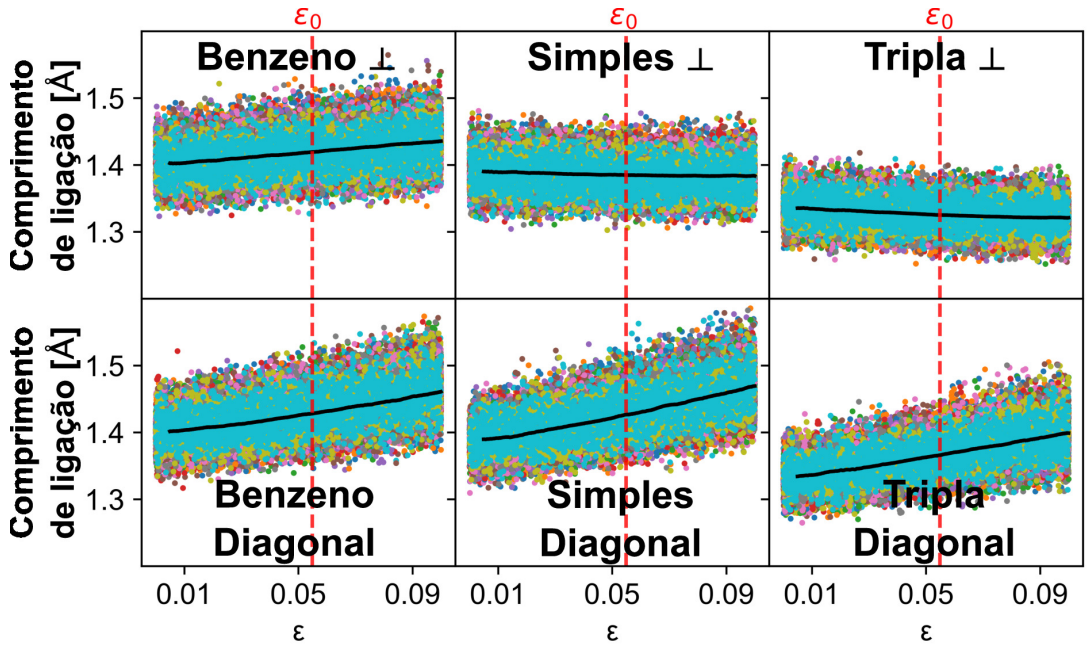

Figura 3.13: Evolução dos comprimentos de 6 ligações carbono-carbono das estruturas suspensas sem pré-esticamento ZZ. O significado de cada um dos nomes é mostrado na fig. 3.12. Foram realizadas as medições de cada ligação em 30 regiões diferentes da estrutura. As curvas pretas representam as médias móveis de todas as 30 regiões. Ligações perpendiculares estão representadas pelo símbolo ⊥. As linhas tracejadas mostram o valor de $\varepsilon_0 = 0{,}055$ da estrutura ZZ. Imagem adaptada da ref. [97].

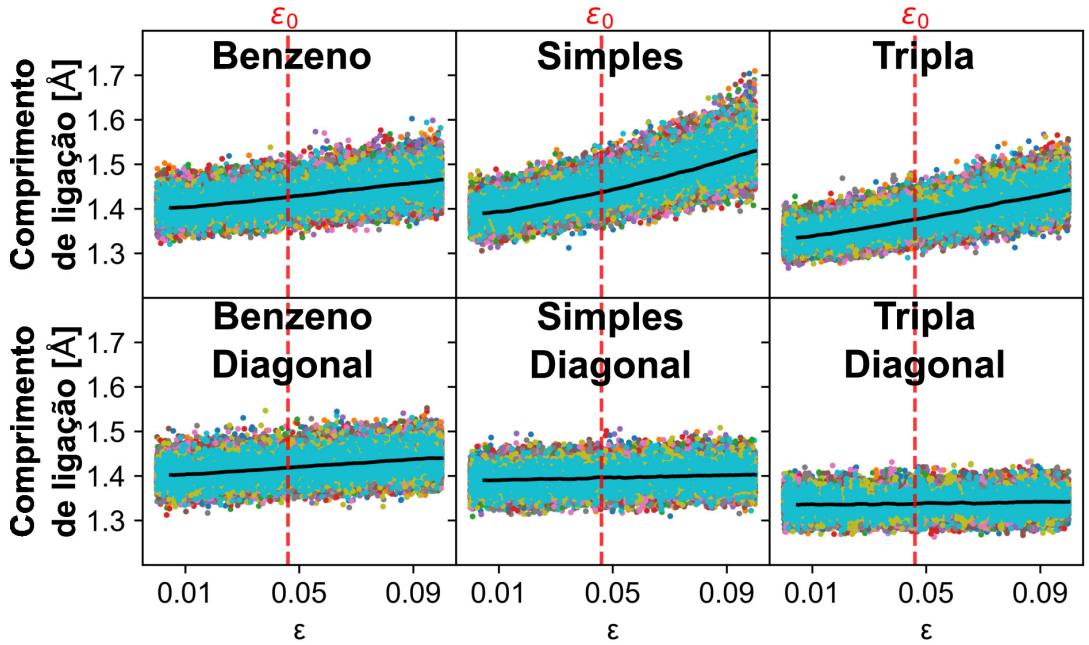

Figura 3.14: Evolução dos comprimentos de 6 ligações carbono-carbono da estrutura suspensa sem pré-esticamento AC. O significado de cada um dos nomes é mostrado na fig. 3.12. Foram realizadas as medições de cada ligação em 30 regiões diferentes da estrutura. As curvas pretas representam as médias móveis de todas as 30 regiões. As linhas tracejadas mostram o valor de $\varepsilon_0 = 0{,}046$ da estrutura AC. Imagem adaptada da ref. [97].

ções alinhadas (diagonais) com a direção do puxamento. As outras ligações não sofrem grandes mudanças entre as regiões $\varepsilon < \varepsilon_0$ e $\varepsilon > \varepsilon_0$, se mantendo praticamente constantes. Os valores negativos apresentados pelas ligações perpendiculares ($\perp$) indicam a razão de Poisson positiva desse tipo de estrutura. Portanto, os resultados mostrados na tabela 3.2 sugerem uma forte correlação entre a taxa de variação do comprimento das ligações carbono-carbono com a variação de temperatura do efeito eC.

Tabela 3.2: Taxas de variação do comprimento de ligação das diferentes ligações carbono-carbono mostradas na figs. 3.13 e 3.14 com ε (em Å). As ligações que suportam as maiores tensões estão destacadas em **negrito**. O significado do nome de cada ligação é mostrado na fig. 3.12.

Estrutura e tipo de ligação	Taxas de comprimento de ligação com $\varepsilon < \varepsilon_0$	Taxas de comprimento de ligação com $\varepsilon > \varepsilon_0$
AC Benzeno	**0,634**	**0,716**
AC Simples	**1,223**	**1,756**
AC Tripla	**1,033**	**1,225**
AC Benzeno diagonal	0,421	0,415
AC Simples diagonal	0,145	0,144
AC Tripla diagonal	0,055	0,085
ZZ Benzeno diagonal	**0,557**	**0,721**
ZZ Simples diagonal	**0,772**	**0,963**
ZZ Tripla diagonal	**0,657**	**0,731**
ZZ Benzeno $\perp$	0,357	0,356
ZZ Simples $\perp$	-0,106	-0,019
ZZ Tripla $\perp$	-0,204	-0,087

3.3 Kirigamis

3.3.1 Estágios de deformação

As curvas tensão-deformação do kirigami ilustrado na fig. 2.3 permitem dividir o processo de esticamento do mesmo em 4 estágios. No primeiro estágio, representado pela cor verde nos gráficos de tensão-deformação, a estrutura do kirigami começa a ser puxada e os cortes internos se alongam. Nesse estágio, os cortes rotacionam formando ângulos de aproximadamente 45° com a direção em que o puxamento está sendo realizado, como mostra a fig. 3.15.

Esse mecanismo de rotação faz com que a tensão na estrutura se mantenha muito próxima de 0 nessa região. Somente no segundo estágio, representado pela cor azul nos gráficos de tensão-deformação, as ligações carbono-carbono começam a ser esticadas de fato e a tensão na estrutura aumenta. Nesses dois primeiros estágios, a deformação da estrutura é elástica e reversível. No terceiro estágio, representado pela cor amarela nos gráficos de tensão-deformação, ocorrem as primeiras quebras de ligação e o tipo de

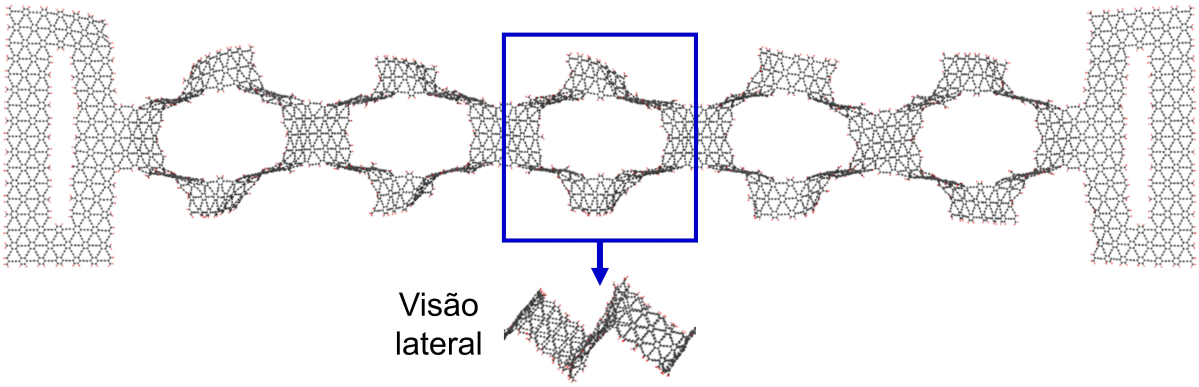

Figura 3.15: Representação do primeiro estágio de deformação da estrutura do kirigami de γ-GY.

deformação se torna plástica. No último estágio, representado pela cor laranja nos gráficos de tensão-deformação, ocorre a fratura total da estrutura.

A fig. 3.16 mostra um exemplo da média móvel do comprimento de 6 ligações ao longo da estrutura em função da deformação (ε) com o potencial AIREBO. É possível notar que os valores, nesse caso, se dividem em dois grupos: ligações carbono-carbono simples (comprimentos maiores) e ligações carbono-carbono triplas (comprimentos menores). As linhas pretas representam o valor médio das médias móveis de cada grupo de ligações. Assim, foi realizado um ajuste de curvas com os dados de cada uma dessas curvas pretas por uma expressão do tipo $y = a \exp(bx) + c$, como mostra a fig. 3.17. As expressões encontradas foram transladadas para a origem e definimos a média de ε em que cada função atinge o valor 0,01 Å como o começo do segundo estágio de deformação. Um processo análogo foi feito para os casos com o potencial ReaxFF.

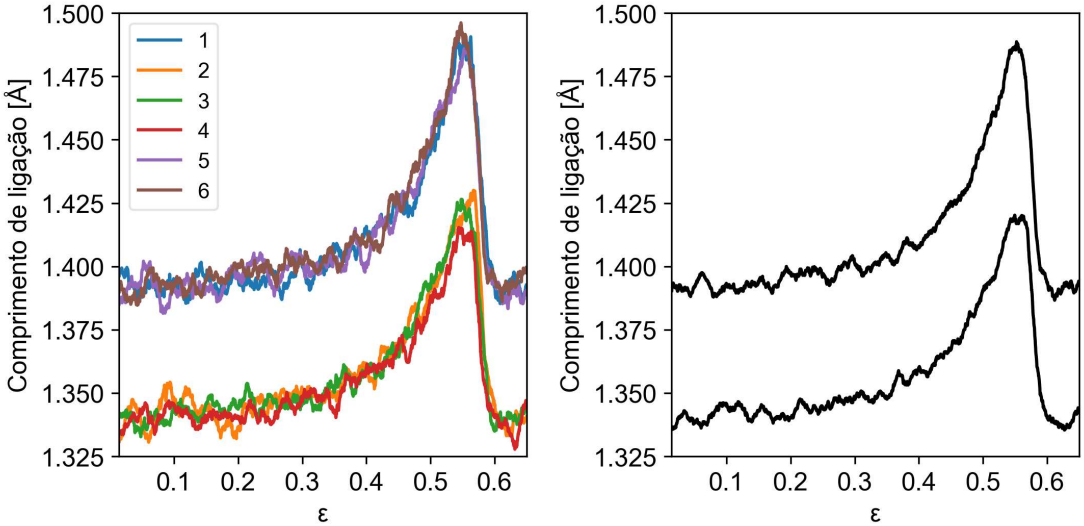

Figura 3.16: Médias móveis dos comprimentos de ligações carbono-carbono em função da deformação ε. São mostrados os valores obtidos diretamente da simulação (esquerda) e a média de cada tipo de ligação (direita).

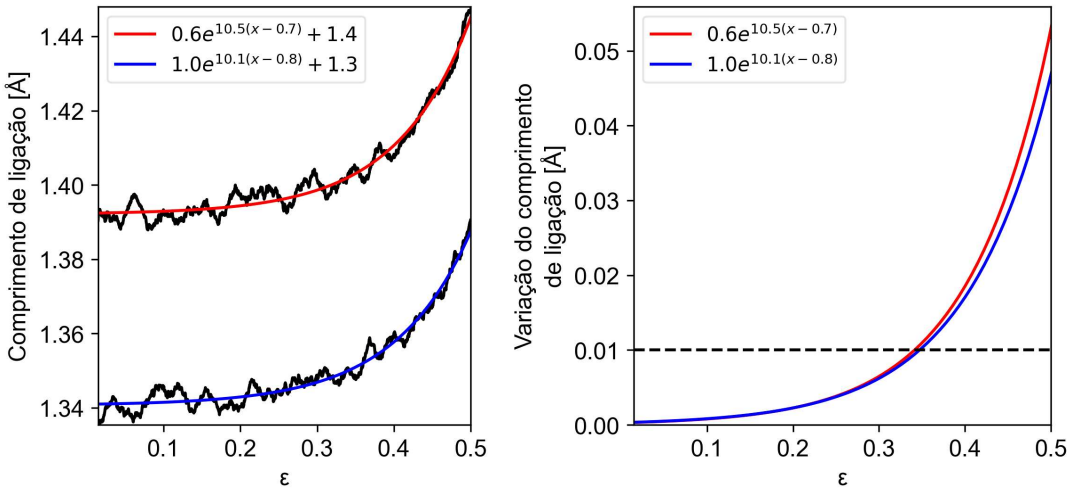

Figura 3.17: Ajustes dos dados mostrados na fig. 3.16. O gráfico à direita mostra as expressões transladadas para iniciarem em 0. O ponto em que as funções cruzam com a linha tracejada indica a deformação necessária para aumentar 0,01 Å do comprimento das ligações.

3.3.2 Curvas tensão-deformação: AIREBO

As curvas tensão-deformação utilizando o potencial AIREBO com SR $= 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ são mostradas na fig. 3.18. Foram feitos testes iniciais sem a aplicação do termostato para testar o método, porém os resultados foram bem similares e, portanto, estão sendo mostrados aqui apenas os casos com aplicação do termostato em 300 K durante o puxamento. Todos os três casos mostrados iniciam com microestados diferentes mas equivalentes ao mesmo macroestado de 300 K. Nos três casos apresentados, o final da região verde (primeiro estágio de deformação) ocorre entre $\varepsilon = 30\%$ e 32%. A primeira quebra de ligação, que dá início à deformação plástica da estrutura, ocorre em $\varepsilon_{\text{quebra}} = 55\%$ e 56%. A ruptura total da estrutura, por sua vez, variou entre 62% e 68%.

As figs. 3.19 (a)-(c) mostram os resultados das curvas tensão-deformação com SR $= 10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$. Como no caso anterior, os gráficos sem aplicação do termostato durante o puxamento foram similares e são apresentados aqui apenas os casos com aplicação do termostato. O fim do primeiro estágio de deformação acontece em $\varepsilon = 28\%$ nos três casos. A primeira quebra de ligação é observada entre $\varepsilon_{\text{quebra}} = 53\%$ e 55% e a ruptura da estrutura ocorre entre $\varepsilon_{\text{ruptura}} = 62\%$ e 65%. Os resultados obtidos para SR $= 10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$ foram semelhantes aos obtidos para a taxa de deformação mais rápida, SR $= 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$. Isso indica que a redução da velocidade de puxamento em 10 vezes não impactou significativamente os resultados.

De modo a garantir que a diminuição da taxa de deformação além de SR $= 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ não altera de forma relevante os resultados obtidos, fizemos um teste com SR $= 10^{-5}\,\mathrm{ps}^{-1}$. A curva tensão-deformação desse caso é apresentada na fig. 3.19 (d). Devido ao longo tempo necessário para que a simulação alcançasse a ruptura completa da estrutura, apenas o teste de puxamento sem a aplicação do termostato foi concluído dentro do prazo

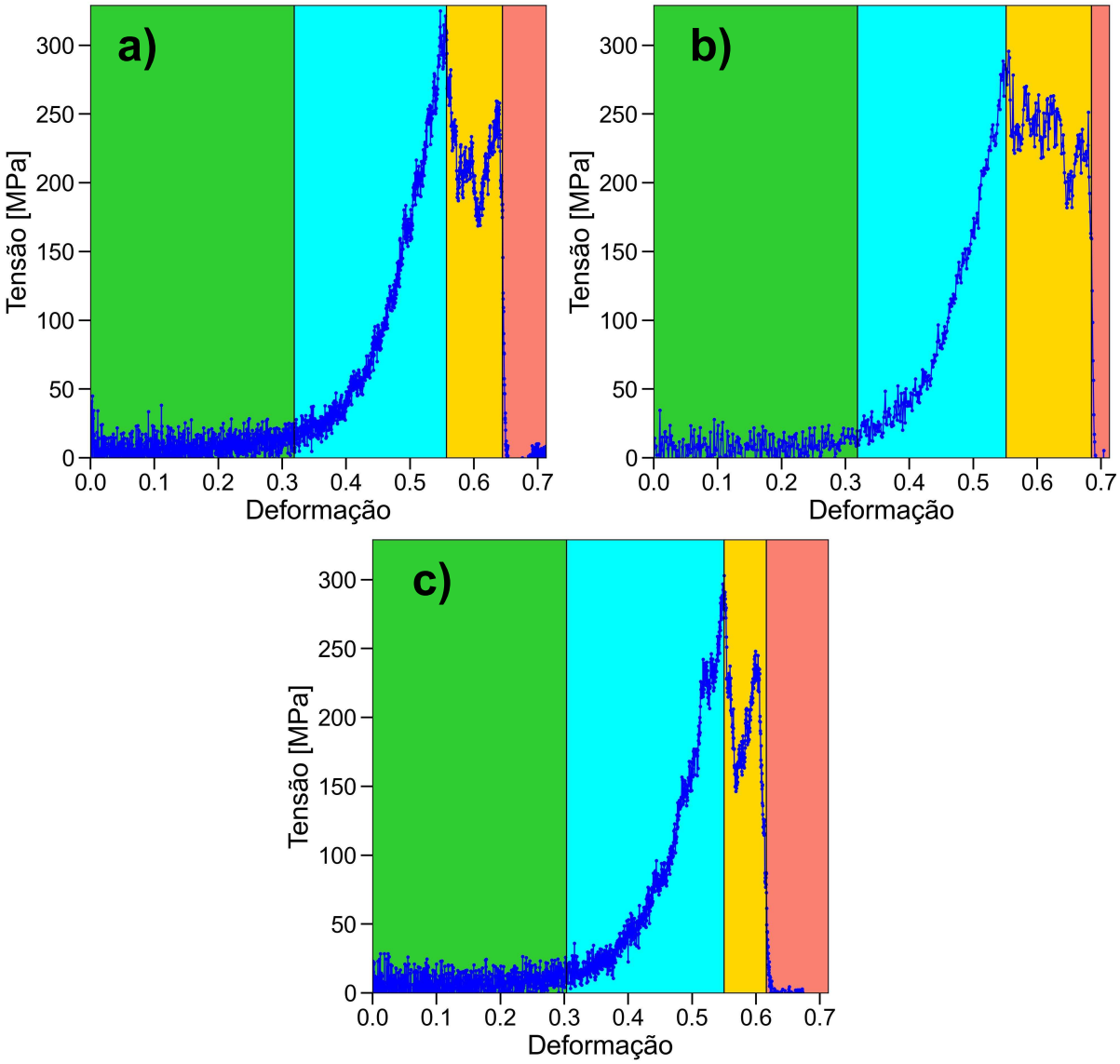

Figura 3.18: Curvas tensão-deformação com SR $= 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ utilizando o potencial AIREBO com aplicação de termostato durante o puxamento com diferentes valores de T_{DAMP} e condições iniciais em 300 K. a) $T_{\mathrm{DAMP}} = 2\times10^{-3}$ ps. b) $T_{\mathrm{DAMP}} = 2\times10^{-3}$ ps. c) $T_{\mathrm{DAMP}} = 2\times10^{-1}$ ps. As cores verde, azul, amarelo e laranja representam os 4 estágios de deformação discutidos na seção 3.3.1.

viável. Foram obtidos os valores de $\varepsilon_{\mathrm{quebra}} = 54\%$ e $\varepsilon_{\mathrm{ruptura}} = 62\%$ que são condizentes com o que foi observado nos casos com SR $= 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ e SR $= 10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$.

3.3.3 Curvas tensão-deformação: ReaxFF

As simulações com ReaxFF levam muito mais tempo para serem concluídas e, portanto, menos casos foram simulados do que com o potencial AIREBO. Os resultados com SR $= 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ com aplicação do termostato durante o puxamento são mostrados nas figs. 3.20 (a)-(b).Ambos os casos mostraram um resultado similar aos casos com AIREBO para a deformação em que ocorre a primeira quebra de ligação com $\varepsilon_{\mathrm{quebra}} = 55\%$. Por outro lado, a ruptura total da estrutura nesses casos ocorreu com $\varepsilon_{\mathrm{ruptura}} = 111\%$ e 109%. Assim,

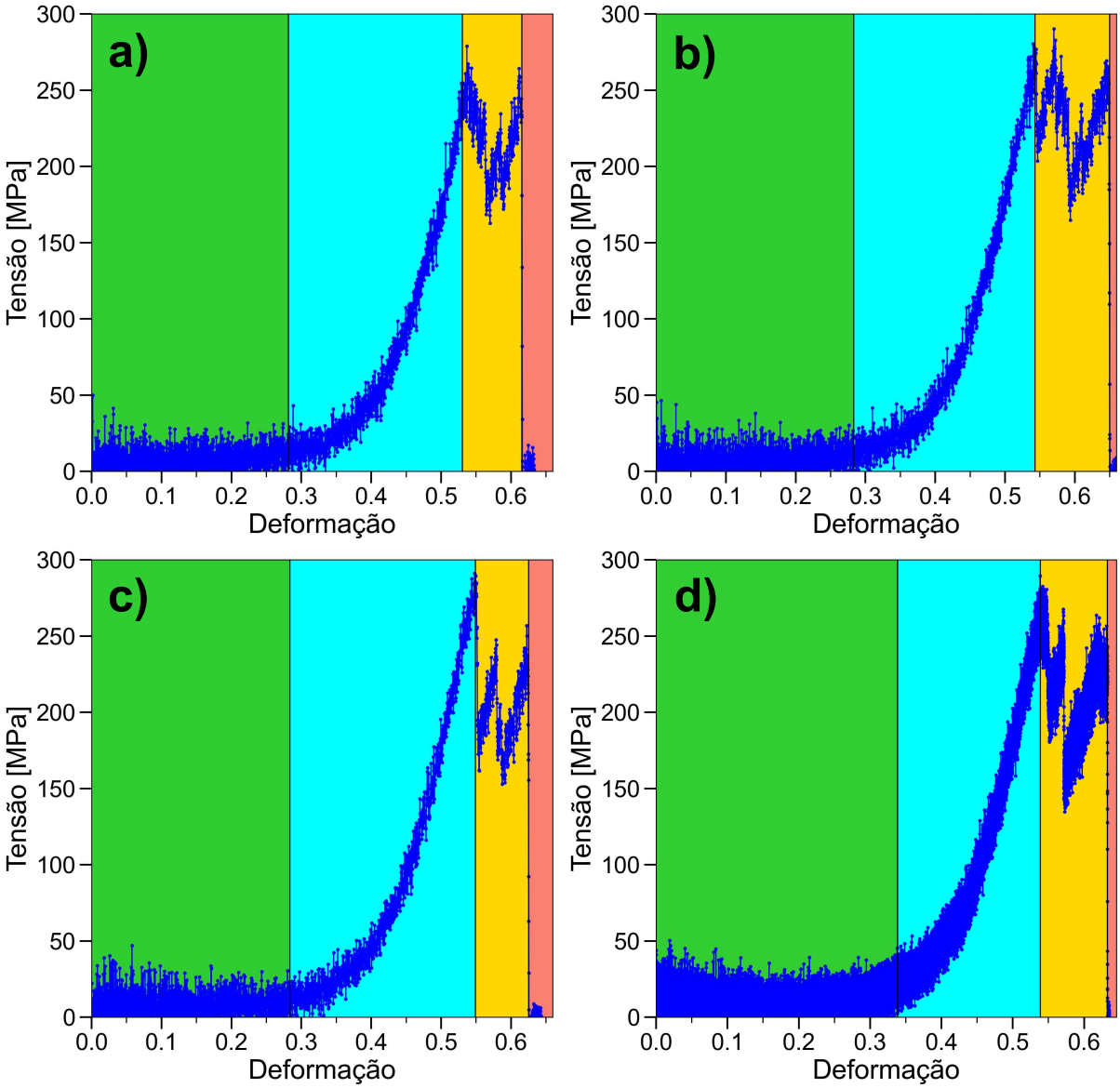

Figura 3.19: Curvas tensão-deformação utilizando o potencial AIREBO com diferentes condições iniciais em 300 K. a), b), c) Simulações com SR $= 10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$ e com aplicação de termostato durante o puxamento. d) Simulação com SR $= 10^{-5}\,\mathrm{ps}^{-1}$ sem aplicação de termostato. Todas as simulações com termostato foram feitas com $T_{\mathrm{DAMP}} = 2 \times 10^{-3}$ ps. As cores verde, azul, amarelo e laranja representam os 4 estágios de deformação discutidos na seção 3.3.1.

podemos notar que a região de deformação plástica (cor amarela) das simulações com ReaxFF e AIREBO diferem consideravelmente. Enquanto a maior diferença entre $\varepsilon_{\mathrm{ruptura}}$ e $\varepsilon_{\mathrm{quebra}}$ com o potencial AIREBO foi de 12%, com o ReaxFF vemos uma diferença de 56% e 54%. A queda abrupta na tensão próxima de $\varepsilon = 100\%$ na fig. 3.20 (a) corresponde a uma ruptura parcial da estrutura ilustrada na fig. 3.21.

A curva tensão-deformação com SR $= 10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$, com aplicação de termostato durante o puxamento, é apresentada na fig. 3.20 (c). A primeira quebra de ligação ocorreu com $\varepsilon_{\mathrm{quebra}} = 55\%$, valor condizente com o que foi observado nos casos com SR $= 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$. A ruptura total da estrutura ocorreu com $\varepsilon_{\mathrm{ruptura}} = 92\%$, valor inferior

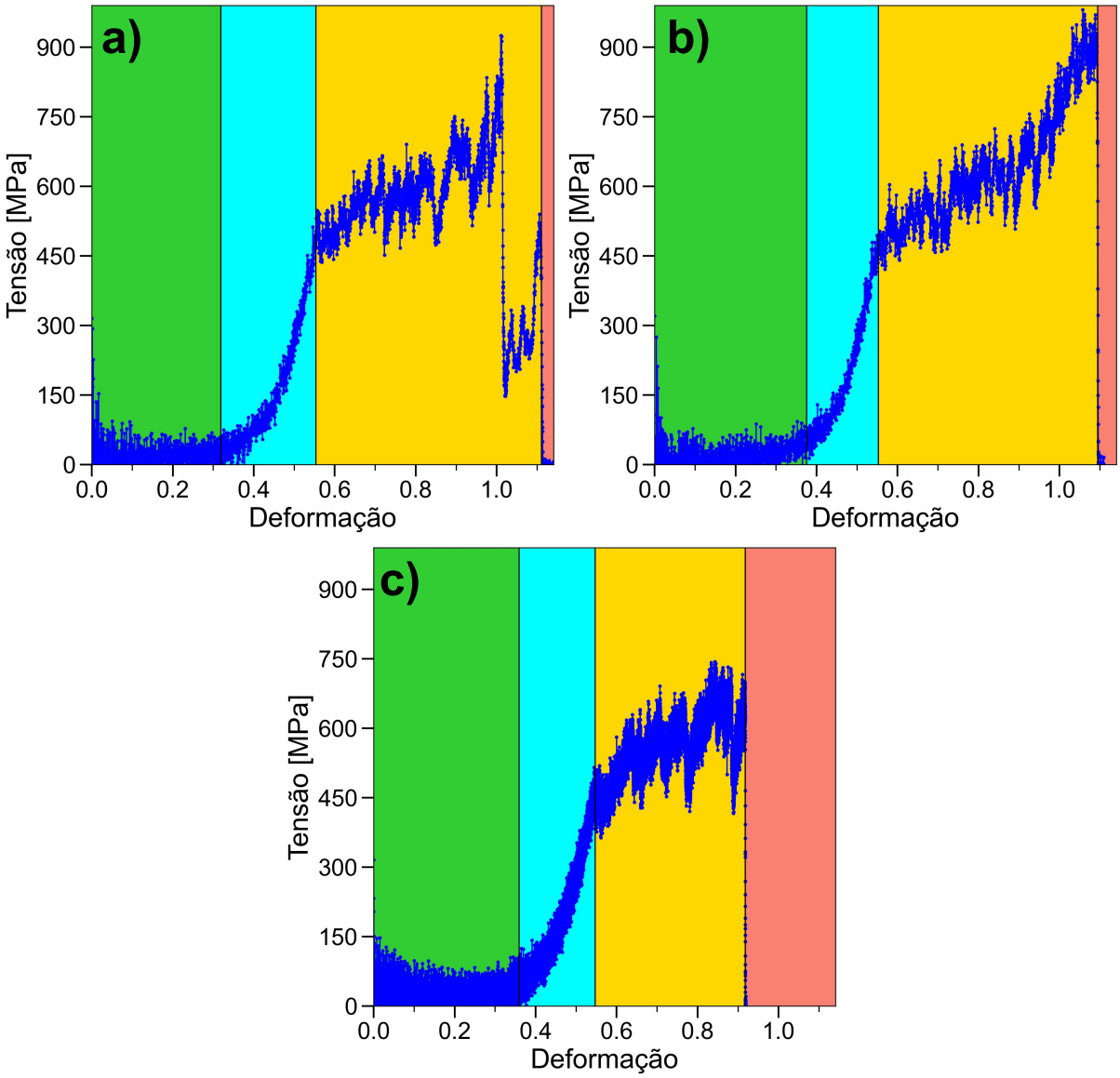

Figura 3.20: Curvas tensão-deformação utilizando o potencial ReaxFF com aplicação do termostato durante o puxamento e diferentes condições iniciais em 300 K: a) e b) Simulações com SR = $10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$. c) Simulação com SR = $10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$. Todas as simulações foram feitas com $T_{\mathrm{DAMP}} = 2 \times 10^{-3}\,\mathrm{ps}$. As cores verde, azul, amarelo, e laranja representam os 4 estágios de deformação discutidos na seção 3.3.1.

aos casos com SR = $10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$, porém ainda significativamente superior ao observado com o potencial AIREBO. Para determinar se a redução no valor de $\varepsilon_{\mathrm{ruptura}}$ é decorrente da diminuição de SR ou se trata de um caso isolado, seriam necessárias simulações adicionais.

3.3.4 Módulo de Young

Após obter as curvas tensão-deformação, foi possível calcular o módulo de Young ajustando os dados nas regiões lineares do gráfico. Isso permitiu estimar o módulo de Young separadamente para o primeiro e segundo estágios de deformação.

A determinação do volume do kirigami é desafiadora devido aos mecanismos de deformação inerentes à sua estrutura. Inicialmente, considerou-se dividir a tensão

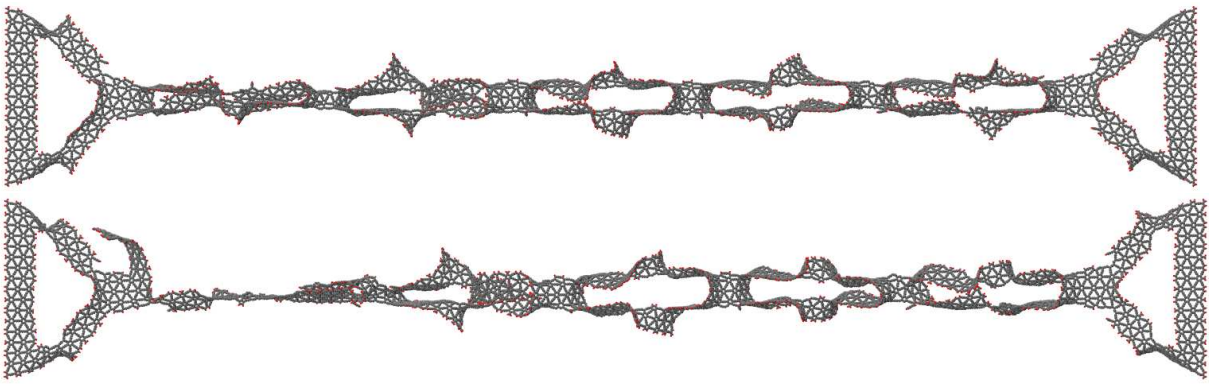

Figura 3.21: Ilustração da estrutura do kirigami de γ-GY antes e depois da ruptura parcial próxima de $\varepsilon = 100\%$ da fig. 3.20 (a). Na cor cinza estão representados os átomos de carbono e em vermelho os átomos de hidrogênio.

calculada pelo comando "compute stress/atom" pelo volume total de Voronoi, conforme descrito na seção 2.4.2. Contudo, ao estimar o módulo de Young da nanofita sem cortes com o potencial AIREBO, os valores obtidos foram significativamente inferiores aos esperados: $E = 13{,}9\,\mathrm{GPa} = 4{,}63\,\mathrm{N/m}$ para $\mathrm{SR} = 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ e $10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$. A conversão das unidades de GPa para N/m foi feita multiplicando o valor obtido pela espessura estimada da estrutura de 0,334 nm.

Para verificar essa discrepância, realizamos uma nova simulação utilizando a nanofita sem cortes, desta vez considerando o volume estimado da estrutura como largura $\times$ comprimento $\times$ 3,34 Å. Os resultados obtidos foram próximos dos valores previstos teoricamente: $E = 446\,\mathrm{GPa} = 149\,\mathrm{N/m}$ e $E = 443\,\mathrm{GPa} = 148\,\mathrm{N/m}$ com $\mathrm{SR} = 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ e $10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$, respectivamente. Uma comparação entre os dois casos pode ser vista na fig. 3.22. Isso evidenciou que o método baseado no volume de Voronoi subestimava os valores de tensão calculados.

Em média, a razão entre o módulo de Young obtido pelo novo método e aquele calculado com o volume de Voronoi com o potencial AIREBO foi de 32,0579. Portanto, aplicamos esse fator de correção aos valores do módulo de Young dos kirigamis, visando uma estimativa mais precisa e condizente com os resultados esperados. Com o potencial ReaxFF, a razão entre os módulos de Young ficou muito próxima de 1 e, portanto, essa correção não se mostrou necessária.

Com o potencial AIREBO e aplicando o termostato durante o puxamento, para $\mathrm{SR} = 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$, obtivemos em média $E_1 = 0{,}89\,\mathrm{GPa} = 0{,}30\,\mathrm{N/m}$ (primeiro estágio de deformação) e $E_2 = 75{,}80\,\mathrm{GPa} = 25{,}32\,\mathrm{N/m}$ (segundo estágio de deformação). Para $\mathrm{SR} = 10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$, os valores foram $E_1 = 0{,}81\,\mathrm{GPa} = 0{,}27\,\mathrm{N/m}$ e $E_2 = 66{,}73\,\mathrm{GPa} = 22{,}29\,\mathrm{N/m}$.

Qi, Campbell e Park [101] estudaram o comportamento de um kirigami de grafeno com o potencial AIREBO a 300 K, utilizando dimensões similares às apresentadas na fig. 2.3. Eles reportaram valores de $E_1 = 0{,}80\,\mathrm{N/m}$ e $0{,}36\,\mathrm{N/m}$ (primeiro estágio de deformação) e $E_2 = 15{,}17\,\mathrm{N/m}$ e $11{,}03\,\mathrm{N/m}$ (segundo estágio de deformação). Comparando,

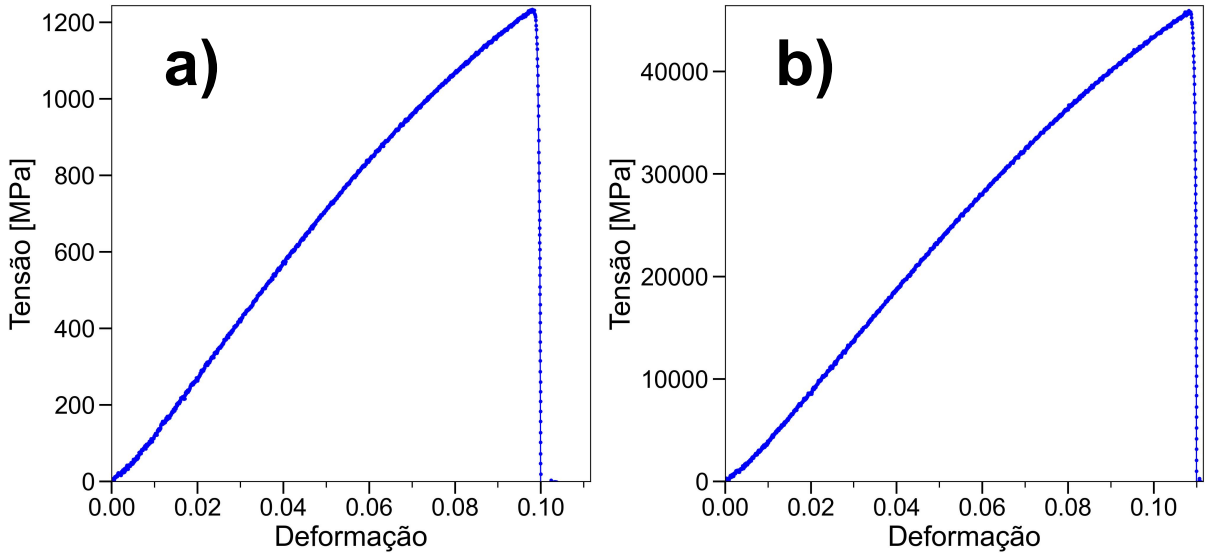

Figura 3.22: Curvas tensão-deformação com SR = $10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ utilizando o potencial AIREBO com nanofitas de γ-GY sem cortes com a mesma largura e comprimento da fig. 2.3. a) Resultado obtido dividindo a tensão do comando "compute stress/atom" pelo volume de Voronoi total da estrutura. b) Resultado obtido dividindo a tensão do comando "compute stress/atom" pelo volume total da estrutura estimado por largura × comprimento × 3,34Å.

observa-se que o kirigami de γ-GY apresenta módulo de Young inferior ao do grafeno no primeiro estágio de deformação. No entanto, no segundo estágio, ocorre uma inversão, e o módulo de Young do kirigami de γ-GY torna-se superior.

Para o potencial ReaxFF, a previsão teórica do módulo de Young foi de $E_1 = 0{,}07\,\mathrm{GPa} = 0{,}02\,\mathrm{N/m}$ e $E_2 = 4{,}13\,\mathrm{GPa} = 1{,}38\,\mathrm{N/m}$ com SR $= 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$. Para o caso com SR $= 10^{-4}\,\mathrm{ps}^{-1}$, foram obtidos os valores de $E_1 = 0{,}09\,\mathrm{GPa} = 0{,}03\,\mathrm{N/m}$ e $E_2 = 3{,}86\,\mathrm{GPa} = 1{,}29\,\mathrm{N/m}$.

4 Conclusão

4.1 Conclusões principais

A pesquisa realizada nesta dissertação abrangeu diferentes aspectos relacionados aos grafinos como o efeito elastocalórico, propriedades estruturais de kirigamis e o comportamento mecânico das estruturas através de diagramas polares.

Inicialmente, verificou-se que o pré-esticamento das nanofitas de γ-GY resultou em um aumento significativo do ΔT_{REAL} e do coeficiente de performance (COP) do efeito elastocalórico, independentemente das condições simuladas. Esses resultados indicaram que a maioria das condições estudadas apresentou valores de COP superiores aos obtidos em refrigeradores tradicionais baseados na compressão de vapor. Além disso, foi identificada uma correlação entre a troca do sinal de variação de temperatura e a mudança na taxa de variação dos comprimentos de ligação carbono-carbono na estrutura.

No estudo das propriedades estruturais de kirigamis de γ-GY, ambos os potenciais simulados mostraram resultados consistentes para a deformação correspondente à primeira quebra de ligação, com valores próximos a $\varepsilon_{\mathrm{quebra}} = 55\%$. Contudo, foi observada uma discrepância considerável no comportamento das estruturas na região de deformação plástica entre os potenciais AIREBO e ReaxFF. Enquanto o potencial AIREBO apresentou valores de $\varepsilon_{\mathrm{ruptura}}$ entre 62% e 68%, as simulações com o potencial ReaxFF indicaram valores substancialmente mais elevados, variando de 109% a 111%. Esses resultados ressaltam diferenças significativas na resposta estrutural em função do potencial utilizado. Também mostramos que a diminuição da taxa de deformação além de $\mathrm{SR} = 10^{-3}\,\mathrm{ps}^{-1}$ não altera significativamente as curvas tensão-deformação. Estimando o módulo de Young através das partes lineares dos gráficos tensão-deformação, observamos que, no segundo estágio de deformação, o módulo de Young do kirigami de γ-GY é superior ao do kirigami de grafeno.

Por fim, os diagramas polares permitiram uma avaliação detalhada das propriedades mecânicas das estruturas. Observou-se que o módulo de cisalhamento é independente do ângulo de rotação θ, assim como as propriedades mecânicas das estruturas com simetria hexagonal GnY1, GnY4 e GnY7. Em contrapartida, para as estruturas sem simetria hexagonal, a compressibilidade linear apresenta valores máximos nos ângulos $\theta = 0$ e $180°$, e mínimos em $\theta = 90°$ e $270°$. Com exceção da estrutura G1Y6, as estruturas GnY5 e GnY6 exibem regiões com $\beta < 0$ e $\beta > 0$, resultando em compressibilidades lineares nulas em ângulos múltiplos de $60°$. No caso do módulo de Young, as

estruturas GnY2 e GnY3 apresentam valores máximos em $\theta = 90°$ e $270°$, enquanto para GnY5 e GnY6 os valores máximos ocorrem em múltiplos de $60°$, com valores mínimos observados em $\theta = 0$ e $180°$. Por fim, a assimetria estrutural foi refletida nos gráficos de $\nu(\theta)$, especialmente nas estruturas GnY5, onde os valores máximos foram encontrados em $\theta = 90°$ e $270°$, e os mínimos, em $\theta = 0$ e $180°$.

4.2 Perspectivas futuras

O trabalho apresentado até aqui permite-nos vislumbrar novos tópicos de pesquisa. Um deles é sobre o desenvolvimento de novos protocolos de simulação do efeito elastocalórico em grafinos ou outras nanoestruturas. Em particular, pode ser possível investigar diferentes formas de pré-esticamento de nanofitas flexíveis e obter, talvez, valores melhores de COP e ΔT_{REAL}. Além disso, os motivos implícitos à mudança observada no sinal de variação de temperatura merecem uma investigação mais aprofundada. A compreensão desse fenômeno pode levar a um melhor controle e manipulação do efeito elastocalórico nessas estruturas.

Um estudo mais detalhado da geometria das estruturas de kirigami de γ-GY poderia ser realizado variando sistematicamente os tamanhos e padrões dos cortes internos. Isso forneceria informações relevantes sobre como esses parâmetros geométricos influenciam as propriedades mecânicas desse tipo de estrutura. Além disso, é necessário desenvolver um método mais preciso para estimar o volume dessas estruturas.

Por fim, a metodologia empregada no estudo da dependência angular das propriedades mecânicas dos diferentes GYs pode ser estendida para o estudo de outras estruturas.

Bibliografia

1. Jr., W. D. C. & Rethwisch, D. G. *Materials Science and Engineering: an introduction* Tenth Edition. ISBN: 9781119321590 (Wiley, 2018).
2. *Materials that shaped history* https://www.unsw.edu.au/science/our-schools/materials/engage-with-us/high-school-students-and-teachers/materials-shaped-history. Acessado em: 21 de Novembro de 2024.
3. Askeland, D. R. & Fulay, P. P. *Essentials of Materials Science and Engineering* Second Edition. ISBN: 978-0-495-24446-2 (CENGAGE Learning, 2008).
4. Frenkel, D. & Smit, B. *Understanding Molecular Simulation* Third Edition. ISBN: 978-0-323-90292-2. doi:https://doi.org/10.1016/C2009-0-63921-0 (Academic Press, 2023).
5. Allen, M. P. & Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids* ISBN: 9780198803195. doi:10.1093/oso/9780198803195.001.0001 (Oxford University Press, jun. de 2017).
6. Barber, D. J. & Freestone, I. C. An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus cup by analytical transmission electron miscroscopy. *Archaeometry* **32,** 33–45. doi:https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1990.tb01079.x (1990).
7. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318,** 162–163. ISSN: 1476-4687. doi:10.1038/318162a0 (nov. de 1985).
8. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354,** 56–58. ISSN: 1476-4687. doi:10.1038/354056a0 (nov. de 1991).
9. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306,** 666–669. doi:10.1126/science.1102896 (2004).
10. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **102,** 10451–10453. doi:10.1073/pnas.0502848102 (2005).
11. Li, X., Li, B.-h., He, Y.-b. & Kang, F.-y. A review of graphynes: Properties, applications and synthesis. *New Carbon Materials* **35,** 619–629. ISSN: 1872-5805. doi:https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60518-2 (2020).
12. He, T. *et al.* Graphynes as emerging 2D-platforms for electronic and energy applications: a computational perspective. *Mater. Chem. Front.* **5,** 6392–6412. doi:10.1039/D1QM00595B (17 2021).

13. *Graphene is a Nobel Prize-winning "wonder material." Graphyne might replace it* https://bigthink.com/the-future/graphyne/. Acessado em: 17 de Novembro de 2024.

14. Baughman, R. H., Eckhardt, H. & Kertesz, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp2 and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics* **87,** 6687–6699. ISSN: 0021-9606. doi:10.1063/1.453405 (dez. de 1987).

15. Malko, D., Neiss, C., Viñes, F. & Görling, A. Competition for Graphene: Graphynes with Direction-Dependent Dirac Cones. *Phys. Rev. Lett.* **108,** 086804. doi:10.1103/PhysRevLett.108.086804 (8 fev. de 2012).

16. Narita, N., Nagai, S., Suzuki, S. & Nakao, K. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family. *Phys. Rev. B* **58,** 11009–11014. doi:10.1103/PhysRevB.58.11009 (16 out. de 1998).

17. Long, M., Tang, L., Wang, D., Li, Y. & Shuai, Z. Electronic Structure and Carrier Mobility in Graphdiyne Sheet and Nanoribbons: Theoretical Predictions. *ACS Nano* **5.** PMID: 21443198, 2593–2600. doi:10.1021/nn102472s (2011).

18. Zheng, Q. *et al.* Structural and electronic properties of bilayer and trilayer graphdiyne. *Nanoscale* **4,** 3990–3996. doi:10.1039/C2NR12026G (13 2012).

19. Yue, Q., Chang, S., Kang, J., Qin, S. & Li, J. Mechanical and Electronic Properties of Graphyne and Its Family under Elastic Strain: Theoretical Predictions. *The Journal of Physical Chemistry C* **117,** 14804–14811. doi:10.1021/jp4021189 (2013).

20. Kang, B., Shi, H., Wang, F.-F. & Lee, J. Y. Importance of doping site of B, N, and O in tuning electronic structure of graphynes. *Carbon* **105,** 156–162. ISSN: 0008-6223. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.032 (2016).

21. Ruiz-Puigdollers, A. & Gamallo, P. DFT study of the role of N- and B-doping on structural, elastic and electronic properties of α-, β- and γ-graphyne. *Carbon* **114,** 301–310. ISSN: 0008-6223. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.026 (2017).

22. Chen, J., Xi, J., Wang, D. & Shuai, Z. Carrier Mobility in Graphyne Should Be Even Larger than That in Graphene: A Theoretical Prediction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4.** PMID: 26282296, 1443–1448. doi:10.1021/jz4005587 (2013).

23. Padilha, J. E., Fazzio, A. & da Silva, A. J. R. Directional Control of the Electronic and Transport Properties of Graphynes. *The Journal of Physical Chemistry C* **118,** 18793–18798. ISSN: 1932-7447. doi:10.1021/jp5062804 (ago. de 2014).

24. Kang, J., Li, J., Wu, F., Li, S.-S. & Xia, J.-B. Elastic, Electronic, and Optical Properties of Two-Dimensional Graphyne Sheet. *The Journal of Physical Chemistry C* **115,** 20466–20470. doi:10.1021/jp206751m (2011).

25. Peng, Q., Ji, W. & De, S. Mechanical properties of graphyne monolayers: a first-principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14,** 13385–13391. doi:10.1039/C2CP42387A (38 2012).

26. Kang, J., Wei, Z. & Li, J. Graphyne and Its Family: Recent Theoretical Advances. *ACS Applied Materials & Interfaces* **11.** PMID: 29663794, 2692–2706. doi:10.1021/acsami.8b03338 (2019).

27. Sakamoto, R. *et al.* The Accelerating World of Graphdiynes. *Advanced Materials* **31,** 1804211. doi:https://doi.org/10.1002/adma.201804211 (2019).

28. Du, Y., Zhou, W., Gao, J., Pan, X. & Li, Y. Fundament and Application of Graphdiyne in Electrochemical Energy. *Accounts of Chemical Research* **53.** PMID: 32022537, 459–469. doi:10.1021/acs.accounts.9b00558 (2020).

29. Wang, N. *et al.* Graphdiyne-Based Materials: Preparation and Application for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Materials* **31,** 1803202. doi:https://doi.org/10.1002/adma.201803202 (2019).

30. Makaremi, M., Mortazavi, B., Rabczuk, T., Ozin, G. A. & Singh, C. V. Theoretical Investigation: 2D N-Graphdiyne Nanosheets as Promising Anode Materials for Li/Na Rechargeable Storage Devices. *ACS Applied Nano Materials* **2,** 127–135. doi:10.1021/acsanm.8b01751 (2019).

31. Zhang, Q., Tang, C. & Fu, L. The first-principle study on the performance of biaxial strained graphdiyne as the Li-ion battery anode. *Applied Surface Science* **497,** 143723. ISSN: 0169-4332. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143723 (2019).

32. Shang, H. *et al.* Low-Temperature Growth of All-Carbon Graphdiyne on a Silicon Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **30,** 1801459. doi:https://doi.org/10.1002/adma.201801459 (2018).

33. Wang, Y. *et al.* Lithium and calcium decorated triphenylene-graphdiyne as potential high-capacity hydrogen storage medium: A first-principles prediction. *Applied Surface Science* **494,** 763–770. ISSN: 0169-4332. doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.200 (2019).

34. Hussain, T. *et al.* Enhancement in hydrogen storage capacities of light metal functionalized Boron–Graphdiyne nanosheets. *Carbon* **147,** 199–205. ISSN: 0008-6223. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.085 (2019).

35. Kou, J., Zhou, X., Lu, H., Wu, F. & Fan, J. Graphyne as the membrane for water desalination. *Nanoscale* **6,** 1865–1870. doi:10.1039/C3NR04984A (3 2014).

36. Lin, S. & Buehler, M. J. Mechanics and molecular filtration performance of graphyne nanoweb membranes for selective water purification. *Nanoscale* **5,** 11801–11807. doi:10.1039/C3NR03241H (23 2013).

37. Wu, B. *et al.* Water and salt permeability of monolayer graph-n-yne: Molecular dynamics simulations. *Carbon* **123,** 688–694. ISSN: 0008-6223. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.005 (2017).

38. Feng, Z. *et al.* BN cluster-doped graphdiyne as visible-light assisted metal-free catalysts for conversion CO2 to hydrocarbon fuels. *Nanotechnology* **31,** 495401. doi:10.1088/1361-6528/abb26e (set. de 2020).

39. Li, Q., Chen, Y., Du, F., Cui, X. & Dai, L. Bias-free synthesis of hydrogen peroxide from photo-driven oxygen reduction reaction using N-doped γ-graphyne catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **304,** 120959. ISSN: 0926-3373. doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120959 (2022).

40. Talib, S. H., Hussain, S., Baskaran, S., Lu, Z. & Li, J. Chromium Single-Atom Catalyst with Graphyne Support: A Theoretical Study of NO Oxidation and Reduction. *ACS Catalysis* **10,** 11951–11961. doi:10.1021/acscatal.0c01175 (2020).

41. Li, G. *et al.* Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chem. Commun.* **46,** 3256–3258. doi:10.1039/B922733D (19 2010).

42. Huang, C. *et al.* Progress in Research into 2D Graphdiyne-Based Materials. *Chemical Reviews* **118.** PMID: 30048120, 7744–7803. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00288 (2018).

43. Wang, S.-S. *et al.* Superlyophilicity-Facilitated Synthesis Reaction at the Microscale: Ordered Graphdiyne Stripe Arrays. *Small* **13,** 1602265. doi:https://doi.org/10.1002/smll.201602265 (2017).

44. Gao, J. *et al.* Architecture and properties of a novel two-dimensional carbon material-graphtetrayne. *Nano Energy* **43,** 192–199. ISSN: 2211-2855. doi:https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.005 (2018).

45. Pan, Q. *et al.* Direct Synthesis of Crystalline Graphtetrayne—A New Graphyne Allotrope. *CCS Chemistry* **3,** 1368–1375. doi:10.31635/ccschem.020.202000377 (2021).

46. Desyatkin, V. G. *et al.* Scalable Synthesis and Characterization of Multilayer γ-Graphyne, New Carbon Crystals with a Small Direct Band Gap. *Journal of the American Chemical Society* **144.** PMID: 36130080, 17999–18008. doi:10.1021/jacs.2c06583 (2022).

47. Barua, M., Saraswat, A. & Rao, C. A novel method for synthesis of γ-graphyne and their charge transfer properties. *Carbon* **200,** 247–252. ISSN: 0008-6223. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.08.061 (2022).

48. Liu, X. *et al.* Constructing two-dimensional holey graphyne with unusual annulative π-extension. *Matter* **5,** 2306–2318. ISSN: 2590-2393. doi:10.1016/j.matt.2022.04.033 (jul. de 2022).

49. *Origami: Passo a passo de um tsuru* https://www.japanhousesp.com.br/artigo/origami-passo-a-passo-de-um-tsuru/. Acessado em: 21 de Julho de 2024.

50. *Kirigami* https://www.culturajaponesa.com.br/index.php/diversos/kirigami/. Acessado em: 21 de Julho de 2024.

51. *o que é Kirigami?* https://kirigamibrasil.blogspot.com/2019/06/ola-quando-se-fala-em-arte-oriental-em.html. Acessado em: 21 de Julho de 2024.

52. Tao, J., Khosravi, H., Deshpande, V. & Li, S. Engineering by Cuts: How Kirigami Principle Enables Unique Mechanical Properties and Functionalities. *Advanced Science* **10,** 2204733. doi:https://doi.org/10.1002/advs.202204733 (2023).

53. Li, X. *et al.* A Self-Supporting, Conductor-Exposing, Stretchable, Ultrathin, and Recyclable Kirigami-Structured Liquid Metal Paper for Multifunctional E-Skin. *ACS Nano* **16.** PMID: 35312286, 5909–5919. doi:10.1021/acsnano.1c11096 (2022).

54. Hong, Y. *et al.* Highly anisotropic and flexible piezoceramic kirigami for preventing joint disorders. *Science Advances* **7,** eabf0795. doi:10.1126/sciadv.abf0795 (2021).

55. Bintein, P.-B. *et al.* Kirigami fog nets: how strips improve water collection. *npj Clean Water* **6,** 54. ISSN: 2059-7037. doi:10.1038/s41545-023-00266-6 (jul. de 2023).

56. Nye, J. & Nye, P. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices* ISBN: 9780198511656 (Clarendon Press, 1985).

57. Grima, J. N., Attard, D., Caruana-Gauci, R. & Gatt, R. Negative linear compressibility of hexagonal honeycombs and related systems. *Scripta Materialia* **65,** 565–568. ISSN: 1359-6462. doi:https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.06.011 (2011).

58. Evans, K. E., Nkansah, M. A., Hutchinson, I. J. & Rogers, S. C. Molecular network design. *Nature* **353,** 124. doi:10.1038/353124a0 (1991).

59. Moya, X., Kar-Narayan, S. & Mathur, N. D. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nature Materials* **13,** 439–450. ISSN: 1476-4660. doi:10.1038/nmat3951 (mai. de 2014).

60. Xie, Z., Sebald, G. & Guyomar, D. Elastocaloric effect dependence on pre-elongation in natural rubber. *Applied Physics Letters* **107,** 081905. ISSN: 0003-6951. doi:10.1063/1.4929395 (ago. de 2015).

61. Gough, J. A Description of a Property of CAOUTCHOUC or Indian Rubber with some Reflections on the Cause of the Elasticity of this Substance.- In a letter to Dr. Holme. *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester* **1,** 288–295 (1805).

62. Joule, J. P. V. On some thermo-dynamic properties of solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **149,** 91–131. doi:10.1098/rstl.1859.0005 (1859).

63. Imran, M. & Zhang, X. Reduced dimensions elastocaloric materials: A route towards miniaturized refrigeration. *Materials & Design* **206,** 109784. ISSN: 0264-1275. doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109784 (2021).

64. Lisenkov, S. *et al.* Elastocaloric Effect in Carbon Nanotubes and Graphene. *Nano Letters* **16.** PMID: 27709965, 7008–7012. doi:10.1021/acs.nanolett.6b03155 (2016).

65. Zhang, J. Elastocaloric effect on the piezoelectric potential of boron nitride nanotubes. *Journal of Physics D: Applied Physics* **50,** 415308. doi:10.1088/1361-6463/aa839e (set. de 2017).

66. Cantuario, T. E. & Fonseca, A. F. High Performance of Carbon Nanotube Refrigerators. *Annalen der Physik* **531,** 1800502. doi:https://doi.org/10.1002/andp.201800502 (2019).

67. Warzoha, R. J. *et al.* Grain growth-induced thermal property enhancement of NiTi shape memory alloys for elastocaloric refrigeration and thermal energy storage systems. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **154,** 119760. ISSN: 0017-9310. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119760 (2020).

68. Li, M., Guo, Z. & Chang, T. Adhesion and stress-enhanced elastocaloric effect in graphene. *Science China Technological Sciences* **63,** 297–302. ISSN: 1869-1900. doi:10.1007/s11431-018-9395-6 (fev. de 2020).

69. Silva, T. N. Y. & Fonseca, A. F. High performance of carbon nanotube elastocaloric refrigerators over a large temperature span. *Phys. Rev. B* **106,** 165413. doi:10.1103/PhysRevB.106.165413 (16 out. de 2022).

70. Zhao, Z., Guo, W. & Zhang, Z. Room-Temperature Colossal Elastocaloric Effects in Three-Dimensional Graphene Architectures: An Atomistic Study. *Advanced Functional Materials* **32,** 2203866. doi:https://doi.org/10.1002/adfm.202203866 (2022).

71. Huntington, H. *The Elastic Constants of Crystals* (Academic Press, 1958).

72. Haile, J. M. *Molecular Dynamics Simulation: elementary methods* ISBN: 0-471-81966-2 (John Wiley & Sons, Inc., 1992).

73. Tadmor, E. B. & Miller, R. E. em *Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques* 153–303 (Cambridge University Press, 2011).

74. Kohanoff, J. em *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods* 3–14 (Cambridge University Press, 2006).

75. Sakurai, J. J. & Napolitano, J. *Modern Quantum Mechanics* 2ª ed. (Cambridge University Press, 2017).

76. Verlet, L. Computer "Experiments"on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* **159,** 98–103. doi:10.1103/PhysRev.159.98 (1 jul. de 1967).

77. Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H. & Wilson, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics* **76,** 637–649. ISSN: 0021-9606. doi:10.1063/1.442716 (jan. de 1982).

78. Brenner, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B* **42,** 9458–9471. doi:10.1103/PhysRevB.42.9458 (15 nov. de 1990).

79. Tersoff, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B* **37,** 6991–7000. doi:10.1103/PhysRevB.37.6991 (12 abr. de 1988).

80. Brenner, D. W. *et al.* A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14,** 783. doi:10.1088/0953-8984/14/4/312 (jan. de 2002).

81. Stuart, S. J., Tutein, A. B. & Harrison, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics* **112,** 6472–6486. ISSN: 0021-9606. doi:10.1063/1.481208 (abr. de 2000).

82. Van Duin, A. C. T., Dasgupta, S., Lorant, F. & Goddard, W. A. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A* **105,** 9396–9409. doi:10.1021/jp004368u (2001).

83. Chenoweth, K., van Duin, A. C. T. & Goddard, W. A. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A* **112.** PMID: 18197648, 1040–1053. doi:10.1021/jp709896w (2008).

84. Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics* **52,** 255–268. doi:10.1080/00268978400101201 (1984).

85. Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **31,** 1695–1697. doi:10.1103/PhysRevA.31.1695 (3 mar. de 1985).

86. Thompson, A. P. *et al.* LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications* **271,** 108171. ISSN: 0010-4655. doi:https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171 (2022).

87. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics* **117,** 1–19. ISSN: 0021-9991. doi:https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039 (1995).

88. Humphrey, W., Dalke, A. & Schulten, K. VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics* **14,** 33–38. ISSN: 0263-7855. doi:https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5 (1996).

89. Inc., W. R. *Mathematica, Version 14.0* Champaign, IL, 2024.

90. Meurer, A. *et al.* SymPy: symbolic computing in Python. *PeerJ Computer Science* **3,** e103. ISSN: 2376-5992. doi:10.7717/peerj-cs.103 (jan. de 2017).

91. Virtanen, P. *et al.* SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nature Methods* **17,** 261–272. doi:10.1038/s41592-019-0686-2 (2020).

92. Hunter, J. D. Matplotlib: A 2D graphics environment. *Computing in Science & Engineering* **9,** 90–95. doi:10.1109/MCSE.2007.55 (2007).

93. Harris, C. R. *et al.* Array programming with NumPy. *Nature* **585,** 357–362. doi:10.1038/s41586-020-2649-2 (set. de 2020).

94. Cadelano, E., Palla, P. L., Giordano, S. & Colombo, L. Elastic properties of hydrogenated graphene. *Phys. Rev. B* **82,** 235414. doi:10.1103/PhysRevB.82.235414 (23 dez. de 2010).

95. Andrew, R. C., Mapasha, R. E., Ukpong, A. M. & Chetty, N. Mechanical properties of graphene and boronitrene. *Phys. Rev. B* **85,** 125428. doi:10.1103/PhysRevB.85.125428 (12 mar. de 2012).

96. Polyakova, P. V., Murzaev, R. T., Lisovenko, D. S. & Baimova, J. A. Elastic constants of graphane, graphyne, and graphdiyne. *Computational Materials Science* **244,** 113171. ISSN: 0927-0256. doi:https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2024.113171 (2024).

97. Kanegae, G. B., Pereira Junior, M. L., Galvão, D. S., Ribeiro Junior, L. A. & Fonseca, A. F. Enhanced Elastocaloric Effects in γ-Graphyne. *ACS Applied Materials & Interfaces* **0.** PMID: 38706297, A–I. doi:10.1021/acsami.4c03302 (2024).

98. Sihn, S., Varshney, V., Roy, A. K. & Farmer, B. L. Modeling for predicting strength of carbon nanostructures. *Carbon* **95,** 181–189. ISSN: 0008-6223. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.008 (2015).

99. Ivanovskii, A. Graphynes and graphdyines. *Progress in Solid State Chemistry* **41,** 1–19. ISSN: 0079-6786. doi:https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.001 (2013).

100. Nandanwar, Y. N., Walke, P. V., Kalbande, V. P. & Mohan, M. Performance improvement of vapour compression refrigeration system using phase change material and thermoelectric generator. *International Journal of Thermofluids* **18,** 100352. ISSN: 2666-2027. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100352 (2023).

101. Qi, Z., Campbell, D. K. & Park, H. S. Atomistic simulations of tension-induced large deformation and stretchability in graphene kirigami. *Phys. Rev. B* **90,** 245437. doi:10.1103/PhysRevB.90.245437 (24 dez. de 2014).

Apêndice A - Determinação de C_{MD}

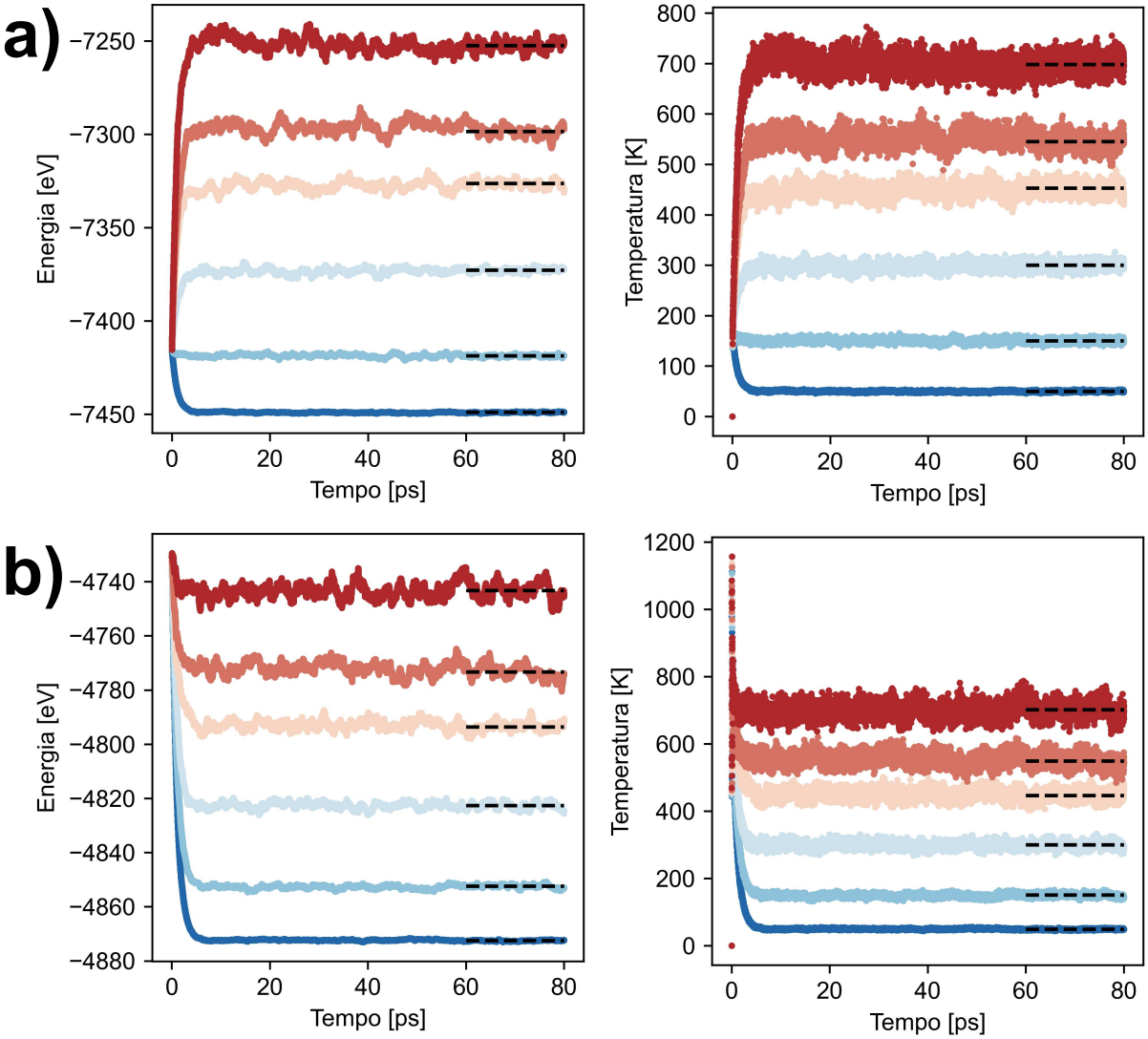

Figura A.1: Perfis de energia e temperatura em função do tempo da sequência de simulações de DM em diferentes valores de temperatura. a) e b) mostram os resultados para as estruturas AC_{CF} e ZZ_{CF} suspensas, respectivamente. As linhas pontilhadas indicam os valores de equilíbrio utilizados para obter o valor de C_{MD} na fig. 3.9. Imagem adaptada da ref. [97].

Apêndice B - Perfis de temperatura do efeito eC

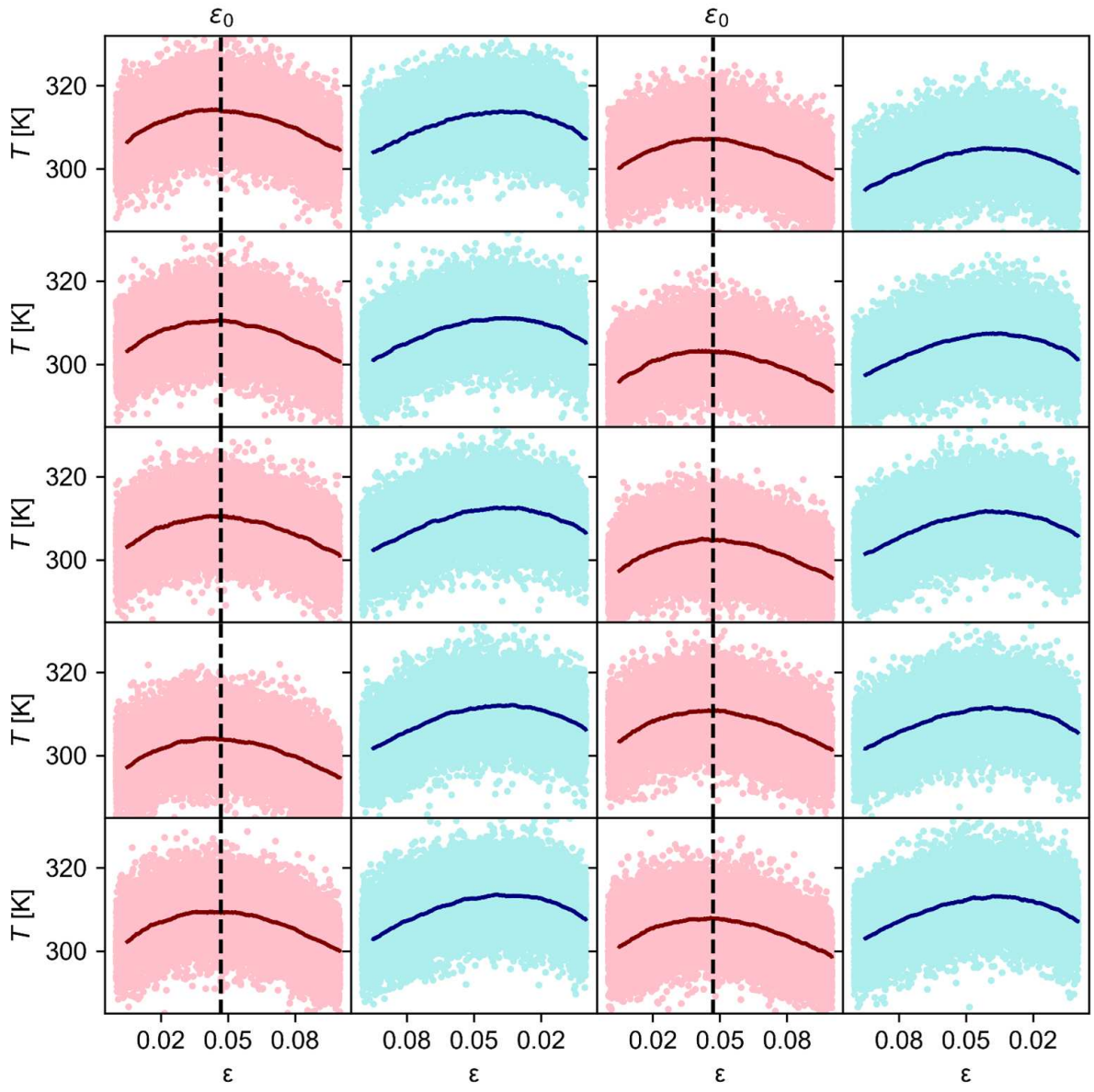

Figura B.1: Variação da temperatura em função do *strain* para as 10 simulações feitas com a estrutura AC no substrato. A fase de expansão (contração) é mostrada com a cor vermelha (azul). Cores claras representam os dados da simulação e as cores escuras as suas respectivas médias móveis. Imagem reproduzida da ref. [97].

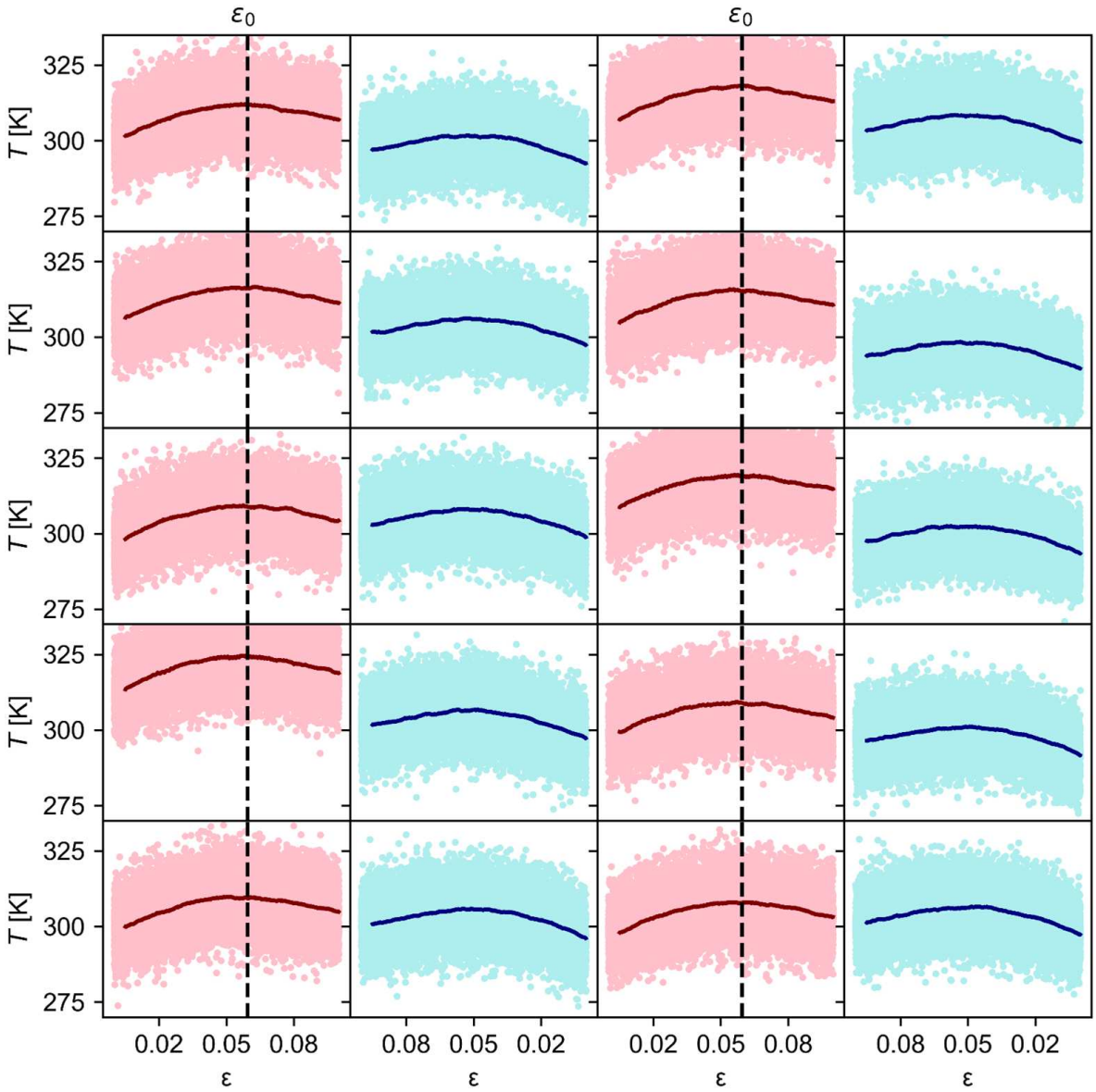

Figura B.2: Variação da temperatura em função do *strain* para as 10 simulações feitas com a estrutura ZZ no substrato. A fase de expansão (contração) é mostrada com a cor vermelha (azul). Cores claras representam os dados da simulação e as cores escuras as suas respectivas médias móveis. Imagem reproduzida da ref. [97].

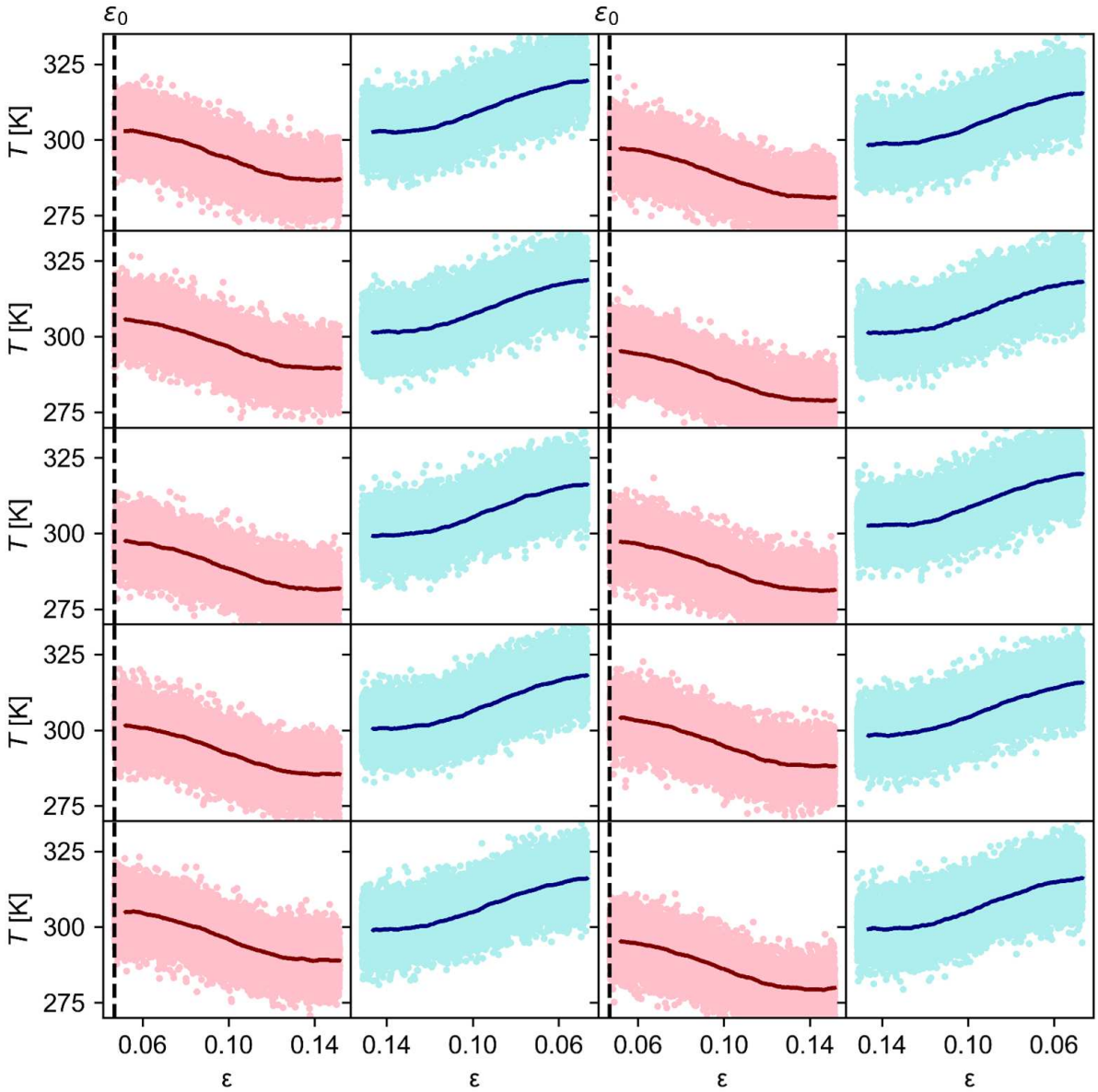

Figura B.3: Variação da temperatura em função do *strain* para as 10 simulações feitas com a estrutura pré-esticada AC no substrato. A fase de expansão (contração) é mostrada com a cor vermelha (azul). Cores claras representam os dados da simulação e as cores escuras as suas respectivas médias móveis. Imagem reproduzida da ref. [97].

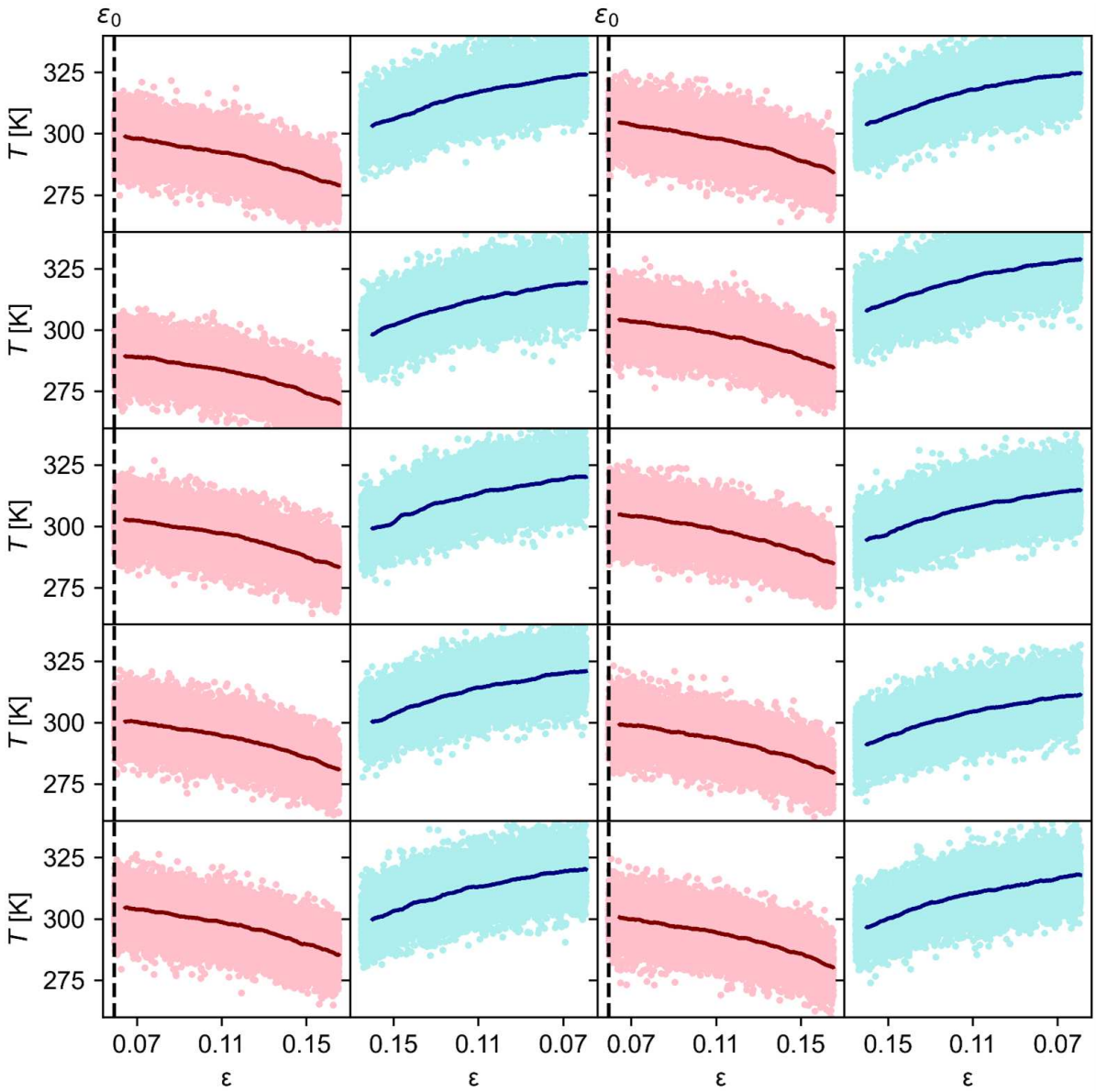

Figura B.4: Variação da temperatura em função do *strain* para as 10 simulações feitas com a estrutura pré-esticada ZZ no substrato. A fase de expansão (contração) é mostrada com a cor vermelha (azul). Cores claras representam os dados da simulação e as cores escuras as suas respectivas médias móveis. Imagem reproduzida da ref. [97].

Apêndice C - Visão lateral das nanofitas AC e ZZ

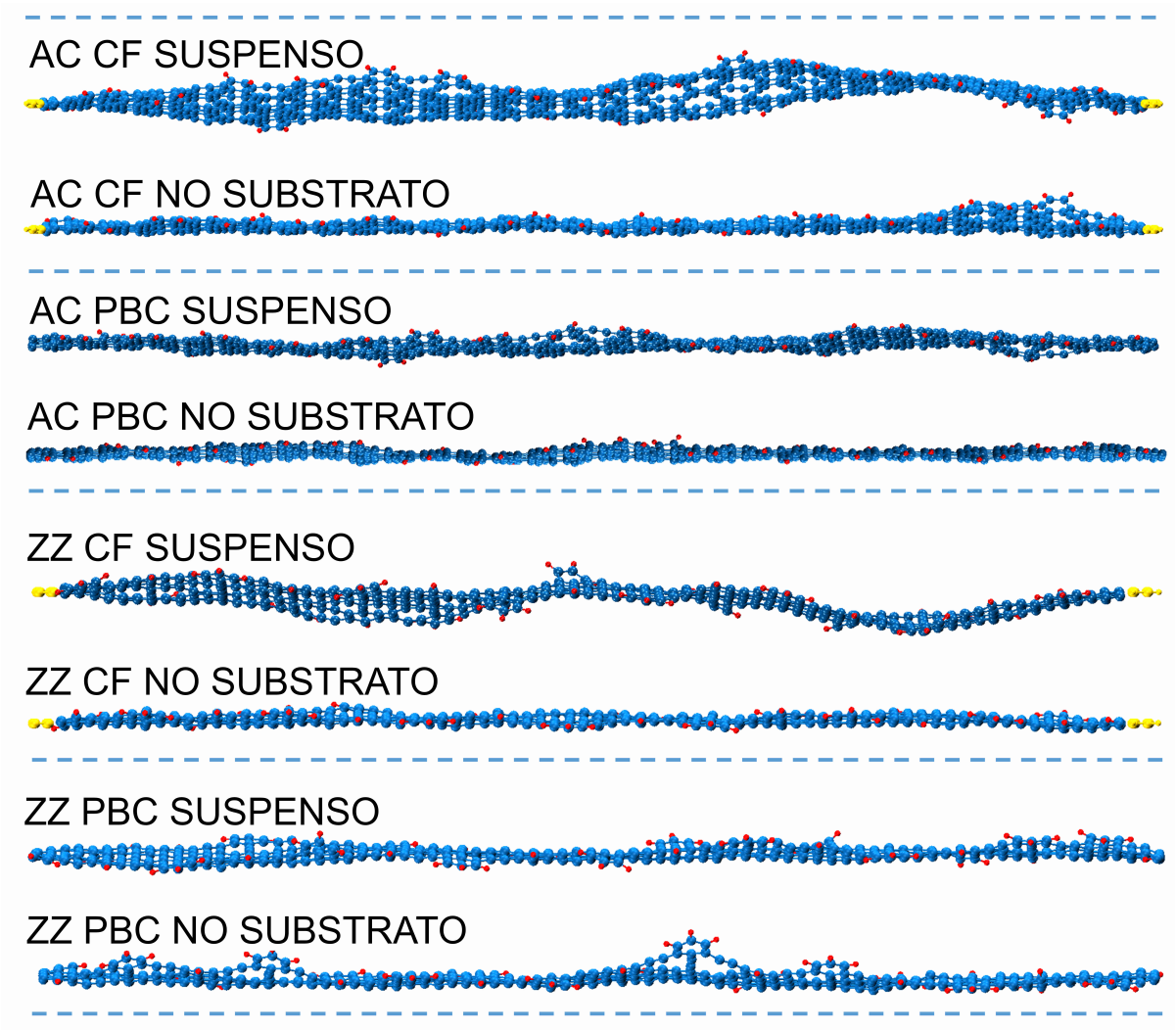

Figura C.1: Visão lateral das estruturas sem pré-esticamento AC e ZZ nas diferentes condições estudadas. As linhas pontilhadas separam os pares de estrutura suspensa ou no substrato em cada condição simulada. Átomos mantidos fixos ou que se movem rigidamente estão representados na cor amarela. As cores azul e vermelha representam os átomos móveis de carbono e hidrogênio, respectivamente. Imagem adaptada da ref. [97].

Apêndice D - Diagramas polares das estruturas com simetria hexagonal

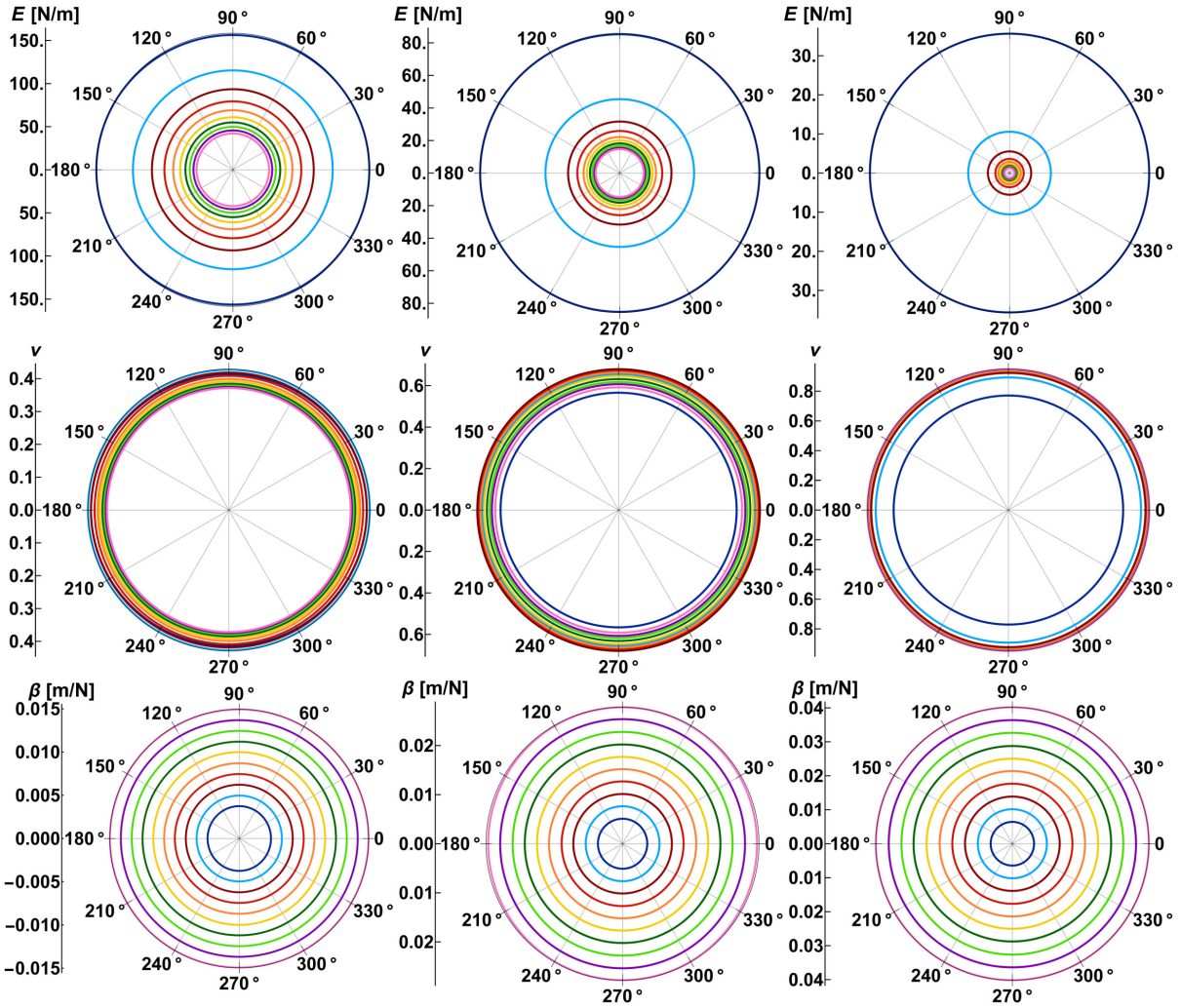

Figura D.1: Diagramas polares do módulo de Young, razão de Poisson, e compressibilidade das estruturas de GYs com simetria hexagonal. As estruturas GnY1, GnY4, e GnY7 estão representadas na primeira, segunda, e terceira coluna, respectivamente. As diferentes cores indicam o número de cadeias acetilênicas na estrutura de acordo com a legenda da fig. 3.1.