

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E
ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Expansão Térmica de Redes Aleatórias de
Carbono

Julio Ben

Caxias do Sul - RS, Brasil

28 de agosto de 2017

Julio Ben

Expansão Térmica de Redes Aleatórias de Carbono

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni

Coorientador: Prof. Dr. André Luis Martinotto

Universidade de Caxias do Sul – UCS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

Caxias do Sul - RS, Brasil

28 de agosto de 2017

B456e Ben, Julio

Expansão Térmica de Redes Aleatórias de Carbono / Julio Ben. –
2017.

86 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientação: Cláudio A Perottoni.

Coorientação: Andre L Martinotto.

1. carbono. 2. carbono amorfo. 3. expansão térmica. 4. simulação
computacional. 5. AIREBO. I. Perottoni, Cláudio A, orient. II.
Martinotto, Andre L, coorient. III. Título.

Julio Ben

Expansão Térmica de Redes Aleatórias de Carbono

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

Banca examinadora:

Cláudio Antonio Perottoni
Orientador

Carlos Alejandro Figueroa
Avaliador

Frank Patrick Missell
Avaliador

Leonardo Dagnino Chiwiacowsky
Avaliador

Caxias do Sul - RS, Brasil
28 de agosto de 2017

Agradeço primeiramente aos Profs. Cláudio e André, não somente pela orientação, mas também pela disposição, persistência e empenho na resolução dos problemas apresentados durante todo o trabalho.

Gostaria de agradecer também a minha família, em especial a minha esposa Daiane e meu filho Miguel, pela compreensão, amor e carinho demonstrado durante este caminho que traçamos juntos.

Por fim agradecer aos meus pais Geny e Amélio (in memoriam) que sempre me incentivaram e apoiaram para vencer todos os desafios que surgem no meu caminho.

“Stay Hungry. Stay Foolish”
–Steve Jobs

RESUMO

Neste trabalho, é apresentada uma rotina de simulação de redes aleatórias de carbono, com hibridização variável, orientada ao cálculo do coeficiente de expansão térmica. O método utiliza um algoritmo para geração de redes aleatórias de carbono além da técnica da aproximação *quasi*-harmônica que, associada ao potencial parametrizado AIREBO, foram empregados para a simulação. Utilizando esta abordagem, foi gerado um conjunto de 33 estruturas, compostas por 32 átomos, e com teores variáveis de carbono sp , sp^2 , sp^3 , para as quais determinou-se o coeficiente de expansão térmica volumétrico em um intervalo de temperatura de 0 a 500 K. Os resultados obtidos sugerem que, para este número de átomos por supercelas de simulação, o coeficiente de expansão térmica não depende somente do percentual de hibridização do carbono e, em princípio, isto é atribuído ao limite termodinâmico do sistema não ter sido atingido. Por fim, foi possível identificar que, em casos específicos de estruturas onde foram mantidos os percentuais de carbono sp^2 , aspectos como a quantidade de carbono sp influenciam no coeficiente de expansão térmica.

Palavras-chave: carbono, carbono amorfo, expansão térmica, simulação computacional, AIREBO.

ABSTRACT

In this work, a simulation routine of carbon random networks, with variable hybridization, oriented to calculate the coefficient of thermal expansion, is presented. The method uses an algorithm for the generation of carbon random networks in addition to the quasi-harmonic approximation that, associated with the interatomic potential AIREBO, were used for the simulation. Using this approach, a set of 33 structures, composed of 32 atoms, with variable sp, sp², sp³ carbon contents were generated and the respective volumetric thermal expansion coefficients were determined in a temperature range from 0 to 500 K. The results obtained suggest that, for this number of atoms per supercell, the coefficient of thermal expansion does not depend only on the percentage of carbon hybridization and, in principle, this is attributed to the thermodynamic limit of the system not being reached. Finally, it was possible to identify, in specific cases of structures where the percentages of sp² carbon were maintained, that aspects such as the amount of sp carbon have influence on the coefficient of thermal expansion.

Keywords: carbon, amorphous carbon, thermal expansion, computer simulation, AIREBO.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama ternário de fases representando a variação de ligações entre diferentes hibridizações de carbono amorfo e hidrogênio. Adaptado da ref.(JACOB; MöLLER, 1993).	15
Figura 2 – (a) Energia potencial em função da distância interatômica, demonstrando o aumento na separação interatômica com a elevação da temperatura. No aquecimento, a separação interatômica aumenta de r_1 para r_2 , para r_3 e assim por diante. (b) Para uma curva da energia potencial em função da distância interatômica com formato harmônico, não existe qualquer aumento na separação interatômica devido à elevação da temperatura ($r_1=r_2=r_3$). Adaptado de (ROSE R. M.; SHEPARD, 1966).	17
Figura 3 – Número de publicações anuais baseado em pesquisa por “negative thermal expansion” na Web of Science (LIND, 2012).	18
Figura 4 – Esquema dos modos de vibração que podem levar a ETN: (a) Movimento de vibrações transversais dos átomos de oxigênio em uma ligação M-O-M ocasionando diminuição na distância metal-metal. (b) Rotações coordenadas dos poliedros causando diminuição de distâncias médias entre os átomos com o aumento da amplitude de vibração. Adaptado da referência (LIND, 2012).	19
Figura 5 – Estruturas de nanocarbonos representativos, classificados de acordo com seu dimensional: Fullerenos, Nanotubos de carbono, Grafeno e o Cristal Mackay representam 0 D, 1 D, 2 D e 3D respectivamente. Adaptado da referência (YASUMOTO S.; HIDEITO, 2016).	20
Figura 6 – Fluxograma descritivo das etapas utilizadas para a geração e simulação das redes aleatórias contínuas de carbono (CRN’s).	33
Figura 7 – <i>Cluster</i> de computação paralela, instalado na Universidade de Caxias do Sul, que foi utilizado para realização das simulações.	35
Figura 8 – Relação entre a energia livre de Gibbs e o volume de equilíbrio do material. O volume mínimo é determinado a partir do ponto de mínimo do ajuste da equação de Murnaghan (MURNAGHAN, 1944)	37
Figura 9 – Representação da estrutura do diamante utilizada para simulação. . . .	39

Figura 10 – Coeficiente de expansão térmica volumétrico do diamante em função da temperatura. Os pontos indicam os resultados experimentais (MADELUNG; LANDOLT-BORNSTEIN, 1987; MADELUNG; LANDOLT-BORNSTEIN, 1982). A linha sólida indica os resultados obtidos a partir das simulações realizadas para validação do método desenvolvido neste trabalho. A linha tracejada indica, para fins comparativos, os resultados obtidos através de simulações conforme ref. (XU et al., 1991).	40
Figura 11 – Representação da estrutura do grafite utilizada para simulação.	41
Figura 12 – Coeficiente de expansão térmica volumétrico do grafite em função da temperatura. Os pontos indicam os resultados experimentais (PIERSON, 1993). A linha sólida indica os resultados obtidos a partir das simulações realizadas para validação do método desenvolvido neste trabalho. A linha tracejada indica, para fins comparativos, os resultados obtidos através de simulações de primeiros princípios conforme ref. (MOUNET; MARZARI, 2005a).	42
Figura 13 – Representação de três estruturas compostas por 32 átomos de carbono com hibridização 75% sp^2 . Em verde, estão representados átomos com hibridização sp , em azul, átomos sp^2 e, em vermelho átomos sp^3 . A figura (a) ilustra uma estrutura que possui quantidade de 3% de carbono sp e, conseqüentemente, uma maior quantidade de átomos hibridizados de forma sp^3 . Na figura (b) é ilustrada uma estrutura com uma quantidade equivalente de átomos de carbono para ambas hibridizações, sp e sp^3 , igual a 12,5%. A figura (c) traz uma estrutura com quantidade de carbono sp igual a 6%, intermediária entre as outras duas.	44
Figura 14 – Coeficiente de expansão térmica volumétrico do conjunto de CRN's em função do componente principal 1 (PC1). O componente principal 1 é composto pelos percentuais de hibridização de carbono sp^2 e sp^3 de cada CRN.	45
Figura 15 – Coeficiente de expansão térmica volumétrico de redes aleatórias de carbono com teores de 62% a 68%, 75% e 85% de carbono sp^2 em função do teor de carbono sp^3 .	46
Figura 16 – Representação de duas estruturas compostas por 8 átomos de carbono com hibridização 100% sp^2 e, estruturalmente distintas.	47
Figura 17 – Resultados do coeficiente de expansão térmica médio de CRN's em função do percentual de carbono sp^2	49
Figura 18 – Coeficiente de expansão térmica volumétrico de redes aleatórias de carbono em função da temperatura, variando percentuais de carbono sp e sp^3 com teor de carbono sp^2 igual a 75%.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Coeficiente de expansão térmica médio (α) para alguns materiais (CAL- LISTER, 2007; DOEHRING et al., 2009)	17
Tabela 2	–	Parâmetros para validação do modelo de simulação	34
Tabela 3	–	Parâmetros utilizados para geração das CRN's utilizando o AMORPH	34
Tabela 4	–	Resultados médios do coeficiente de expansão térmica de redes aleatórias de carbono com diferentes teores de carbono sp^2	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a-C	Carbono amorfo
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
ta-C	Carbono amorfo tetraédrico
BGFS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
CRN's	<i>Continuous Random Networks</i>
CVD	Deposição química a vapor
CET	Coefficiente de Expansão Térmica
DLC	Diamond like carbon
ETN	Expansão Térmica Negativa
M-O-M	Metal-Oxigênio-Metal
M-M	Metal-Metal
M-O	Metal-Oxigênio
REBO	<i>Reactive Bond Order Potential</i>
AIREBO	<i>Adaptative Reactive Bond Order Potential</i>
LBCOP	<i>Long Range Bond Order Pontential for Carbon</i>
EDIP	<i>Environment Dependent Interatomic Potential</i>
BOP	<i>Analytic Bond Order Potential</i>
TB	<i>Tight-binding</i>
ReaxFF	<i>Reactive Force Field</i>
LJ	Lennard-Jones
SA	<i>Simulated Annealing</i>
FC	Função Custo
COD	<i>Cystallography Open Database</i>
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>

ASE	<i>Atomic Simulation Environment</i>
QHA	Aproximação <i>quasi</i> -harmônica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Expansão Térmica	16
2.2	Carbono	19
2.3	Potenciais Interatômicos	21
2.3.1	Potencial AIREBO	22
2.4	Simulação carbono amorfo	26
2.4.1	Geração redes aleatórias de carbono	26
2.4.2	Aproximação quasi-harmônica	28
2.5	Coefficiente de Expansão Térmica	30
3	METODOLOGIA	32
3.1	Validação do método de simulação	32
3.2	Geração de redes aleatórias de carbono	34
3.3	Simulação redes aleatórias de carbono	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	Validação do método de simulação	38
4.1.1	Diamante	38
4.1.2	Grafite	41
4.2	Redes Aleatórias de Carbono	42
5	CONCLUSÃO	51
	REFERÊNCIAS	52
	APÊNDICES	62
	APÊNDICE A – CÓDIGO DA ROTINA DE SIMULAÇÃO	63

1 INTRODUÇÃO

Os materiais a base de carbono já são conhecidos há muito tempo e amplamente utilizados (EDWARDS, 1989). Devido à versatilidade deste elemento, é possível identificar uma grande diversidade de estruturas, ligações químicas e geometrias que formam materiais como o diamante (natural e sintético), várias formas de grafite, fibras de carbono e seus compósitos, e inclusive estruturas não ordenadas como o carbono amorfo (a-C) (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; EKLUND, 1996a).

Vários são os avanços na ciência relacionada ao carbono que indicam a magnitude de sua importância. O desenvolvimento da deposição química a vapor do diamante (ANGUS; HAYMAN, 1988; CELII; ; BUTLER, 1991), a descoberta do fulereno (KROTO et al., 1985; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; EKLUND, 1996b), dos nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991), e mais recentemente do grafeno (YASUMOTO S.; HIDEOTO, 2016), são alguns exemplos. Uma pesquisa realizada na base de dados *web of science* indica que no período entre 2001 a 2010 houve um número acumulado de 65.307 publicações referentes a nanomateriais a base de carbono. Neste mesmo período, o crescimento de publicações sobre nanotubos de carbono e grafeno foi de 26,5% e 48,1% ao ano, respectivamente (MILANEZ et al., 2013).

Em paralelo a estes avanços, a pesquisa por formas não ordenadas de carbono também tem avançado. Uma delas, o *Diamond-like carbon* (DLC), ou simplesmente diamante-tipo carbono, é uma fase metaestável de carbono amorfo que contém uma fração significativa de ligações sp^3 . Este material possui características como alta dureza, transparência óptica, baixa resistência ao atrito e superlubrificação, além de ser quimicamente inerte (ROBERTSON, 1992) e, por isso, possui as mais variadas aplicações: revestimentos de discos rígidos, peças automotivas, películas de proteção, revestimentos biomédicos e dispositivos eletrônicos.

Outras formas estruturais como o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e o carbono amorfo tetraédrico (ta-C), fazem parte, em conjunto com o DLC, desta gama de materiais que pode ser representada pelo diagrama ternário da Fig. 1.

Apesar do conhecimento já adquirido a respeito de determinadas propriedades destes materiais, ainda existem características, como a variedade de átomos com diferentes hibridizações, que dificultam sua modelagem e previsão de propriedades, em especial as que variam em função de sua dependência com a temperatura. Tanto experimental quanto teoricamente surgem dificuldades em trabalhar com estes materiais, seja pela inviabilidade de variação dos parâmetros experimentais, de forma controlada, a cobrir toda a variedade possível de materiais amorfos, ou mesmo pela falta da periodicidade cristalina que torna

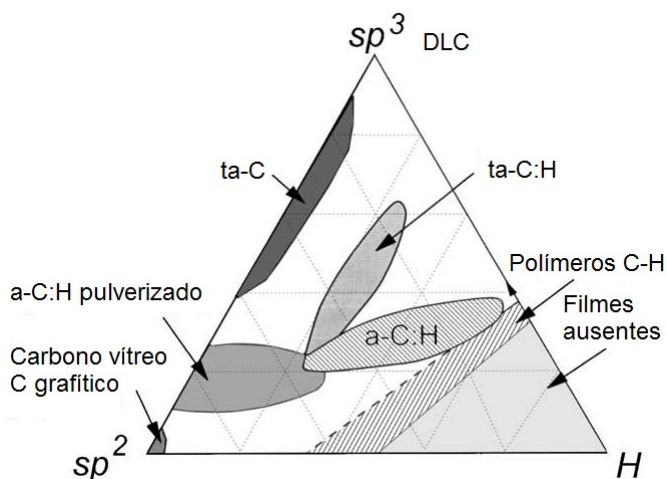


Figura 1 – Diagrama ternário de fases representando a variação de ligações entre diferentes hibridizações de carbono amorfo e hidrogênio. Adaptado da ref.(JACOB; MöLLER, 1993).

dispendioso explorar o conjunto de configurações atômicas que possibilita descrevê-los.

A utilização de métodos computacionais para geração e simulação destes materiais tem sido comumente utilizada por proporcionar de forma assertiva a previsão de suas propriedades elásticas (JORNADA et al., 2010), por exemplo. Entretanto, ainda existe carência da predição de propriedades que variam em função da dependência com a temperatura, como a expansão térmica e a condutividade térmica.

O objetivo deste trabalho é identificar a dependência da expansão térmica em redes aleatórias contínuas (continuous random networks, CRNs) de carbono, calculando o coeficiente de expansão térmica (CET) através de simulação computacional, na aproximação *quasi*-harmônica. Como forma de avaliar as limitações do método desenvolvido serão calculados também os CET's do diamante e grafite.

O trabalho está dividido da seguinte forma: O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o fenômeno de expansão térmica e como ela está relacionada com materiais a base de carbono, e a técnica de simulação que será utilizada para determinar as propriedades das CRN's. O capítulo 3 trata dos métodos utilizados para realizar as simulações, que compreendem a geração das CRN's, a validação do método utilizado para determinação das propriedades e, finalmente, a realização das simulações com as redes aleatórias de carbono amorfo. O capítulo 4 traz os resultados obtidos na validação do método e a sua comparação com a literatura, além dos resultados obtidos a partir das simulações realizadas para as CRN's. Por fim, o quinto e último capítulo trata das conclusões do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EXPANSÃO TÉRMICA

A maioria dos materiais expandem ao serem aquecidos, aumentando de volume. Esta característica é conhecida como expansão térmica, e o seu entendimento é de enorme importância para a correta aplicação dos materiais (TAKENAKA, 2012).

A variação das dimensões físicas de um objeto submetido a aquecimento ou resfriamento pode causar inúmeros problemas. A expansão das seções de pavimentação das estradas em países do hemisfério norte, onde é utilizado cimento ao invés de asfalto, devido à considerável variação de temperatura ao longo do ano, exige que sejam tomadas algumas precauções para evitar falhas nestas estruturas (MALLELA et al., 2005; SABIH G.; TAREFDER, 2016). A variação com a temperatura de algumas partes dos motores à combustão interna causa dificuldades significativas para seu bom funcionamento (AMAECHI O. J.; BORO, 2016; STONE, 1999). Em aplicações mais específicas, muitos dos instrumentos científicos de alta tecnologia exigem grande estabilidade, principalmente quando se deseja observar pequenas estruturas, tais como sistemas nanométricos (SCHODEL R.; ABOU-ZEID, 2006).

A expansão térmica está relacionada principalmente ao aumento da amplitude vibracional dos átomos que formam a estrutura do material, devido ao aumento da temperatura. A maior amplitude de vibração térmica provoca um aumento na distância média de separação interatômica pois, em grande parte dos materiais no estado sólido, estas vibrações possuem um comportamento não harmônico, representado pela curva de energia potencial em função do espaçamento interatômico, conforme Fig. 2 (a). Esta curva possui um formato assimétrico, sendo a energia potencial mínima correspondente ao espaçamento interatômico em condições de equilíbrio à uma temperatura de 0 K, no ponto r_0 . Devido a esta assimetria, é possível observar um aumento na distância interatômica média de r_1 para r_2 , para r_3 e assim sucessivamente, a partir do consecutivo aumento da temperatura para T_1 , T_2 , T_3 , provocando o fenômeno de expansão térmica (KITTEL, 2004).

Entretanto, nem todos os materiais apresentam expansão térmica positiva. Algumas ligas metálicas como o Invar (liga de Fe-Ni), e cerâmicas como o Zerodur[®] (aluminossilicato de lítio), possuem baixos coeficientes de expansão térmica, como indicado na Tabela 1, e apresentam um comportamento distinto, expandindo em um nível muito menor que os demais materiais, ao serem aquecidos (BARRERA G. D.; BRUNO, 2005; SIGMUND O.; TORQUATO, 1996).

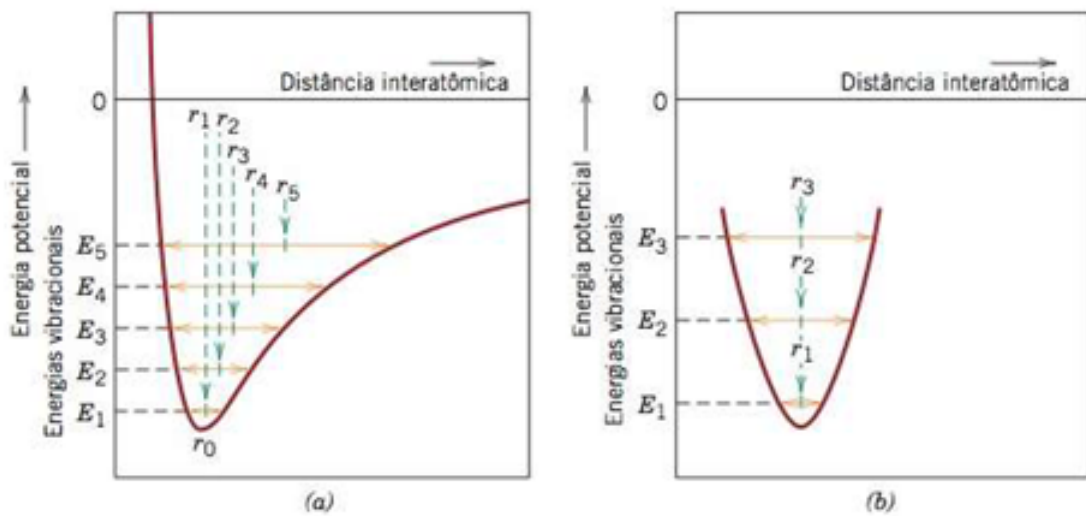


Figura 2 – (a) Energia potencial em função da distância interatômica, demonstrando o aumento na separação interatômica com a elevação da temperatura. No aquecimento, a separação interatômica aumenta de r_1 para r_2 , para r_3 e assim por diante. (b) Para uma curva da energia potencial em função da distância interatômica com formato harmônico, não existe qualquer aumento na separação interatômica devido à elevação da temperatura ($r_1=r_2=r_3$). Adaptado de (ROSE R. M.; SHEPARD, 1966).

A curva de energia potencial em função da distância interatômica média, representada na Fig. 2 (b), proporciona um entendimento para este comportamento. A curva é simétrica e portanto não existe variação líquida na distância de separação interatômica, e neste contexto não existe expansão térmica. Por este motivo, esses materiais são de grande interesse em aplicações onde é necessária a manutenção das características dimensionais em diferentes temperaturas, como por exemplo em discos rígidos de computadores.

Tabela 1 – Coeficiente de expansão térmica médio (α) para alguns materiais (CALLISTER, 2007; DOEHRING et al., 2009)

Material	α [$10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$]
Alumínio	23,6
Cobre	17,0
Ferro	11,8
Aço 1025	12,0
Invar (64Fe-36Ni)	1,6
Super Invar (63Fe-32Ni-5Co)	0,7
Alumina	7,6
Sílica Fundida	0,4
Aluminosilicato de lítio	1,5
Polietileno (alta densidade)	106-198
Polipropileno	145-180
Poliestireno	90-150
Carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)	1,0-7,0

Existem ainda, mesmo que raros, alguns materiais que quando aquecidos podem exibir contração. Este fenômeno, conhecido como expansão térmica negativa (ETN), é exibido por sistemas bem conhecidos, porém ainda não inteiramente compreendidos, tais como a água, que exibe ETN entre as temperaturas de 0 e 3,98°C (FRANKS, 1972). O tungstato de zircônio (ZrW_2O_8) é outro exemplo de material que exibe expansão térmica negativa (MARTINEK C.; HUMMEL, 1968). Porém, diferentemente da água, ele o exibe em uma ampla faixa de temperatura que vai de 0,3 a 1050 K (MARY T.; EVANS, 1996), o que desperta grande interesse devido à ampla gama de aplicações tecnológicas para o material. O interesse no tema fica evidente com o expressivo crescimento do número de publicações dedicadas à expansão térmica negativa nas últimas duas décadas, representado na Fig. 3, que ilustra o número de publicações relacionadas ao tema nos últimos 50 anos (LIND, 2012).

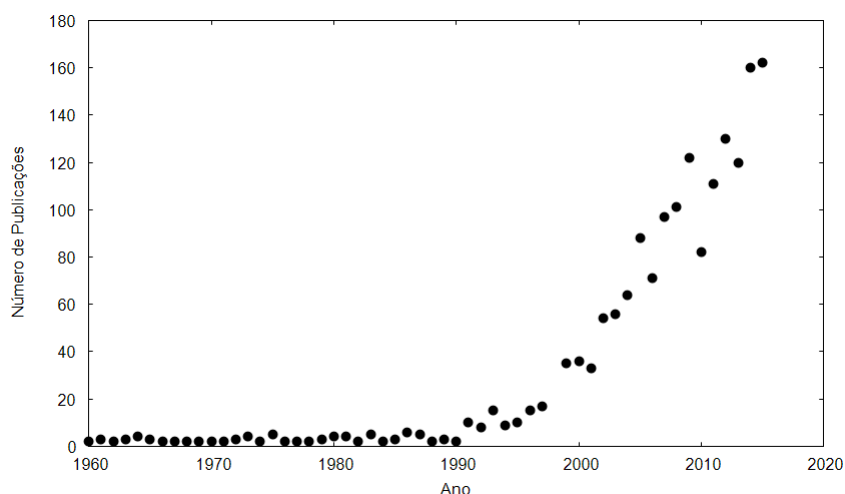


Figura 3 – Número de publicações anuais baseado em pesquisa por “negative thermal expansion” na Web of Science (LIND, 2012).

O comportamento de expansão de materiais como o ZrW_2O_8 pode ser compreendido com base na sua estrutura cristalina, composta por estruturas tetraédricas e octaédricas, ligadas por átomos de oxigênio compartilhados e posicionados em seus vértices. Existem vários mecanismos propostos que buscam explicar tal comportamento, e cada um deles é aplicado a uma classe distinta de materiais (SLEIGHT, 1998). Entretanto, a maior parte destas estruturas possui uma característica em comum que é a ligação de coordenação planar M-O-M (metal-oxigênio-metal), de fundamental importância para compreensão do fenômeno de expansão térmica negativa. A ETN é atribuída ao movimento transversal do oxigênio que produz um movimento coordenado de poliedros, proporcionando uma redução de volume do material. As vibrações transversais produzem uma redução na distância M-M, considerando as ligações M-O suficientemente fortes e quase inalteradas. Caso a ligação M-O não fosse suficientemente forte, ocorreriam vibrações longitudinais do oxigênio causando um aumento na distância da ligação M-O e consequentemente nas ligações M-M. Este mecanismo está representado na Fig. 4.

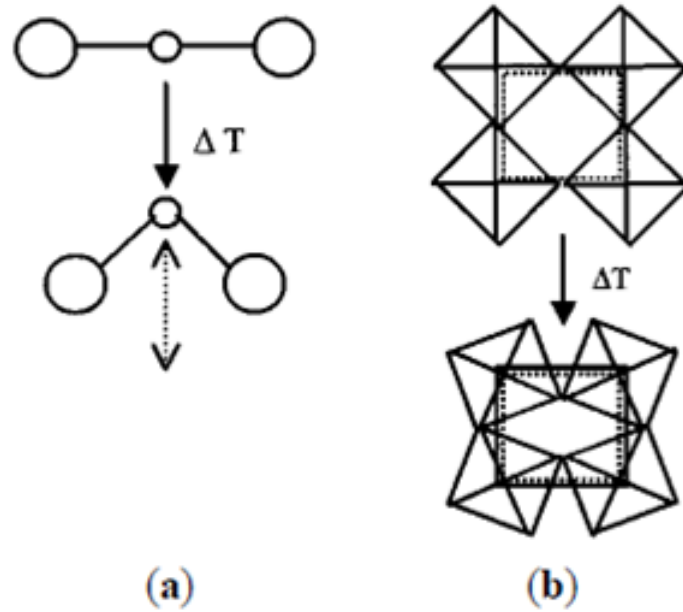


Figura 4 – Esquema dos modos de vibração que podem levar a ETN: (a) Movimento de vibrações transversais dos átomos de oxigênio em uma ligação M-O-M ocasionando diminuição na distância metal-metal. (b) Rotações coordenadas dos poliedros causando diminuição de distâncias médias entre os átomos com o aumento da amplitude de vibração. Adaptado da referência (LIND, 2012).

2.2 CARBONO

Os materiais formados a base de carbono também compõem esta classe de materiais que exhibe o comportamento atípico da expansão térmica negativa. Uma das características deste elemento é a capacidade de se arranjar em diferentes formas alotrópicas, entre as quais, se destacam como principais o diamante, o grafite e o carbono amorfo (FITZER E; KOCHLING, 2009; CALLISTER, 2007). Entretanto, o avanço da nanotecnologia permitiu revelar, nas últimas três décadas, o surgimento de novas formas alotrópicas de carbono em escala nanométrica, ou nanocarbonos, como por exemplo os fullerenos (KROTO et al., 1985), nanotubos de carbono (IJIMA, 1991) e o grafeno (NOVOSELOV, 2004), ilustrados na Fig. 5 (YASUMOTO S.; HIDETO, 2016).

Além de se destacarem por suas excelentes propriedades mecânicas e eletrônicas, o grafeno e os nanotubos de carbono, a exemplo do diamante, podem exhibir expansão térmica negativa. Estudos indicam que o grafeno possui um coeficiente de expansão térmica linear (CET) negativo em temperaturas abaixo de 500 K, considerando a direção no plano (ISLAM et al., 2013; DUHEE; SON; CHEONG, 2011; MOUNET; MARZARI, 2005b). JIANG et al. (2004) verificaram, em seu trabalho, que nanotubos de carbono de parede simples, à temperatura ambiente, também exibem expansão térmica negativa. O próprio diamante, como comentado anteriormente, também pode exhibir esta característica, mesmo que em condições muito peculiares de baixas temperaturas (entre 100 e 300 K) e a

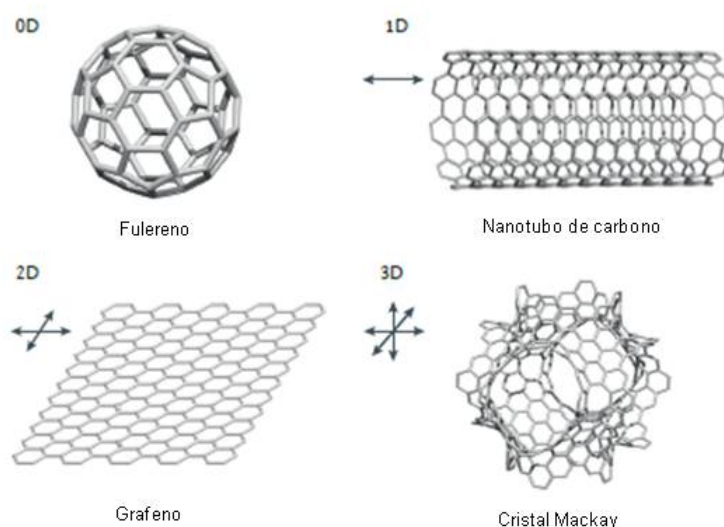


Figura 5 – Estruturas de nanocarbonos representativos, classificados de acordo com seu dimensional: Fullerenos, Nanotubos de carbono, Grafeno e o Cristal Mackay representam 0 D, 1 D, 2 D e 3D respectivamente. Adaptado da referência (YASUMOTO S.; HIDEOTO, 2016).

pressões muito elevadas (acima de 700 GPa) (XIE et al., 1999).

Tais materiais possuem as mais diversas aplicações, desde as mais simples até as tecnologicamente estratégicas. O diamante é o material mais duro conhecido, sendo utilizado em ferramentas de corte e abrasivos. Esta característica é conferida pelo arranjo tetraédrico formado pela ligação covalente de um átomo de carbono a outros quatro átomos, formando uma estrutura rígida e com elevado módulo volumétrico (ZOUBOULIS E. S.; GRIMSDITCH, 1998). No grafite, os átomos de carbono estão arranjados na forma de camadas, formando ligações covalentes com outros três átomos de carbono, em planos que são mantidos estáveis por forças de van der Waals. Isto confere ao grafite propriedades opostas as do diamante, permitindo que ele possa ser utilizado inclusive como lubrificante sólido (MANTELL, 1968a; PIERSON, 1993).

As estruturas não ordenadas de carbono (carbono amorfo) são normalmente encontradas na forma de filmes, que em sua estrutura apresentam camadas planas de átomos de carbono, na maior parte com hibridização sp^2 , porém que também podem conter uma fração significativa de átomos de carbono sp^3 , que reticulam com camadas adjacentes formando uma estrutura que apresenta regiões amorfas e grafíticas (MANTELL, 1968b; BYRNE J.F.; MARSH, 1995; WINTER, Weinheim, Germany, 1998). O carbono amorfo pode ser utilizado em aplicações onde são necessárias alta dureza, elevada resistência ao desgaste, resistência à corrosão química, transparência óptica e condutividade elétrica, tais como revestimentos de discos rígidos, peças automotivas, películas de proteção, revestimentos biomédicos e dispositivos eletrônicos (SANTINI C. A.; SEBASTIAN, 2015; SILVA D. S.; CORTES, 2011; ROBERTSON, 2002; NEUVILLE, 2014; MCKENZIE et al., 1993).

Os avanços na pesquisa por novos materiais compostos por carbono torna-se evidente diante dos resultados alcançados para estabilizar materiais como o *carbyne* (SHI, 2016). Composto por átomos de carbono com hibridização sp , ele é formado por cadeias lineares que podem ser compostas tanto por ligações simples e triplas alternadas, como por ligações duplas consecutivas. Devido a este tipo de configuração, é esperado que ele seja altamente reativo e instável. Estas moléculas são especialmente relevantes, pois estudos revelam que o material pode exibir excelentes propriedades mecânicas (MIKHAILOVSKIJ, 2013; KOTRECHKO, 2015), e portanto pode ser objeto de potenciais aplicações como cabos moleculares. Apesar dos esforços e avanços obtidos em relação aos *carbynes*, ainda são necessários estudos mais aprofundados para explorar suas propriedades e capacidade de aplicação.

2.3 POTENCIAIS INTERATÔMICOS

Os potenciais interatômicos são funções matemáticas utilizadas para modelar fenômenos físicos e químicos. Eles são desenvolvidos para tentar entender o comportamento dos materiais, mediante parametrizações ajustadas para obtenção de resultados próximos aos experimentais (ALLEN; TILDESLEY, 1989; FRENKEL; SMIT, 2001). A energia potencial de um sistema pode ser descrita como função de vários termos que dependem das posições relativas de um conjunto de átomos em determinado instante de tempo, incluindo termos para os átomos ligados (comprimentos e ângulos de ligação, ângulos diedros) e termos para átomos não ligados (interações de van der Waals e de Coulomb). As diferenças entre a simulação clássica utilizando cálculos que envolvem potenciais interatômicos parametrizados e os cálculos utilizando mecânica quântica, é que esta última leva em consideração os elétrons, enquanto os potenciais interatômicos não. Esta abordagem reduz significativamente o tempo, e os recursos computacionais necessários para realização dos cálculos, porém ao passo que os elétrons são excluídos existe uma perda de representatividade da situação real na simulação.

Existem potenciais interatômicos para as mais variadas situações, e todos eles envolvem um conjunto de parâmetros específicos. Mesmo para elementos simples e bem conhecidos, tais como o silício, uma grande variedade de potenciais, que diferem entre si em sua forma funcional e motivação, foram desenvolvidos (BALAMANE; HALICIOGLU; TILLER, 1992). A parametrização adequada de um potencial está relacionada à obtenção de resultados confiáveis, e sua escolha deve ser cuidadosamente realizada com base no sistema a ser estudado e em quais propriedades serão investigadas. O objeto deste estudo são materiais compostos por carbono e hidrogênio, e o potencial escolhido foi o *Adaptative Intermolecular Reactive Empirical Bond Order potential* (AIREBO).

2.3.1 Potencial AIREBO

Um potencial interatômico deve levar em consideração uma série de contribuições em sua forma explícita de construção, tais como as interações de Coulomb resultantes da transferência de cargas, repulsão estereométrica devido aos tamanhos atômicos, interações de carga-dipolo e dipolo-dipolo, também conhecidas como interações de van der Waals, para incluir os efeitos da polarizabilidade eletrônica dos átomos, bem como as interações covalentes (RINO J. P.; STUDART, 2001). O somatório de todas estas contribuições pode ser escrito como uma expansão em série de diferentes termos, onde U é a energia total de um sistema composto por N átomos, descrito pela equação (LESAR, 2013),

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i U_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2.1)$$

O termo U_1 é denominado como termo de um corpo, e sua contribuição se deve à influência de um campo externo. O termo U_2 está relacionado à contribuição do termo de dois corpos que representa a interação entre um par de átomos e depende apenas do espaçamento entre eles, não sendo afetados pelos demais átomos. O termo de três corpos, U_3 , surge quando a interação de um par de átomos é afetada pela presença de um terceiro. Os vetores $\vec{r}_i$, $\vec{r}_j$ e $\vec{r}_k$ denotam a posição dos átomos.

Na ausência de campos externos, o potencial U não deve depender da posição absoluta dos átomos, mas apenas das posições relativas. Isso significa que a forma funcional pode ser re-escrita como uma função das distâncias interatômicas r_{ij} e ângulos entre as ligações (vetores para vizinhos) θ_{ijk} . Então, na ausência de forças externas, a forma geral torna-se:

$$U_{TOT} = \sum_{i,j} U_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) + \dots \quad (2.2)$$

No termo de três corpos U_3 , a distância interatômica r_{jk} não é necessária, uma vez que os três termos r_{ij} , r_{ik} , θ_{ijk} são suficientes para dar as posições relativas de três átomos i , j , k no espaço tridimensional. Este tipo de interação é essencial quando se considera ligações covalentes (LESAR, 2013).

Com base nessa expansão, podemos dividir os potenciais em duas classes: Potenciais de pares (*pair potentials*), onde apenas termos de dois corpos estão presentes, e potenciais de muitos corpos, que são quaisquer termos de ordem maior do que dois corpos. O potencial de pares é muito utilizado para simulação de gases inertes como por exemplo o Argônio, e interações intermoleculares de van der Waals em materiais orgânicos, com o modelo mais conhecido sendo o de Lennard-Jones (JONES, 1924). O potencial de Stillinger-Weber (STILLINGER F. H.; WEBER, 1985) é um exemplo de potencial com termos de dois e

três corpos. Foi originalmente desenvolvido para silício puro, mas foi estendido a muitos outros elementos e compostos (ICHIMURA, 1996; OHTA H.; HAMAGUCHI, 2001) e também formou a base para outros potenciais de silício (BAZANT M. Z.; KAXIRAS, 1997; JUSTO, 1998).

Os potenciais de muitos corpos são geralmente utilizados quando se deseja descrever interações entre átomos de carbono. Neste contexto, uma série de potenciais foram desenvolvidos, cada qual com sua peculiaridade e forma de parametrização. Os potenciais descritos na sequência dão exemplos de diferentes tipos de aplicações voltadas ao carbono.

O *Environment Dependent Interatomic Potential* (EDIP) (MARKS, 2000; MARKS, 2002) foi desenvolvido com enfoque para carbono amorfo tetraédrico e deposição de películas finas de carbono. Em contraste com a maioria das abordagens, o formalismo Abell-Tersoff não foi utilizado como o ponto de partida, ele foi desenvolvido a partir do seu antecessor, o EDIP para silício. A sua forma funcional difere de potenciais Tersoff na medida em que não invoca conceito de ordem de ligação agindo sobre a parte atrativa do potencial. Ao invés disso, a energia de um determinado átomo é dividida em três componentes: um par de interação de dois corpos, uma função de penalidade angular de três corpos, e uma função de coordenação generalizada.

Uma descrição precisa das várias fases sólidas e líquidas de carbono em alta temperatura e regimes de alta pressão (até 100 GPa e 10.000 K) pode ser modelada a partir do *Long Range Bond Order Potential for Carbon* (LCBOP I e II) (LOS; FASOLINO, 2003; LOS et al., 2005). Em relação ao potencial REBO, O LBCOP contém um termo de energia de longo alcance que representa as interações de van der Waals em sistemas grafiticos (interação repulsiva entre folhas de grafeno em grafite compactado), bem como um termo de energia de médio alcance que melhora a modelagem das propriedades reativas. Ele tem sido utilizado com sucesso no estudo de carbono líquido, determinação do ponto de fusão do grafite, investigações da formação e propriedades termodinâmicas de nanocarbonos em condições de detonação para simular a grafitização de nanodiamantes em vácuo termicamente ativados.

O *Analytic Bond Order Potential* (BOP) (PETTIFOR; OLEINIK, 1999) tem sua origem no modelo tight-binding (TB) e propõe uma solução analítica em vez da forma puramente empírica para a ordem de ligação. Foi desenvolvido para melhorar a descrição das ligações σ propostas pelo potencial REBO, e aumentar a possibilidade de transferência do potencial. Utilizando formas funcionais derivadas a partir da teoria, ele oferece uma solução para conceber um potencial menos empírico, evitando assim a necessidade de ajustes a partir de dados das propriedades do carbono.

A modelagem do carbono a partir do potencial *Reactive Force Field* (ReaxFF) (DUIN et al., 2001) apresenta uma abordagem diferente dos demais. O mesmo foi desenvolvido de uma forma generalizada, ao contrário de outros potenciais parametrizados

para materiais em situações específicas. Isto possibilita, que ele alcance as mais variadas interações possíveis como ligações covalentes, interações de Coulomb, interações dispersivas e de estado não ligado. A obtenção de bons resultados a partir de simulações com carbono amorfo utilizando este potencial são reportados na literatura (DUIN et al., 2001). Além do carbono, o ReaxFF foi estendido para outras espécies químicas como óxidos, hidretos e metais, permitindo inclusive estudos de dinâmica molecular utilizando cobre, níquel e cobalto como catalisadores para o crescimento de nanotubos de carbono.

O *Adaptative Intermolecular Reactive Empirical Bond Order Potential* (AIREBO), objeto deste estudo, foi desenvolvido no trabalho realizado por Stuart e Tutein e Harrison (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000), e é derivado de outro potencial desenvolvido anteriormente por Brenner et al., o *Reactive Empirical Bond Order Potential* (REBO) (BRENNER, 1990; BRENNER D. W.; SHENDEROVA, 2002). Ambos os potenciais têm origem no modelo desenvolvido inicialmente por Tersoff (TERSOFF, 1988a; TERSOFF, 1988c; TERSOFF, 1988b; TERSOFF, 1989). O potencial REBO foi originalmente desenvolvido para simular a deposição química a vapor (CVD) de hidrogênio sobre filmes de diamante, contudo, foi bastante utilizado para simulações envolvendo materiais a base de carbono e hidrocarbonetos, como por exemplo: interações superficiais em sistemas de hidrocarbonetos (BRENNER et al., 1991; GARRISON et al., 1992; HARRISON et al., 1992; HARRISON; BRENNER, 1994; MIKULSKI et al., 2005; NI et al., 2002; CHENG et al., 2005), transições de fase líquido-líquido para o carbono (KUM et al., 2003), e interações entre moléculas orgânicas (POSTAWA et al., 2003). A grande vantagem de potenciais como o REBO e o AIREBO é a possibilidade de realizarem, além da avaliação do movimento das moléculas, a formação e quebra de ligações covalentes durante as simulações, destacando-os frente a outros potenciais.

O potencial AIREBO, por sua vez, tem o diferencial associado à inclusão de termos referentes à energia de torção relacionada à ligação σ (o potencial REBO prevê somente interações de torção das ligações π), bem como de energias de dispersão e repulsivas, também conhecidas como interações de van der Walls ou de estado não ligado (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000). Desta forma, o potencial pode ser descrito como,

$$E_{ij} = E_{ij}^{REBO} + E_{LJ} + E_{ij}^{tors}. \quad (2.3)$$

O termo E^{REBO} corresponde à interação de cada par de átomos ligados de forma covalente, onde

$$E^{REBO} = V_{ij}^R(r_{ij}) + b_{ij}V_{ij}^A(r_{ij}), \quad (2.4)$$

sendo que os termos V_{ij}^R e V_{ij}^A correspondem, respectivamente, a pares de potencial repulsivos e atrativos entre os átomos i e j (carbono e hidrogênio), e dependem da

distância r_{ij} entre os dois. A contribuição de cada termo é controlada pela presença de outro termo chamado de ordem de ligação b_{ij} que está relacionado à posição e identidade química dos átomos. Ele é responsável pela modificação das condições de equilíbrio do sistema, tais como limite de atração entre as partículas e distância de equilíbrio da ligação baseado nas mudanças no ambiente onde ela será analisada (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000; BRENNER, 1990).

O termo E^{LJ} corresponde às interações de estado não ligadas, ou de van der Walls, e são descritas através do modelo de Lennard-Jones (LJ)(JONES, 1924):

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.5)$$

Para adaptar o modelo de LJ ao potencial de interação, é necessário modificá-lo através de um conjunto de funções de comutação (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000):

$$E_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij})) S(t_b(b_{ij}^*)) C_{ij} V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))] C_{ij} V_{ij}^{LJ}(r_{ij}). \quad (2.6)$$

O termo C_{ij} , que é baseado na interação entre os átomos i e j , é utilizado para avaliar as interações entre os átomos associados ao potencial de LJ e vizinhos nas proximidades, devido às interações moleculares via potencial REBO entre o primeiro e segundo vizinhos e o termo de torção descrevendo o terceiro vizinho de um átomo.

A função de comutação $S(t_r(r_{ij}))$ é utilizada para modificar a força de interação entre os átomos com base no potencial de LJ. A função de comutação $S(t_b(b_{ij}^*))$ é usada para filtrar as interações repulsivas de LJ entre átomos que são encontrados em distâncias mais longas do que as distâncias de ligação covalente, mas permanecem possuindo certa interação devido ao número de átomos vizinhos.

O termo de energia de torção E_{ij}^{tors} é implementado no potencial AIREBO para todos os ângulos diedros do sistema de acordo com a expressão (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000):

$$E^{tors} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} w_{ij}(r_{ij}) w_{jk}(r_{jk}) w_{kl}(r_{kl}) \times V^{tors}(\omega_{ijkl}), \quad (2.7)$$

onde:

$$V^{tors}(\omega) = \epsilon \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega}{2} \right) - \frac{1}{10} \right]. \quad (2.8)$$

O uso de pesos como o $w_{ij}(r_{ij})$ assegura que a energia de torção associada a um dado ângulo de diedro w_{ij} possa ser removido sem problemas quando qualquer um dos constituintes das ligações for quebrado. A vantagem desta formulação para a energia de torção é que a simetria do potencial de ângulo entre dois átomos de carbono é totalmente ditada pela simetria da molécula, e pode mudar à medida que ocorrem as reações.

2.4 SIMULAÇÃO CARBONO AMORFO

2.4.1 Geração redes aleatórias de carbono

A geração de carbono amorfo, a partir de simulação computacional, pode ser realizada de várias formas. Utilizando técnicas de simulação *ab-initio* ¹, MARKS et al. (1996) determinaram propriedades de redes de carbono amorfo tetraédrico geradas a partir do resfriamento de uma amostra de carbono líquido composta por 64 átomos. O estudo sobre os aspectos tribológicos de revestimentos superficiais com filmes de carbono amorfo realizado por Gao et al. (GAO; MIKULSKI; HARRISON, 2002), foi desenvolvido criando-os através do aquecimento (6000 K), seguido de um rápido resfriamento (300 K), de partículas de diamante utilizando a técnica de simulação conhecida como dinâmica molecular ².

A determinação de propriedades elásticas de redes de carbono amorfo, realizada por JORNADA et al. (2010), foi alcançada utilizando um método composto pelo algoritmo de *Simulated Annealing* (SA) associado à uma Função Custo (FC) simples, desenvolvida com o propósito de gerar tais estruturas. Tal método possui um interesse especial, pois permite criar estruturas compostas por átomos com diferentes tipos de hibridização, e de forma controlada.

O algoritmo de otimização *Simulated Annealing*, utilizado para encontrar o mínimo global da Função Custo no método em questão, foi proposto por Kirkpatrick *et al.* em 1983 (KIRKPATRICK; GELATT; VECCHI, 1983). Traduzido para o português como “recozimento simulado”, ele faz a analogia ao processo de recozimento onde uma estrutura cristalina com defeitos é aquecida para, logo em seguida, ser lentamente resfriada até alcançar um estado onde esteja livre defeitos, ou seja, uma energia final menor que a inicial. Desta forma, o algoritmo SA faz uma co-relação entre o processo de recozimento em sólidos cristalinos e a otimização de funções.

¹ Métodos *ab-initio* são conhecidos como programas utilizados para resolução da equação de Schrödinger associada a um Hamiltoniano molecular. Estes métodos não possuem em suas equações parâmetros empíricos ou semi-empíricos e derivam diretamente de princípios teóricos sem utilização de dados experimentais.

² Dinâmica molecular (DM) é um método de simulação computacional que estuda o movimentos físico dos átomos e moléculas das quais se conhecem o potencial de interação entre estas partículas e as equações que regem o seu movimento

Para explicar a lógica do algoritmo, considera-se um sistema qualquer em uma configuração x , e a ele é atribuída uma temperatura T . Nesta condição, a configuração x , que possui uma energia $E(x)$, passa para uma nova configuração x' que é escolhida de forma aleatória e, fisicamente representada pelo movimento dos átomos em um certo intervalo de tempo. Após esta movimentação, a energia na nova configuração $E(x')$ é calculada. Este procedimento é realizado uma série de vezes até que o sistema atinja o equilíbrio. Após isto, a temperatura T é reduzida e o sistema é novamente explorado. Desta forma, com a temperatura sendo lentamente reduzida e explorando o sistema de forma adequada, é possível alcançar a configuração com o mínimo global da FC.

A Função Custo, por sua vez, é composta por dois termos principais e pode ter acréscimo de outros termos, de forma opcional, que não serão explorados no presente trabalho. O primeiro penaliza configurações de alta energia, enquanto o segundo dificulta a formação de redes com átomos de carbono que possuam hibridizações não desejáveis. A FC proposta, que mede a qualidade da estrutura gerada, não foi desenvolvida para a simulação realística da dinâmica dos átomos, ela funciona simplesmente para geração de estruturas metaestáveis e próximas ao equilíbrio, que correspondem ao material relaxado satisfazendo critérios pré-determinados. Neste contexto, a geração de estruturas relaxadas e que obedecem a maior quantidade de vínculos está associada a um mínimo da FC. A Eq. (2.9) descreve a função custo definida por JORNADA et al.,

$$\Phi = \lambda_V \phi_V + \lambda_C \phi_C \quad (2.9)$$

O primeiro termo é denominado Custo Energético (ϕ_V) e expressa a energia para os átomos próximos ao equilíbrio, através de um potencial harmônico, podendo ser escrito como

$$\phi_V = v_r \sum_{r_{ij}} \left(r_{ij} - r_{c(i)c(j)}^* \right)^2 + v_a \sum_{\theta_{ijk}} \left(\theta_{ijk} - \theta_{c_j}^* \right)^2 + v_t \sum_{\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j} \left[1 - (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)^2 \right]. \quad (2.10)$$

O primeiro somatório é realizado sobre todas as ligações r_{ij} expressando a energia para esticar os átomos i e j em relação à posição de equilíbrio $r_{c(i)c(j)}^*$. O termo $c(i)$ é a coordenação do átomo i , uma vez que a distância de equilíbrio pode depender da hibridização de cada átomo. O segundo somatório leva em conta todos os ângulos θ_{ijk} com um centro comum em j , e $\theta_{c_j}^*$ corresponde ao ângulo de equilíbrio (dependente da hibridização do átomo j). Por fim, o último somatório está relacionado com átomos sp^2 conectados, representando a energia de torção quando dois planos sp^2 , com normais $\mathbf{u}_i$ e $\mathbf{u}_j$, não estão paralelos.

A definição do custo energético leva em conta que ligações químicas não devem ocorrer, pois átomos ligados irão aumentar o custo energético. Portanto, como forma de

correção e controle das hibridizações presentes na CRN, foi definido o segundo termo da função denominado de Custo de Coordenação (ϕ_C),

$$\phi_C = \sum_{c'} \epsilon_{c'} |n_{c'} - n_{c'}^*|. \quad (2.11)$$

Todas as coordenações c' possíveis são consideradas na soma, sabendo que $n_{c'}$ é o número de átomos com coordenação c' e, $n_{c'}^*$ o número de átomos que deveriam ter a coordenação c' . Assim, cada constante $\epsilon_{c'}$ define um custo para uma configuração contendo um número errado de $|n_{c'} - n_{c'}^*|$.

A partir das definições de número de átomos que irão compor a CRN, condições de contorno que permitem criar a célula cúbica onde ela será gerada, e a quantidade de átomos sp^3 , sp^2 e sp , obtemos de fato uma rede com um conjunto de posições atômicas que minimize Φ . Por fim, o algoritmo SA é utilizado para encontrar o mínimo desta função já que ela depende de muitas variáveis e pode ter muito mínimos metaestáveis.

2.4.2 Aproximação quasi-harmônica

Uma ferramenta muito útil para determinação de propriedades termodinâmicas no campo de pesquisas de novos materiais é a simulação por cálculos de primeiros princípios (ERRANDONEA et al., 2010; ALLING et al., 2008). Uma das principais vantagens do cálculo das propriedades, dependentes de pressão e temperatura, de um cristal é a facilidade com que condições extremas, difíceis de serem alcançadas por meios experimentais, podem ser modeladas. A inclusão de efeitos de temperatura, principalmente relacionados aos graus de liberdade vibracionais dentro do cristal, é mais complexa. Existem essencialmente duas formas convencionais de incorporar a temperatura em um cálculo teórico: simulações de dinâmica molecular (MARX D.; HUTTER, 2009; ALLEN; TILDESLEY, 1989) e a aproximação *quasi*-harmônica (QHA) (BORN M.; HUANG, 1988). A primeira é ideal para situações próximas ao limite clássico, a temperaturas próximas ou incluindo a temperatura de fusão. A segunda é derivada da aproximação harmônica e, como tal, é preciso apenas temperaturas da ordem ou abaixo da constante de Debye (HAMMAN; HAMNETT; VIELSTICH, 1998).

A aproximação *quasi*-harmônica é um modelo baseado em fônons cujo conceito foi introduzido por Tamm em 1930 a partir da observação de partículas semelhantes à energia em vibrações atômicas de um cristal, similar ao conceito de dualidade partícula-onda da mecânica quântica (WANG et al., 2016). Este modelo, muito utilizado para descrever efeitos térmicos dependentes do volume, amplia o modelo da dinâmica de rede harmônica e permite explicar comportamentos como o da expansão térmica, por exemplo (ASHCROFT; MERMIN, 1976; DOVE, 1993).

O cálculo de propriedades dependentes da temperatura é comumente realizado a partir de relações termodinâmicas básicas. De acordo com a termodinâmica, se um sistema é mantido a uma temperatura T e sob uma pressão constante P , o estado de equilíbrio é aquele que minimiza a energia livre de Gibbs (ROZA; PEREZ; LUANA, 2011):

$$G^*(V; p, T) = E_{sta}(\chi, V) + pV + F_{vib}^*(\chi, V; T) \quad (2.12)$$

onde E_{stat} é a energia estática do sistema e $F_{vib}^*(\chi, V; T)$ é a energia livre de Helmholtz vibracional em não equilíbrio. A estrutura do cristal é determinada pelo volume V e parâmetros (posições atômicas, parâmetros de rede) denotados por χ .

O modelo harmônico trata as vibrações em um cristal como um gás que possui um conjunto $3nN$ de fônons não interativos, e com frequências ω_i independentes do volume, onde n é o número de átomos da cela primitiva, e N o número de celas do sólido macroscópico. Como citado anteriormente, este modelo não permite explicar comportamentos não harmônicos levando a interpretações físicas como expansão térmica nula ou condutividade térmica infinita (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Neste contexto, a aproximação *quasi*-harmônica é uma forma que possibilita corrigir esta dificuldade.

A energia livre de Helmholtz em não equilíbrio, na aproximação *quasi*-harmônica, pode ser definida como (ROZA; PEREZ; LUANA, 2011):

$$F_{vib}^*(\chi, V; T) = \sum_{j=1}^{3nN} \left[\frac{\omega_j}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\omega_j/k_B T} \right) \right] \quad (2.13)$$

onde a frequência vibracional ω_j depende da geometria do cristal (χ, V). O sólido possui uma periodicidade de n átomos por cela primitiva e um total de N celas.

Usualmente as quantidades extensivamente termodinâmicas são medidas por unidade de cela unitária (F_{vib}^*/N). Além disso, não é possível calcular uma amostragem das frequências de vibração comparáveis ao número de celas presentes em um cristal. Como alternativa, é utilizada uma amostragem relativamente ampla da zona de Brillouin e assume-se que cada ponto espacial recíproco representa um determinado volume. Isto é equivalente a escolher uma normalização de frequência,

$$3n = \sum_j \omega'_j \quad (2.14)$$

e

$$\frac{F_{vib}^*}{N} = \sum_j \left[\frac{\omega'_j}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\omega'_j/k_B T} \right) \right], \quad (2.15)$$

onde o índice j denota o número de frequências calculadas.

Tradicionalmente, as relações de dispersão de fônons são calculadas por dinâmica de rede. Isto envolve a proposição de um modelo analítico para descrever as interações entre átomos, construindo uma matriz dinâmica em um determinado ponto na zona de Brillouin e diagonalizando-a. No método *ab-initio*, procura-se substituir o modelo analítico por um cálculo completo da estrutura eletrônica quântica de uma supercelula de N átomos (ACKLAND; WARREN; CLARK, 1997). Uma das abordagens utilizadas para este cálculo é conhecida como método dos pequenos deslocamentos (KRESSE; FURTHMULLER; HAFNER, 1995; ALFE, 2009). Este método baseia-se no fato de que a matriz da constante de forças expressa a proporcionalidade entre o deslocamento e as forças, quando os deslocamentos são suficientemente pequenos para que esta relação seja linear, conforme pode ser observado na Eq. (2.16) (ALFE, 2009),

$$F_{lS\alpha} = -\partial U / \partial u_{lS\alpha} = -\sum_{l't\beta} \Phi_{lS\alpha, l't\beta} u_{l't\beta}, \quad (2.16)$$

onde u_{ls} denota o deslocamento de um átomo s na cela unitária l , α e β são componentes cartesianos e $\Phi_{lS\alpha, l't\beta}$ é a matriz da constante de forças.

Um único átomo t é deslocado na cela l' na direção cartesiana β , enquanto todos os demais átomos são mantidos fixos nas suas posições de equilíbrio. As forças $F_{lS\alpha}$ em todos os átomos resultam diretamente nos elementos da matriz de força $\Phi_{lS\alpha, l't\beta}$ para uma dada condição ($l't\beta$). Se este procedimento for repetido para as demais condições de $l't\beta$, todos os elementos da matriz de forças podem ser obtidos (KRESSE; FURTHMULLER; HAFNER, 1995; ALFÈ; PRICE; GILLAN, 2001).

A matriz da constante de forças é calculada da Eq. (2.17) através do cálculo de diferenças finitas da derivada da energia em função das posições atômicas (ALFE, 2009; ACKLAND; WARREN; CLARK, 1997):

$$\Phi_{lS\alpha, l't\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial u_{lS\alpha} \partial u_{l't\beta}} = -\partial U / \partial u_{lS\alpha} \quad (2.17)$$

A aproximação por diferenças finitas é um método numérico, que tem como idéia básica a discretização, reduzindo um problema contínuo (infinitas variáveis) a um problema discreto (número finito de variáveis), tornando possível resolvê-lo computacionalmente (FRANCO, 2006).

2.5 COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA

Para o cálculo do coeficiente de expansão térmica (α), é preciso antes analisar sua definição, que pode ser expressa como a derivada do volume em relação à temperatura a

pressão constante, como pode ser visualizado na equação 2.18 (NOVIKOVA, 1974),

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.18)$$

Partindo do princípio que o CET é uma relação entre volume e temperatura, os resultados obtidos até o presente momento podem ser utilizados para ajustar a seguinte função $V(T) = a_0 + a_1T^2 + a_2Te^{(-a_3/T)}$ proposta por Watchmann et al. no estudo de dependência do módulo de Young com a temperatura (WACHTMAN et al., 1961).

$$V(T) = a_0 + a_1T^2 + a_2Te^{(-a_3/T)}. \quad (2.19)$$

A expressão acima descreve adequadamente a dependência do volume com a temperatura e o ajuste retornará os índices a_0 , a_1 , a_2 e a_3 . De posse destes valores, é possível determinar uma equação para o volume em função da temperatura e, o coeficiente de expansão térmica será igual a derivada desta equação dividida por ela mesma.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.20)$$

$$\alpha = \frac{2a_1T + a_2e^{-a_3/T} + \frac{a_2a_3e^{-a_3/T}}{T}}{a_0 + a_1T^2 + a_2Te^{(-a_3/T)}}. \quad (2.21)$$

3 METODOLOGIA

O objetivo deste capítulo é descrever o procedimento utilizado para geração e simulação das redes aleatórias contínuas de carbono (CRN's), possibilitando a determinação de seus coeficientes de expansão térmica. Além das simulações de redes aleatórias de carbono, o procedimento contempla ainda a validação da metodologia desenvolvida realizando simulações com diamante e grafite.

A metodologia seguida dividiu-se em duas partes. Inicialmente, foram realizados cálculos de validação do modelo desenvolvido para simulação utilizando dois materiais a base de carbono com coeficientes de expansão térmica conhecidos: diamante e grafite. O objetivo desta etapa foi verificar se os resultados obtidos via simulação estão adequados aos resultados referenciados em literatura obtidos experimentalmente em trabalhos anteriores.

A segunda etapa foi dedicada ao cálculo do coeficiente de expansão térmica das CRN's. As mesmas foram geradas a partir do método desenvolvido por Jornada (JORNADA et al., 2010), batizado pelo autor de "**AMORPH**", e descrito na subseção 2.4 deste trabalho. A determinação do CET foi feita através de simulação computacional utilizando a técnica da aproximação *quasi*-harmônica, descrita na subseção 2.4.

O fluxograma representado na Fig. 6 sintetiza o procedimento utilizado que será descrito ao longo do capítulo.

3.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE SIMULAÇÃO

Uma das formas de avaliar se o método desenvolvido atende ao objetivo é determinar o coeficiente de expansão térmica de estruturas de carbono conhecidas, tais como diamante e grafite.

A validação do método desenvolvido foi realizada através da determinação do CET (coeficiente de expansão térmica) de uma estrutura de diamante composta por 8 átomos e uma estrutura de grafite também composta pelo mesmo número de átomos. Ambas as estruturas utilizadas para simulações foram obtidas do banco de dados *Cristallography Open Database* (COD). Os parâmetros utilizados para os cálculos realizados na simulação foram o número de supercelas (N), o δ que define o grau de discretização para o cálculo das derivadas numéricas da energia livre de Gibbs a partir do espectro de fônons, o número de pontos de integração na zona de Brillouin (K_{points}) e o número de pontos de energia (N_{points}). Os dados de entrada para as simulações estão definidos na Tabela 2.

O método utilizado para o cálculo do coeficiente de expansão térmica foi o mesmo utilizado para as CRN's e será descrito em detalhes na seção 3.3. Os coeficientes de

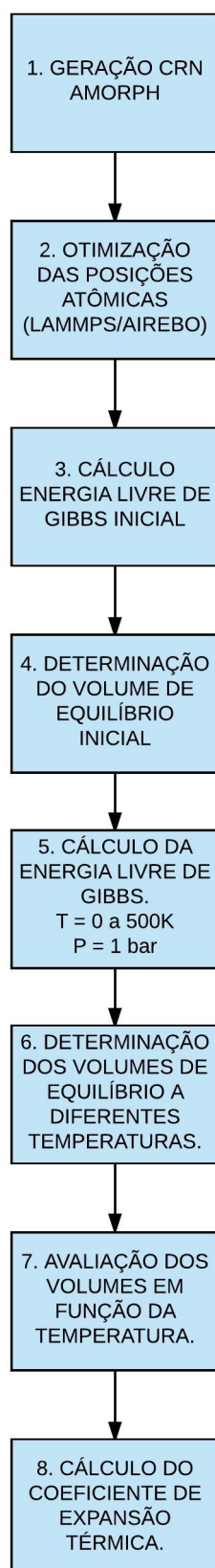


Figura 6 – Fluxograma descritivo das etapas utilizadas para a geração e simulação das redes aleatórias contínuas de carbono (CRN's).

Tabela 2 – Parâmetros para validação do modelo de simulação

Parâmetro	Valores
N	5
δ	10^{-2}
K_{points}	20
N_{points}	5000

expansão térmica para o diamante e grafite foram determinados em um intervalo de 0 K a 500 K.

3.2 GERAÇÃO DE REDES ALEATÓRIAS DE CARBONO

Utilizando a estratégia proposta por Jornada (JORNADA et al., 2010) no desenvolvimento do programa **AMORPH**, foram geradas 33 CRN's de 32 átomos cada, com combinações de hibridização 50% sp^3 e 50% sp^2 , e determinados os respectivos coeficientes de expansão térmica para um intervalo de temperatura de 0 a 500 K.

Os parâmetros associados à função custo λ_V , λ_C e λ_H são constantes relacionadas ao custo energético ϕ_V , custo de coordenação ϕ_C e, custo de heterogeneidade ϕ_H , respectivamente. Tais constantes foram determinadas utilizando como referência o cálculo das constantes elásticas de redes aleatórias contínuas de carbono (JORNADA et al., 2010). Na Tabela 3 estão expressos seus valores bem como o número de passos utilizados para o *Annealing* e para geração das CRN's.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados para geração das CRN's utilizando o **AMORPH**

Parâmetro	Valor
λ_V	1,0
λ_C	2,5
passo <i>Annealing</i>	$2,0 \times 10^7$
passo CRNs	$1,0 \times 10^9$

3.3 SIMULAÇÃO REDES ALEATÓRIAS DE CARBONO

Para a avaliação do coeficiente de expansão térmica das diferentes CRN's, será utilizada a técnica de aproximação *quasi*-harmônica através de simulações computacionais utilizando as ferramentas *Atomic Simulation Environment* (ASE) (LARSEN et al., 2017) e *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) (PLIMPTON, 1995).

O *Atomic Simulation Environment* (ASE) é um pacote de software escrito na linguagem de programação *Python* com o objetivo de configurar, executar e analisar

simulações atomísticas. Ele é composto por um conjunto de módulos que permitem realizar variados tipos de cálculos em simulações atomísticas (LARSEN et al., 2017).

O *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) é um código que utiliza a dinâmica molecular para modelar um sistema formado por um conjunto de partículas em um estado líquido, sólido ou gasoso. Ele foi desenvolvido de forma a poder modelar sistemas atômicos, poliméricos, biológicos, metálicos e, granulométricos usando uma variedade de campos de força e condições de contorno (PLIMPTON, 1995).

Este conjunto de ferramentas permite realizar simulações atômicas utilizando potenciais interatômicos parametrizados, como o AIREBO (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000), discutido no capítulo anterior, que será utilizado para este estudo. Este potencial possui termos que permitem avaliar interações entre pares de átomos, energia de torção, e interações de van der Waals.

Os cálculos foram realizados em um *cluster* de computação paralela instalado na Universidade de Caxias do Sul, constituído por seis servidores da marca Dell, totalizando 80 núcleos de processamento, conforme ilustrado na Fig. 7.



Figura 7 – *Cluster* de computação paralela, instalado na Universidade de Caxias do Sul, que foi utilizado para realização das simulações.

Os parâmetros utilizados para os cálculos realizados na simulação de CRN's foram os mesmos definidos na validação do método e informados na Tabela 2.

O procedimento de simulação tem sequência após a geração das CRNs. Depois

de obtida, a CRN é submetida a um procedimento de otimização da energia interna do sistema com o objetivo de determinar as posições atômicas de equilíbrio. Tal procedimento é realizado aplicando inicialmente uma etapa de dinâmica molecular a pressão constante, e posteriormente uma otimização a volume constante utilizando o algoritmo BFGS¹. A dinâmica molecular foi realizada empregando o LAMMPS a uma temperatura de 50 K, com um passo de tempo de 0.1 fs (1×10^{-16} segundos) e a pressão atmosférica. Para otimização BFGS, foi considerado um número máximo de passos de 1×10^4 .

Como resultado deste procedimento, é obtida uma rede com um volume de equilíbrio inicial. A partir deste, são impostas algumas condições de variação de volume ao sistema para o cálculo da energia livre de Gibbs de equilíbrio inicial. A variação de volume definida para o cálculo foi de $\pm 2\%$ e a temperatura utilizada foi de 300 K. O cálculo foi executado a partir da energia livre de Helmholtz obtida através da técnica de aproximação *quasi*-Harmônica, aplicando o módulo *Thermochemistry* e a classe *CrystalThermo* do ASE. Para obtenção da energia livre de Helmholtz, como visto anteriormente na sub-seção 2.4.2, é necessário o cálculo do espectro de fônons do sistema, que foi realizado empregando a classe de cálculo **ase.phonons** também disponível no ASE, através do método dos pequenos deslocamentos proposto por Alfé em seu trabalho de desenvolvimento do software PHON (ALFE, 2009).

Um novo volume de equilíbrio pode ser determinado depois de realizado este procedimento. Esta definição é feita a partir da obtenção da menor energia livre de Gibbs a uma dada temperatura. A determinação do volume é realizada ajustando a equação de estado de Murnaghan (MURNAGHAN, 1944) ao gráfico de energia *vs.* volume,

$$E = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (3.1)$$

O resultado deste ajuste é observado na Fig. 8. Este novo volume de equilíbrio é utilizado como ponto de partida para o cálculo da energia livre de Gibbs em um intervalo de temperaturas que varia de 0 a 500 K, e é realizado repetindo o procedimento previamente descrito, porém com a diferença de utilizar uma variação menor de volume de $\pm 1\%$.

São obtidos então volumes de equilíbrio, a cada 50 K, para o intervalo de temperatura de 0 a 500 K. De acordo com as definições da seção 2.5 os resultados de volume de equilíbrio obtidos são utilizados no cálculo do coeficiente de expansão térmica que é determinado para cada CRN em um intervalo de temperatura de 0 a 500 K. Estes resultados podem ser agrupados em um gráfico de α em função de T(K) e desta forma saber se o coeficiente será positivo, ocorrendo expansão, ou se ele será negativo, resultando em expansão térmica

¹ O algoritmo BFGS foi proposto por Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno, e consiste basicamente em um método iterativo de otimização numérica para resolver problemas de otimização não-linear sem restrições (FLETCHER, 1987).

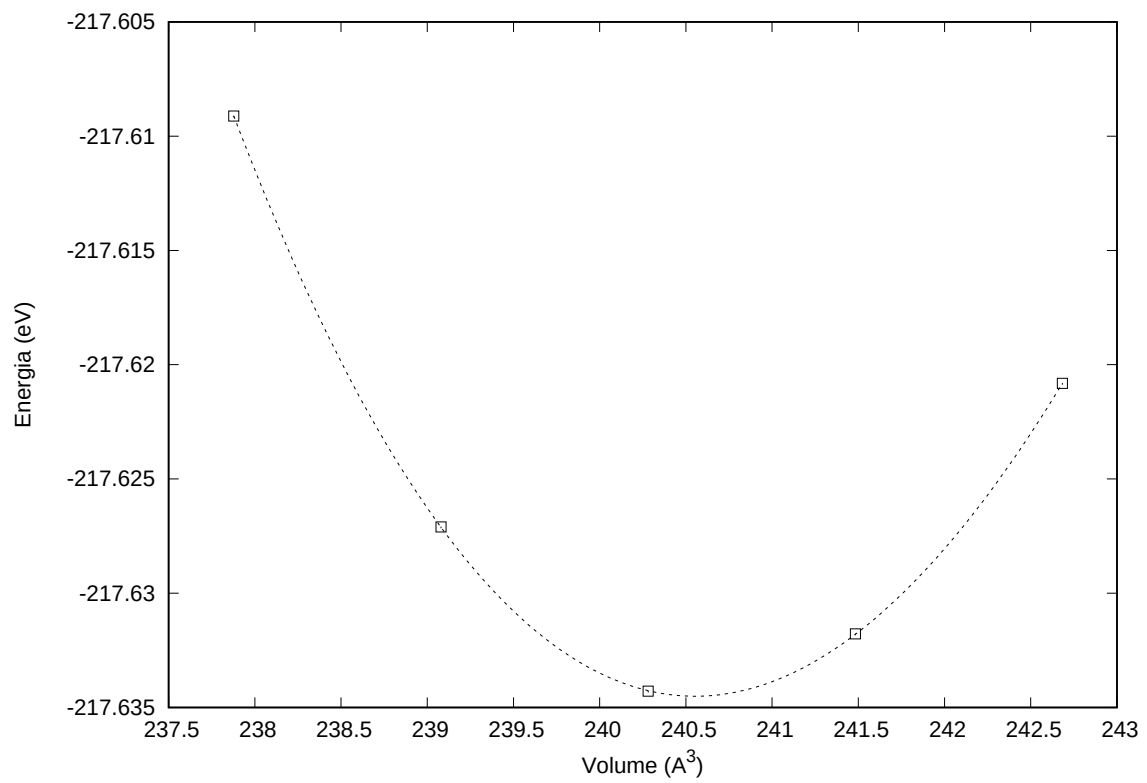


Figura 8 – Relação entre a energia livre de Gibbs e o volume de equilíbrio do material. O volume mínimo é determinado a partir do ponto de mínimo do ajuste da equação de Murnaghan (MURNAGHAN, 1944)

negativa, ou simplesmente contração.

O apêndice A apresenta o código escrito na linguagem *python* que foi desenvolvido neste trabalho para realização das simulações descritas até o presente momento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos para verificar a hipótese proposta no início do trabalho, ou seja, se a hibridização de redes aleatórias de carbono pode determinar seu coeficiente de expansão térmica. Para verificação da hipótese, inicialmente, foi realizada uma validação do método calculando o coeficiente de expansão térmica de materiais conhecidos: diamante e grafite. Posteriormente, foram geradas CRNs compostas por átomos 50% sp^2 , 50% sp^3 , e explorado seus coeficientes de expansão térmica através de simulações computacionais utilizando a técnica de aproximação *quasi*-harmônica. A seguir, serão apresentados os resultados das simulações e como, no caso das redes aleatórias, a hibridização afeta o coeficiente de expansão térmica.

4.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE SIMULAÇÃO

Uma das formas de testar se o método desenvolvido atende ao objetivo é determinar o coeficiente de expansão térmica de estruturas de carbono conhecidas, tal como o diamante e grafite. As estruturas destes materiais podem ser consideradas como estruturas de carbono 100% sp^3 e 100% sp^2 , respectivamente. Fazendo analogia às redes aleatórias de carbono, elas são estruturas obtidas quando a energia atinge o mínimo global da função custo descrita pela Eq. (2.9) definida na seção 2.4.1.

4.1.1 Diamante

O diamante possui uma estrutura cúbica composta por átomos de carbono 100% sp^3 . A sua expansão térmica é dita como isotrópica, ou seja, expande de forma igual independente da direção. Esta característica denota uma informação importante, o coeficiente de expansão térmica volumétrico pode ser definido como três vezes o coeficiente de expansão térmica linear. A Fig. 9 ilustra a estrutura do diamante utilizada para as simulações.

Os parâmetros utilizados para os cálculos realizados na simulação foram o número de supercelas (N), o δ , que define o grau de discretização para o cálculo das derivadas numéricas da energia livre de Gibbs a partir do espectro de fônons, o número de pontos de integração na zona de Brillouin (K_{points}) e o número de pontos de energia (N_{points}). Para otimizar as condições de simulação a fim de obter o melhor resultado, aproximado aos dados da literatura, foram realizados alguns testes variando os parâmetros e determinando as melhores condições de cálculo, que foram obtidas utilizando os valores informados na Tabela 2.

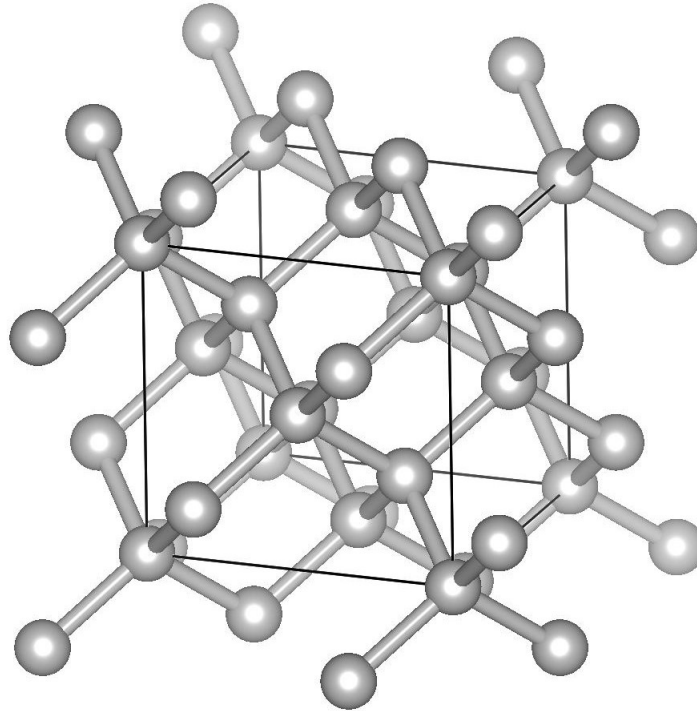


Figura 9 – Representação da estrutura do diamante utilizada para simulação.

O número de supercelas (N) é importante para a simulação pois, a medida que o número de átomos (relacionado ao número de supercelas) do sistema aumenta, existe uma tendência a reduzir o erro encontrado no resultado final. Entretanto, a quantidade de átomos não pode ser arbitrariamente elevada, pois desta forma o custo computacional também irá aumentar, inviabilizando esta condição de simulação.

O δ , que representa a magnitude do deslocamento dos átomos e define o grau de discretização para o cálculo das derivadas numéricas da energia livre de Gibbs a partir do espectro de fônons, também é um parâmetro importante. A utilização de valores da ordem de 1×10^{-2} apontam a convergência de resultados para valores de CET próximos dos obtidos experimentalmente. A exemplo do N (número de supercelas), o custo computacional para simulações realizadas com valores muito baixos de δ é mais elevado.

A definição do número de pontos de integração na zona de Brillouin (K_{points}), bem como do número de pontos para os quais as frequências de vibração da rede são calculadas explicitamente (N_{points}) também são importantes. Escolher uma malha suficientemente densa de pontos de integração, e um número de pontos para construção da curva de dispersão de fônons são elementos cruciais para a convergência dos resultados.

A partir dos valores estipulados para cada um dos parâmetros, foi encontrado um resultado igual a $3,53 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o CET volumétrico do diamante, a uma temperatura de 300 K. Dados da literatura (XU et al., 1991; SLACK G. A.; BARTRAM, 1975; XIE et

al., 1999) indicam que o valor do CET linear do diamante a 300 K é igual a $1,05 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e, portanto, seu coeficiente de expansão térmica volumétrico é igual a $3,15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que remete a uma boa aproximação dos dados simulados.

O resultado do comportamento de variação do coeficiente de expansão térmica em função da temperatura pode ser visualizado na Fig. 10. Os pontos indicam os resultados obtidos experimentalmente (MADELUNG; LANDOLT-BORNSTEIN, 1987; MADELUNG; LANDOLT-BORNSTEIN, 1982). A linha sólida contínua indica os resultados obtidos realizando a simulação utilizando os parâmetros definidos na Tabela 2, para validação do método de simulação. A partir da avaliação destes resultados é possível verificar que o modelo desenvolvido possibilita obtenção de resultados próximos aos valores obtidos experimentalmente, e portanto, o método pode ser validado. Para fins de comparação, foram utilizados os resultados do trabalho realizado por XU et al. (1991), representado pela linha tracejada na Fig. 10, que foram obtidos a partir da utilização de um modelo empírico de ligação rígida para átomos de silício e carbono a partir de técnicas de dinâmica molecular e cálculos de primeiros princípios.

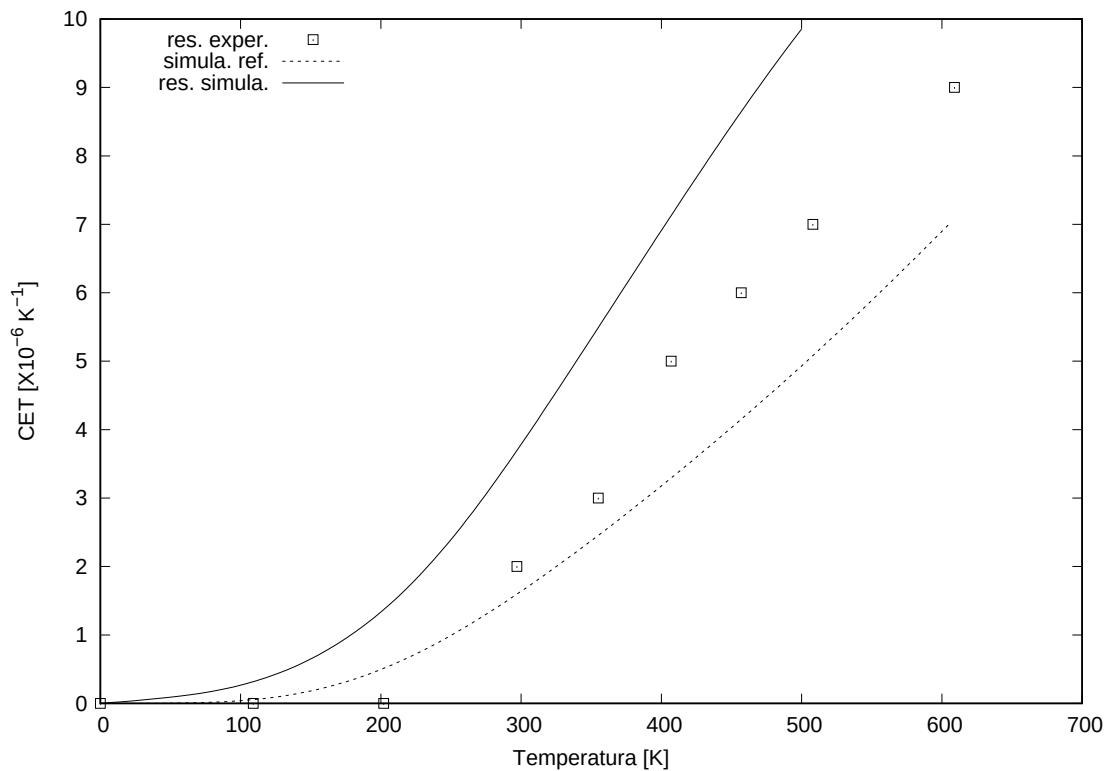


Figura 10 – Coeficiente de expansão térmica volumétrica do diamante em função da temperatura. Os pontos indicam os resultados experimentais (MADELUNG; LANDOLT-BORNSTEIN, 1987; MADELUNG; LANDOLT-BORNSTEIN, 1982). A linha sólida indica os resultados obtidos a partir das simulações realizadas para validação do método desenvolvido neste trabalho. A linha tracejada indica, para fins comparativos, os resultados obtidos através de simulações conforme ref. (XU et al., 1991).

4.1.2 Grafite

A estrutura hexagonal do grafite, composta por átomos de carbono com hibridização 100% sp^2 , difere do diamante por estar organizada em planos sobrepostos (PIERSON, 1993), conforme ilustrado na Fig. 11, que representa a estrutura do grafite utilizada nas simulações.

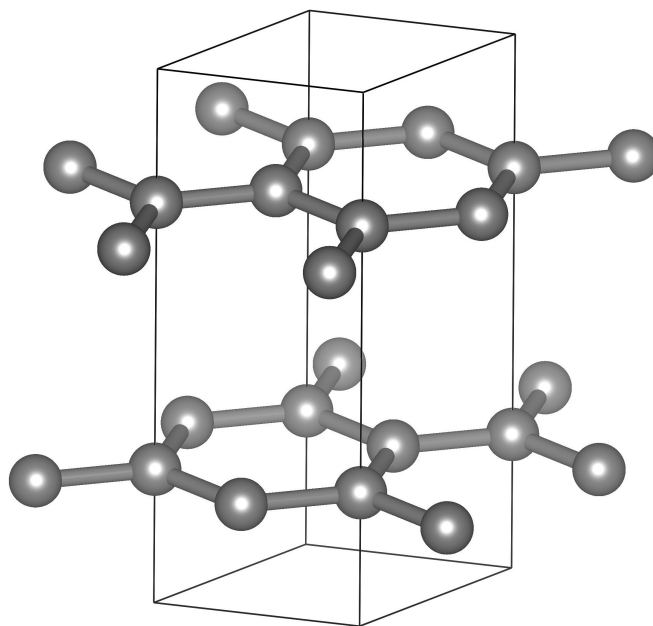


Figura 11 – Representação da estrutura do grafite utilizada para simulação.

Em termos de expansão térmica, permanecem as diferenças em relação ao diamante. O comportamento exibido pelo grafite é anisotrópico, ou seja, a expansão não ocorre da mesma forma em todas as direções. De fato, o grafite possui um comportamento interessante. Sua expansão térmica é considerada negativa (a baixas temperaturas) na direção paralela ao plano, enquanto na direção perpendicular ao plano ela é positiva e bem mais elevada (MORGAN, 1972). A combinação dos diferentes coeficientes de expansão térmica lineares resulta em um coeficiente de expansão térmica volumétrico de aproximadamente $21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ obtido experimentalmente a uma temperatura de 300 K, de acordo com dados da literatura (NELSON; RILEY, 1945; BAILEY; YATES, 1970).

A execução das simulações com o grafite seguiu a mesma metodologia adotada para o diamante, fazendo inclusive, o uso dos mesmos valores parametrizados para o cálculo do coeficiente de expansão térmica. Estes valores estão disponibilizados na Tabela 2.

O resultado encontrado para o CET do grafite a temperatura de 300 K foi de $34,77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valor distante do obtido experimentalmente. O comportamento em função da temperatura pode ser visualizado na Fig. 12. Este, por sua vez, também não tem o mesmo padrão apresentado pelos resultados experimentais, e isto fica evidenciado

no gráfico.

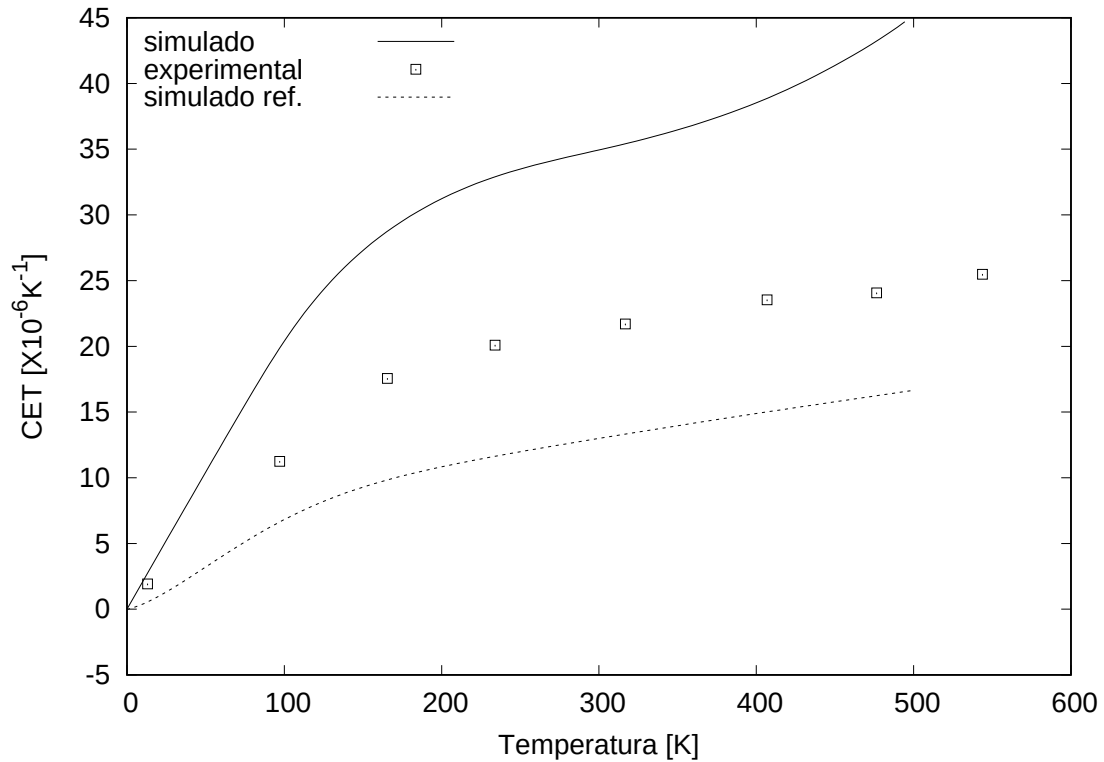


Figura 12 – Coeficiente de expansão térmica volumétrica do grafite em função da temperatura. Os pontos indicam os resultados experimentais (PIERSON, 1993). A linha sólida indica os resultados obtidos a partir das simulações realizadas para validação do método desenvolvido neste trabalho. A linha tracejada indica, para fins comparativos, os resultados obtidos através de simulações de primeiros princípios conforme ref. (MOUNET; MARZARI, 2005a).

Esta diferença entre os valores encontrados nas simulações pode ser atribuída, em partes, ao potencial interatômico utilizado no trabalho. Existe a hipótese do potencial não modelar bem as interações intermoleculares (força de van der Waals) presentes entre os planos de grafite. A hipótese é sustentada por dois fatores: O primeiro está relacionado aos resultados encontrados para o diamante, onde fica evidenciado a proximidade com os dados experimentais. Em segundo lugar, pode ser citada a boa aproximação aos resultados alcançados nas simulações apresentadas por Mounet e Marzari, que utilizaram a técnica de simulação por Primeiros Princípios, que não utiliza potenciais interatômicos parametrizados como o utilizado neste trabalho.

4.2 REDES ALEATÓRIAS DE CARBONO

Após validado o modelo de simulação, foram realizados os cálculos do coeficiente de expansão térmica das CRNs. A geração das redes aleatórias de carbono é o ponto de

partida, a partir das estruturas concebidas serão executados todos os demais procedimentos necessários para encontrar o coeficiente de expansão térmica.

A hibridização definida para geração das CRN's foi de 50% sp^2 e 50% sp^3 . Esta combinação foi escolhida pela sua representatividade frente a uma estrutura de carbono amorfo. Desde o ponto de vista do equilíbrio da combinação de hibridizações possíveis para o carbono, uma melhor configuração possível seria: 33% sp^3 , 33% sp^2 e, 33% sp . Infelizmente existem restrições que limitam a obtenção deste tipo de estrutura. Uma das possíveis explicações para esta restrição está baseada no fato de que estruturas com percentuais elevados de carbono sp são altamente instáveis e acabam sendo alteradas para configurações mais estáveis durante o processo de otimização da energia interna e determinação das condições de equilíbrio do sistema.

A constatação da alteração das configurações após a otimização foi observada também para a combinação de 50% sp^2 e 50% sp^3 . Embora as CRN's geradas pelo AMORPH satisfaçam a condição requerida, a relaxação tende a transformá-las em estruturas mais estáveis que possuem teores maiores de carbono sp^2 . Do universo de 33 CRN's geradas, 72,7% apresentaram combinações com mais de 75% de carbono sp^2 . Levando em consideração que a forma mais estável do carbono é o grafite, estrutura 100% sp^2 , pode-se considerar que o resultado obtido foi coerente com o que pode ser averiguado fisicamente.

A fim de possibilitar um melhor entendimento dos resultados obtidos para o coeficiente de expansão térmica, pode ser feita uma análise estrutural de redes aleatórias de carbono que apresentaram resultados bastante distintos. Para isto, foram escolhidas três redes de carbono com o mesmo percentual (75%) de átomos de carbono sp^2 , e um percentual de átomos de carbono sp variado, 3% e 6% e 12,5%, ilustradas na Fig. 13.

A estrutura representada na Fig. 13 (a) possui uma quantidade predominante de carbono sp^2 , seguida de carbono sp^3 , com um CET a 300 K igual a $4,84 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Já a estrutura representada pela Fig. 13 (b) conta com uma quantidade equivalente (12,5%) de carbono sp^3 e sp , que reflete diretamente no resultado obtido para seu CET a 300 K, igual a $9,65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. A maior amplitude de vibração provocada pelo mecanismo de vibração transversal (exibidos pelos átomos com hibridização sp) desta estrutura dá a ela um grau de liberdade maior, permitindo que ela possua conseqüentemente uma maior expansão térmica por possuir uma quantidade maior de átomos sp . A estrutura representada na Fig. 13 (c) possui uma quantidade maior de carbono sp^3 , e uma quantidade de carbono sp intermediária se comparada às outras duas estruturas. O resultado do CET a 300 K calculado para esta estrutura foi igual a $2,77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Apesar de ter uma quantidade maior de carbono sp , que deveria elevar o coeficiente de expansão térmica, esta estrutura diferencia da primeira pelo fato de não possuir *clusters* de carbono sp^3 , isto é, ela possui uma quantidade menor de carbono sp^3 ligados entre si, que explica o resultado do CET inferior.

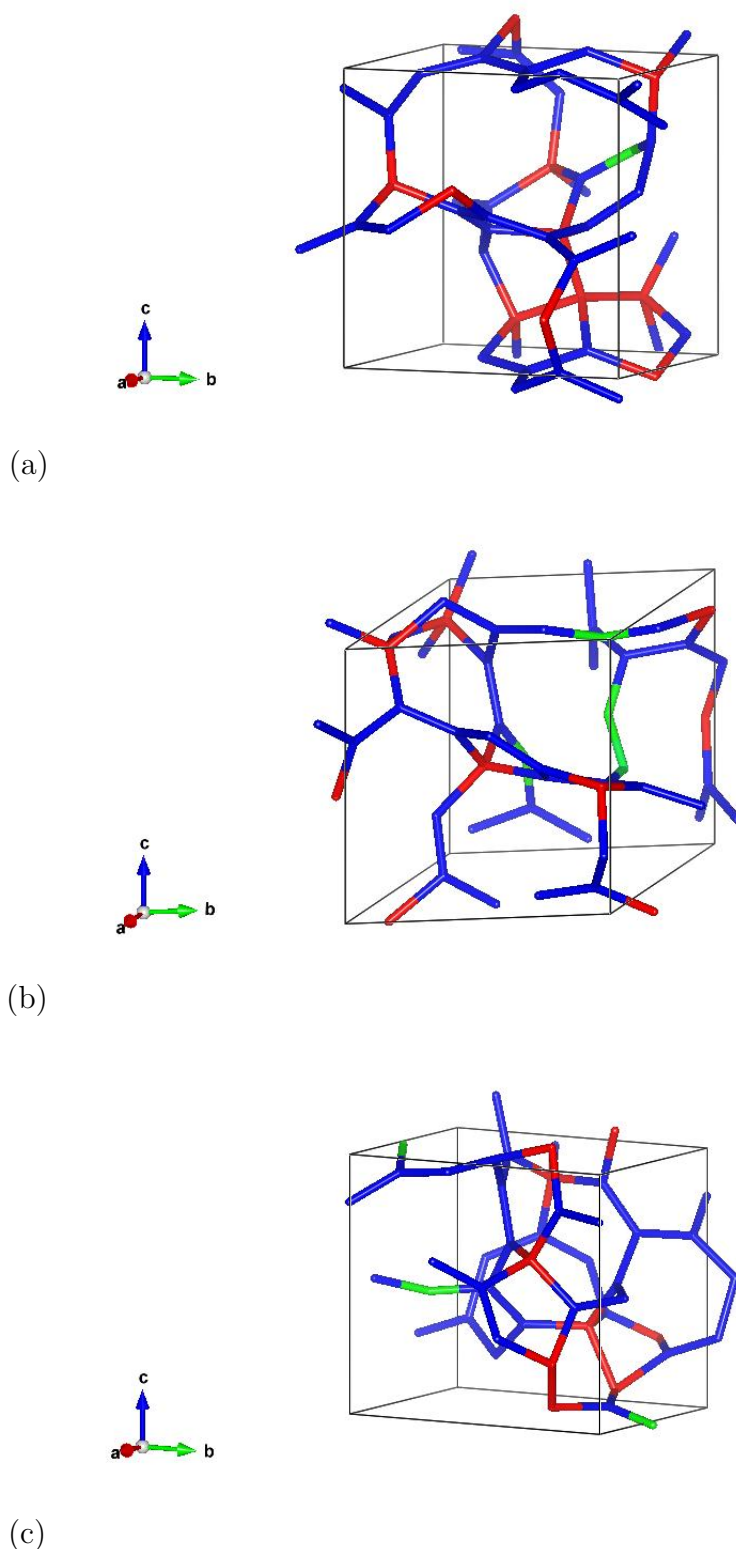


Figura 13 – Representação de três estruturas compostas por 32 átomos de carbono com hibridização 75% sp^2 . Em verde, estão representados átomos com hibridização sp , em azul, átomos sp^2 e, em vermelho átomos sp^3 . A figura (a) ilustra uma estrutura que possui quantidade de 3% de carbono sp e, conseqüentemente, uma maior quantidade de átomos hibridizados de forma sp^3 . Na figura (b) é ilustrada uma estrutura com uma quantidade equivalente de átomos de carbono para ambas hibridizações, sp e sp^3 , igual a 12,5%. A figura (c) traz uma estrutura com quantidade de carbono sp igual a 6%, intermediária entre as outras duas.

A análise do conjunto dos resultados encontrados para o CET a temperatura de 300 K foi feita aplicando o método de análise dos componentes principais ACP ou PCA (do inglês *Principal Component Analysis*). A ACP foi empregada visando analisar os dados de forma a reduzir sobreposições de resultados, elegendo suas formas mais representativas a partir das combinações lineares das variáveis originais. Os resultados utilizados para a análise foram os percentuais de hibridização de carbono sp^2 e sp^3 , e os respectivos coeficientes de expansão térmica. O componente principal 1 (PC1) foi determinado a partir dos percentuais de hibridização e relacionado com o CET de cada uma das CRN's. A Fig. 14 ilustra a relação entre estas variáveis.

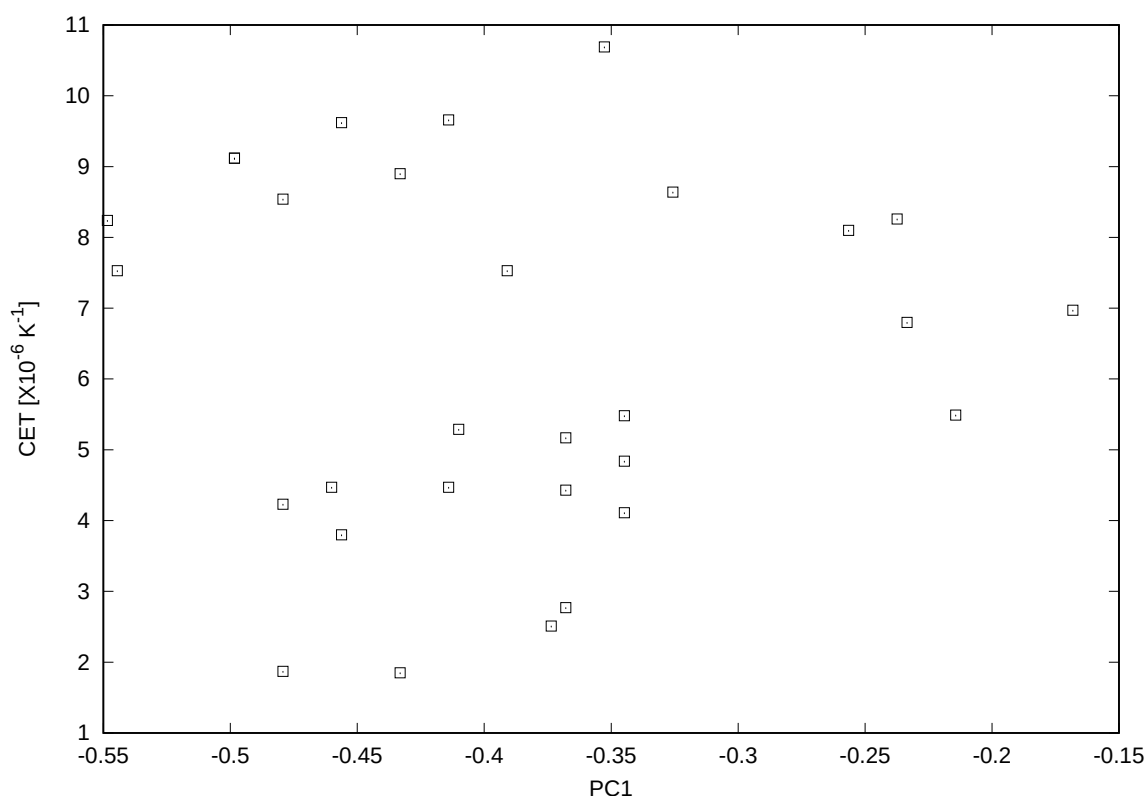


Figura 14 – Coeficiente de expansão térmica volumétrico do conjunto de CRN's em função do componente principal 1 (PC1). O componente principal 1 é composto pelos percentuais de hibridização de carbono sp^2 e sp^3 de cada CRN.

A variância obtida para o componente principal 1 foi igual a 0,7912, ou seja, ele é responsável pela variabilidade de aproximadamente 80% do conjunto de dados, que é uma aproximação bem relevante. A avaliação do gráfico indica um comportamento aleatório do coeficiente de expansão térmica, ou seja, não é possível observar uma tendência em relação à composição da hibridização dos átomos de carbono das CRN's.

Outra forma de analisar o resultado é agrupar CRN's com o mesmo teor de carbono sp^2 e avaliar seu CET em função do teor de carbono sp^3 . Os teores de carbono sp^2 mais representativos encontrados no conjunto de redes simuladas foram 75% sp^2 , seguido por 81% sp^2 e por fim redes que tiveram variação de 62% a 68% de átomos com esta forma de

hibridização. O resultado pode ser observado no gráfico esboçado na Fig. 15.

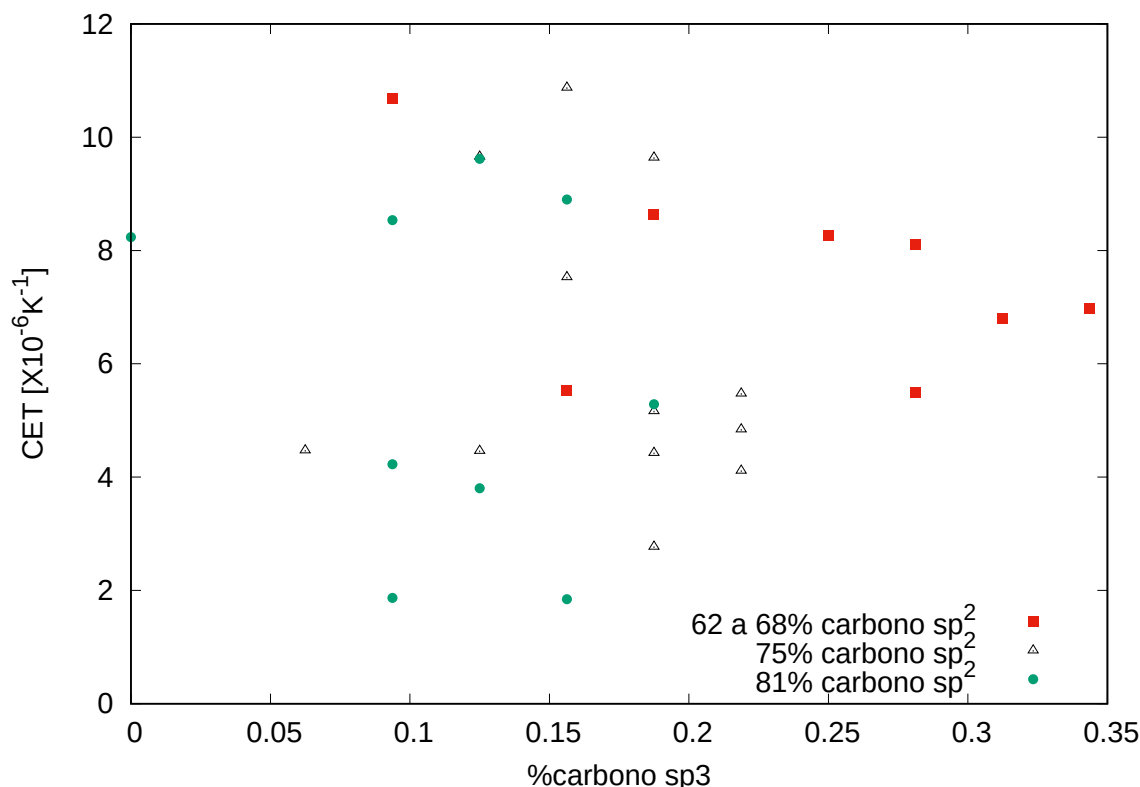
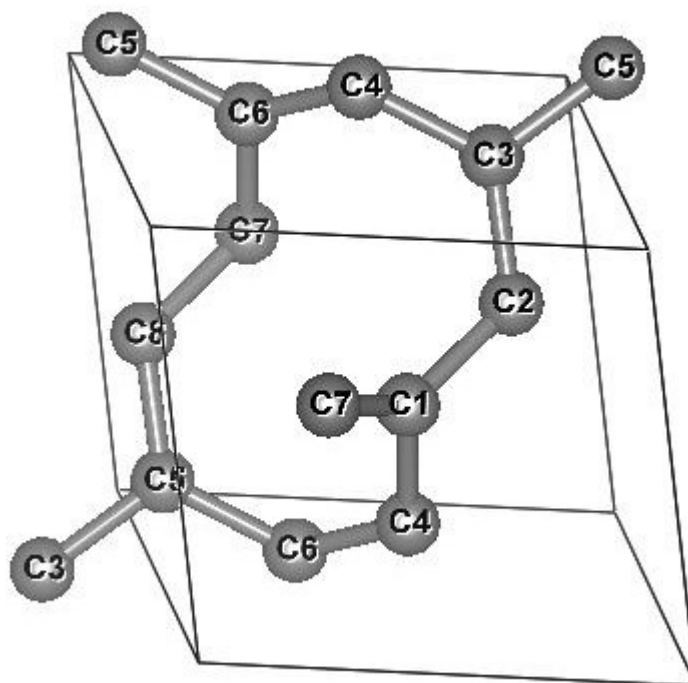


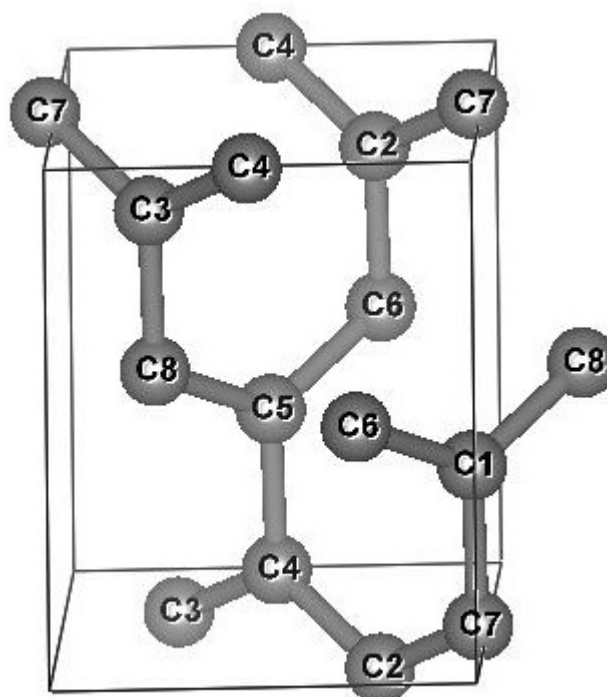
Figura 15 – Coeficiente de expansão térmica volumétrica de redes aleatórias de carbono com teores de 62% a 68%, 75% e 85% de carbono sp^2 em função do teor de carbono sp^3 .

Outra vez é demonstrada a aleatoriedade dos resultados, com excessão de alguns poucos resultados obtidos para redes compostas por 75% de carbono sp^2 e um teor de carbono sp^3 ligeiramente superior a 20%. Esta variação dos resultados leva ao entendimento de que a composição da hibridização dos átomos de carbono (teor de átomos $sp/sp^2/sp^3$) não define, em princípio, as propriedades de redes compostas por 32 átomos. Uma possível explicação para o fato é o limite termodinâmico deste sistema não ter sido alcançado. Entende-se como limite termodinâmico o ponto em que o resultado do CET converge para valores semelhantes independente da hibridização da CRN. A tendência é de que com o aumento do número de átomos por cela unitária os resultados alcancem este limite, e a justificativa para tal hipótese é de que este aumento interfere na forma estrutural destas redes, minimizando a diferença de interação entre carbonos com diferentes tipos de ligações.

Um exemplo de como o número reduzido de átomos pode influenciar na interação entre eles pode ser observado visualizando a Fig. 16. Embora as duas estruturas possuam 8 átomos com o mesmo teor de carbono sp^2 , as duas estruturas são completamente distintas, e por consequência, a interação entre os átomos é diretamente influenciada por isto.



(a)



(b)

Figura 16 – Representação de duas estruturas compostas por 8 átomos de carbono com hibridização 100% sp^2 e, estruturalmente distintas.

Desta forma, porque manter o número de 32 átomos para realização das simulações se não foi possível atingir o limite termodinâmico do sistema? A resposta para esta pergunta está no custo computacional. A medida que o número de átomos por cela unitária é aumentado, o custo computacional para simulação aumenta substancialmente a ponto de chegar a inviabilizar a simulação. Para contextualizar este problema, é interessante informar o tempo necessário para obtenção do conjunto de CRN's simulado neste trabalho que foi em torno de 15 dias. Evidentemente, este tempo poderia ser menor caso a efetividade das simulações fosse melhor. Portanto, foi resolvido restringir a análise a este número de átomos de forma a viabilizar as simulações gerando o menor ruído possível em relação a redes com um número reduzido de átomos.

Apesar de não poder determinar as propriedades em função do teor de carbono $sp/sp^2/sp^3$, ainda é possível realizar a análise dos resultados de forma a extrair informações relevantes à expansão térmica. A Tabela 4 apresenta os resultados médios, e os desvios padrão obtidos para redes com diferentes percentuais de carbono sp^2 .

Tabela 4 – Resultados médios do coeficiente de expansão térmica de redes aleatórias de carbono com diferentes teores de carbono sp^2

Teor de Carbono sp^2 (%)	Nº CRNS	CET médio ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	Desvio padrão
62,50	4	7,85	1,10
68,75	4	7,27	1,22
75,00	12	6,11	0,76
81,25	9	5,81	1,02

A partir dos dados expostos na Tabela 4, e ilustrados na Fig. 17, conclui-se que independente da quantidade de carbono sp^2 a dispersão dos resultados é muito próxima, e que o coeficiente de expansão térmica médio varia entre $5,81 \times 10^{-6} K^{-1}$ e $7,85 \times 10^{-6} K^{-1}$. De acordo com estudos recentes realizados por MARQUES et al. (2003) que determinou experimentalmente o coeficiente de expansão térmica em filmes de carbono amorfo hidrogenado, os valores encontrados para este tipo de material, análogo ao simulado no presente trabalho, pode variar em uma faixa que vai de $1,5$ a $7,0 \times 10^{-6} K^{-1}$, que é uma aproximação relevante aos resultados médios encontrados e apresentados na Tabela 4.

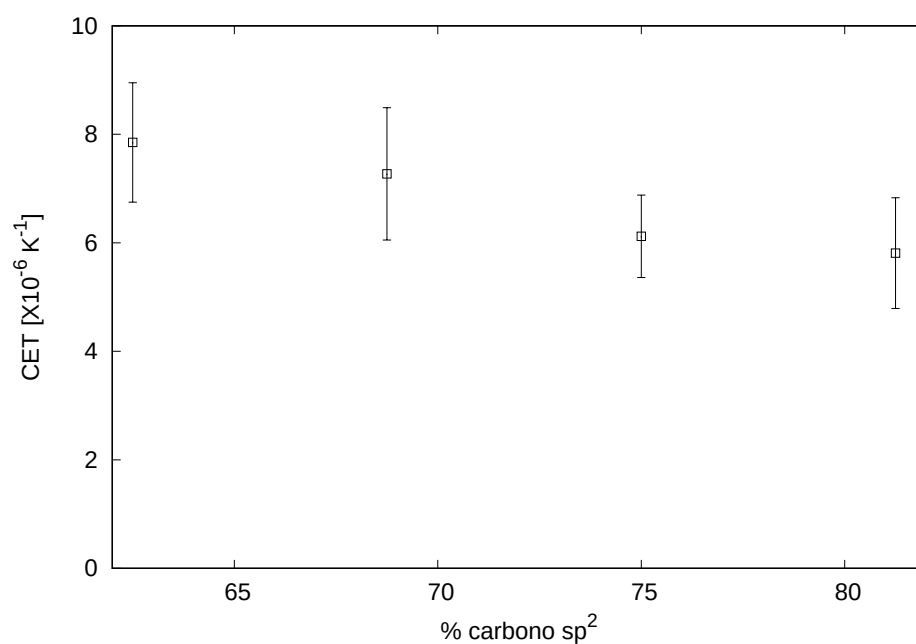


Figura 17 – Resultados do coeficiente de expansão térmica médio de CRN's em função do percentual de carbono sp^2

O comportamento do coeficiente de expansão térmica destas estruturas ao longo do intervalo de temperatura analisado (0 a 500 K) pode ser observado na Fig. 18. Um resultado que chama a atenção é a expansão térmica negativa a baixas temperaturas (0 a 200 K), observado na estrutura representada pela Fig. 17 (c) com um percentual de carbono sp intermediário entre as outras duas estruturas.

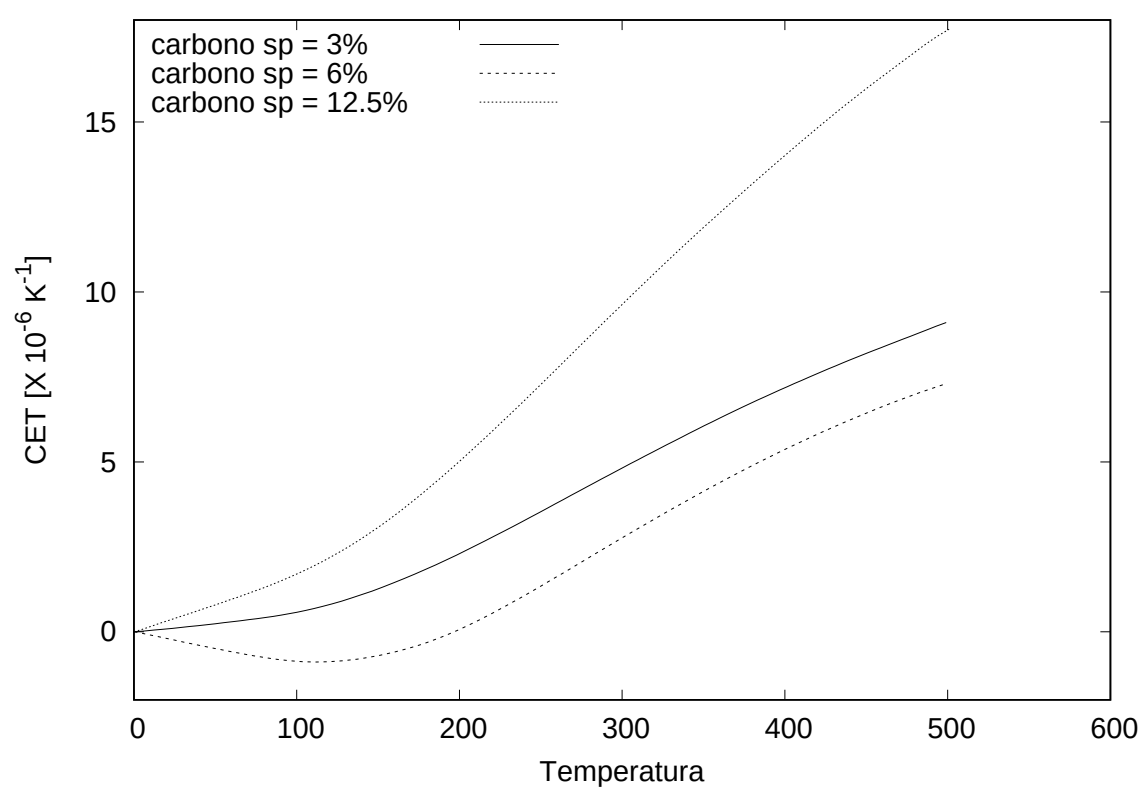


Figura 18 – Coeficiente de expansão térmica volumétrico de redes aleatórias de carbono em função da temperatura, variando percentuais de carbono sp e sp^3 com teor de carbono sp^2 igual a 75%.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi elaborada uma rotina de simulação de redes aleatórias de carbono, com hibridização variável, orientada ao cálculo do coeficiente de expansão térmica. A dificuldade na determinação experimental de propriedades de materiais amorfos, especialmente as que variam em função da dependência com a temperatura, credencia o uso de técnicas de simulação para sua predição.

Tal rotina foi validada por sua aplicação a dois materiais amplamente conhecidos, diamante e grafite, determinando seus coeficientes de expansão térmica volumétricos e confrontando-os com os resultados experimentais disponíveis na literatura.

Os cálculos realizados para as redes aleatórias de carbono foram restritos a estruturas com um número de 32 átomos por supercelas de simulação e, para este número de átomos, foi verificado que o coeficiente de expansão térmica não é uma função unívoca do percentual de carbono $sp/sp^2/sp^3$ que compõe a estrutura.

Através da análise das estruturas obtidas, foi observado que, se mantido o percentual de carbono sp^2 , a variação do teor de carbono sp e sp^3 são aspectos estruturais locais que podem influenciar no coeficiente de expansão térmica da rede de carbono. Entretanto, para esta constatação é necessária uma análise estrutural específica, e não simplesmente a determinação do percentual das hibridizações de carbono obtidas.

O presente trabalho não pôde explorar CRN's com um número maior de átomos, portanto existe a perspectiva da sua continuidade passando pela avaliação de redes com um maior número de átomos por supercelas de simulação, e desta forma, alcançar o limite termodinâmico do sistema que permita avaliar o coeficiente de expansão térmica em função da hibridização das estruturas geradas. Outro aspecto a ser explorado é a definição de parâmetros da geração e relaxação das estruturas tais que a dinâmica molecular aplicada não altere de forma significativa a composição do percentual de hibridização de carbono previamente definido. Por fim, a rotina foi elaborada de forma a flexibilizar a forma de cálculo, permitindo o uso de diferentes potenciais interatômicos, tais como o *Gaussian approximation potential* (GAP) (DERINGER; CSÁNYI, 2017), recentemente desenvolvido, que possibilita obter um cálculo que tenha resultados com qualidade similar ao cálculo de primeiros princípios, porém com um custo computacional inferior.

REFERÊNCIAS

ACKLAND, G. J.; WARREN, M. C.; CLARK, S. J. Practical methods in ab initio lattice dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 9, n. 37, p. 7861, 1997. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/9/i=37/a=017>>. Citado na página 30.

ALFE, D. Phon: A program to calculate phonons using the small displacement method. *Computer Physics Communications*, v. 180, n. 12, p. 2622 – 2633, 2009. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465509001064>>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 36.

ALFÈ, D.; PRICE, G. D.; GILLAN, M. J. Thermodynamics of hexagonal-close-packed iron under earth's core conditions. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, p. 045123, Jul 2001. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.045123>>. Citado na página 30.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, England: Oxford University Press, 1989. ISBN 0-19-855645-4. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 28.

ALLING, B. et al. Metastability of fcc-related si-n phases. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 78, p. 132103, Oct 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.132103>>. Citado na página 28.

AMAECHI O. J.; BORO, I. Effect of heat expansion in an internal combustion automotive engine. *The International Journal of Engineering and Science*, v. 5, n. 1, p. 30–35, January 2016. Citado na página 16.

ANGUS, J. C.; HAYMAN, C. C. Low-pressure, metastable growth of diamond and "diamondlike" phases. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 241, n. 4868, p. 913–921, 1988. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/241/4868/913>>. Citado na página 14.

ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976. (HRW international editions). ISBN 9780030839931. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=1C9HAQAIAAJ>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.

BAILEY, A. C.; YATES, B. Anisotropic thermal expansion of pyrolytic graphite at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, v. 41, n. 13, p. 5088–5091, 1970. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1658609>>. Citado na página 41.

BALAMANE, H.; HALICIOGLU, T.; TILLER, W. A. Comparative study of silicon empirical interatomic potentials. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 46, p. 2250–2279, Jul 1992. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.2250>>. Citado na página 21.

BARRERA G. D.; BRUNO, J. A. B. T. H. K. A. N. L. Negative thermal expansion. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, n. 4, 2005. Citado na página 16.

- BAZANT M. Z.; KAXIRAS, E. J. J. F. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 56, p. 8542–8552, Oct 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.8542>>. Citado na página 23.
- BORN M.; HUANG, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. USA: Oxford University Press, 1988. Citado na página 28.
- BRENNER, D. et al. Molecular dynamics simulations of the nanometer-scale mechanical properties of compressed buckminsterfullerene. *Thin Solid Films*, v. 206, n. 1–2, p. 220 – 223, 1991. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060909190425W>>. Citado na página 24.
- BRENNER, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, v. 42, p. 9458–9471, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- BRENNER D. W.; SHENDEROVA, O. A. H. J. A. S. S. J. N. B. S. S. B. A second generation reactive empirical bond order rebo potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics.: Condensed Matter*, v. 14, p. 783–802, 2002. Citado na página 24.
- BYRNE J.F.; MARSH, H. *Porosity in Carbons*. [S.l.]: Halsted Press, 1995. Cap. 1. Citado na página 20.
- CALLISTER, W. D. *Materials and Science Engineering: An Introduction*. 7th. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 10, 17 e 19.
- CELII, F. G.; ; BUTLER, J. E. Diamond chemical vapor deposition. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 42, n. 1, p. 643–684, 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.pc.42.100191.003235>>. Citado na página 14.
- CHENG, H. et al. Molecular dynamics simulations on the effects of diameter and chirality on hydrogen adsorption in single walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 9, p. 3780–3786, 2005. PMID: 16851425. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp045358m>>. Citado na página 24.
- DERINGER, V. L.; CSÁNYI, G. Machine learning based interatomic potential for amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 95, p. 094203, Mar 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.094203>>. Citado na página 51.
- DOEHRING, T. et al. *Lithium-aluminosilicate glass ceramic with high keatite content and structural member made thereof*. Google Patents, 2009. US Patent 7,501,365. Disponível em: <<http://www.google.ch/patents/US7501365>>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 17.
- DOVE, M. *Introduction to Lattice Dynamics*. Cambridge University Press, 1993. (Cambridge Topics in Mineral Physics and Chemistry). ISBN 9780521392938. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=jpe2aYwF3v0C>>. Citado na página 28.
- DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. Chapter 2 - carbon materials. In: DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. (Ed.). *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. San Diego: Academic Press, 1996. p. 15 – 59. ISBN 978-0-12-221820-0. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780122218200500022>>. Citado na página 14.

DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. Chapter 3 - structure of fullerenes. In: DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. (Ed.). *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. San Diego: Academic Press, 1996. p. 60 – 79. ISBN 978-0-12-221820-0. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012218200500034>>. Citado na página 14.

DUHEE, Y.; SON, Y. W.; CHEONG, H. Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by raman spectroscopy. *Nano letters*, ACS Publications, v. 11, n. 8, p. 3227–3231, 2011. Citado na página 19.

DUIN, A. C. T. van et al. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp004368u>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

EDWARDS, I. Chapter 1 - structure in carbons and carbon forms. In: *Introduction to Carbon Science*. Butterworth-Heinemann, 1989. p. 1 – 36. ISBN 978-0-408-03837-9. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780408038379500063>>. Citado na página 14.

ERRANDONEA, D. et al. High-pressure x-ray diffraction and ab initio study of ni₂mo₃n, pd₂mo₃n, pt₂mo₃n, co₃mo₃n, and fe₃mo₃n: Two families of ultra-incompressible bimetallic interstitial nitrides. v. 82, 11 2010. Citado na página 28.

FITZER E; KOCHLING, K. H. B. H. P. M. H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid (iupac recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, v. 67, p. 473–506, 2009. Citado na página 19.

FLETCHER, R. *Practical methods of optimization*. Wiley, 1987. (Wiley-interscience publication, vol. 1). ISBN 9780471915478. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=rTnWGPxfKAUC>>. Citado na página 36.

FRANCO, N. B. *Cálculo Numérico*. [S.l.]: São Paulo: Person Prentice Hall, 2006. Citado na página 30.

FRANKS, F. Water. a comprehensive treatise. *Plenum Press*, v. 1, 1972. Citado na página 18.

FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding Molecular Simulation*. 2nd. ed. San Diego: Academic Press, Inc., 2001. ISBN 0122673514. Citado na página 21.

GAO, G. T.; MIKULSKI, P. T.; HARRISON, J. A. Molecular-scale tribology of amorphous carbon coatings: effects of film thickness, adhesion, and long-range interactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 24, p. 7202–7209, 2002. PMID: 12059246. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja0178618>>. Citado na página 26.

GARRISON, B. J. et al. Molecular dynamics simulations of dimer opening on a diamond 001(2x1) surface. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 255, n. 5046, p. 835–838, 1992. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/255/5046/835>>. Citado na página 24.

HAMMAN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. *Eletrochemistry*. [S.l.]: Wiley, 1998. Citado na página 28.

HARRISON, J. et al. Nanoscale investigation of indentation, adhesion and fracture of diamond (111) surfaces. *Surface Science*, v. 271, n. 1, p. 57 – 67, 1992. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960289290861Y>>. Citado na página 24.

HARRISON, J. A.; BRENNER, D. W. Simulated tribochemistry: An atomic-scale view of the wear of diamond. *Journal of the American Chemical Society*, v. 116, n. 23, p. 10399–10402, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja00102a006>>. Citado na página 24.

ICHIMURA, M. Stillinger-weber potentials for iii-v compound semiconductors and their application to the critical thickness calculation for inas/gaas. *Physica Status Solidi A*, v. 153, p. 431–437, 1996. Citado na página 23.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56–58, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 19.

ISLAM, M. Z. et al. Characterization of the thermal expansion properties of graphene using molecular dynamics simulations. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, n. 43, p. 435302, 2013. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/46/i=43/a=435302>>. Citado na página 19.

JACOB, W.; MÖLLER, W. On the structure of thin hydrocarbon films. *Applied Physics Letters*, v. 63, n. 13, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 15.

JIANG, H. et al. Thermal expansion of single wall carbon nanotubes. *Journal of Engineering Materials and Technology*, v. 126, p. 265–270, 2004. Citado na página 19.

JONES, J. E. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, v. 106, n. 738, p. 463–477, 1924. ISSN 0950-1207. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/106/738/463>>. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 25.

JORNADA, F. H. et al. Modeling of amorphous carbon structures with arbitrary structural constraints. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 39, p. 395402, 2010. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/22/i=39/a=395402>>. Citado 5 vezes nas páginas 15, 26, 27, 32 e 34.

JUSTO, J. F. e. a. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 58, p. 2539–2550, Aug 1998. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.2539>>. Citado na página 23.

KIRKPATRICK, S.; GELATT, C. D.; VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/220/4598/671>>. Citado na página 26.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. [S.l.]: Willey, 2004. Citado na página 16.

KOTRECHKO, S. e. a. Mechanical properties of carbyne: experiment and simulations. *Nanoscale Research Letters*, v. 10, n. 1, p. 24, 2015. ISSN 1556-276X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1186/s11671-015-0761-2>>. Citado na página 21.

KRESSE, G.; FURTHMULLER, J.; HAFNER, J. Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 32, n. 9, p. 729, 1995. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0295-5075/32/i=9/a=005>>. Citado na página 30.

KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, p. 162–163, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 19.

KUM, O. et al. Molecular dynamics investigation on liquid–liquid phase change in carbon with empirical bond-order potentials. *The Journal of Chemical Physics*, v. 119, n. 12, p. 6053–6056, 2003. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/119/12/10.1063/1.1601216>>. Citado na página 24.

LARSEN, A. H. et al. The atomic simulation environment—a python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 29, n. 27, p. 273002, 2017. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=27/a=273002>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.

LESAR, R. *Introduction to Computational Materials Science*. [S.l.]: Cambridge Universe Press, 2013. Citado na página 22.

LIND, C. Two decades of negative thermal expansion research: Where do we stand? *Materials*, v. 5, p. 1125–1154, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 8, 18 e 19.

LOS, J. H.; FASOLINO, A. Intrinsic long-range bond-order potential for carbon: Performance in monte carlo simulations of graphitization. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 68, p. 024107, Jul 2003. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.024107>>. Citado na página 23.

LOS, J. H. et al. Improved long-range reactive bond-order potential for carbon. i. construction. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 72, p. 214102, Dec 2005. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.214102>>. Citado na página 23.

MADELUNG, D.; LANDOLT-BORNSTEIN. *Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V, II-VI and I-VII Compounds*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 40.

MADELUNG, O.; LANDOLT-BORNSTEIN. *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 40.

MALLELA, J. et al. Measurement and significance of the coefficient of thermal expansion of concrete in rigid pavement design. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, v. 1919, p. 38–46, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3141/1919-05>>. Citado na página 16.

MANTELL, C. *Carbon and Graphite Handbooks*. [S.l.]: Interscience Publishers, 1968. Cap. 3. Citado na página 20.

MANTELL, C. *Carbon and Graphite Handbooks*. [S.l.]: Interscience Publishers, 1968. Cap. 2. Citado na página 20.

- MARKS, N. Modelling diamond-like carbon with the environment-dependent interaction potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2901, 2002. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=11/a=308>>. Citado na página 23.
- MARKS, N. A. Generalizing the environment-dependent interaction potential for carbon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 63, p. 035401, Dec 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.035401>>. Citado na página 23.
- MARKS, N. A. et al. Ab initio simulation of tetrahedral amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 9703–9714, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.9703>>. Citado na página 26.
- MARQUES, F. C. et al. Thermal expansion coefficient of hydrogenated amorphous carbon. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 15, p. 3099–3101, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1619557>>. Citado na página 48.
- MARTINEK C.; HUMMEL, F. A. Linear thermal expansion of three tungstates. *Journal of American Ceramic Society*, v. 51, n. 4, 1968. Citado na página 18.
- MARX D.; HUTTER, J. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. United Kingdom: Cambridge University Press, 2009. Citado na página 28.
- MARY T.; EVANS, J. S. V. T. S. A. W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 kelvin in zrW_2O_8 . *Science*, v. 272, p. 90–92, 1996. Citado na página 18.
- MCKENZIE, D. et al. Tetrahedral amorphous carbon properties and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 164, p. 1101–1106, 1993. Citado na página 20.
- MIKHAILOVSKIY, I. M. e. a. Measurement of the inherent strength of carbon atomic chains. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 87, p. 045410, Jan 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.045410>>. Citado na página 21.
- MIKULSKI, P. T. et al. Contact forces at the sliding interface: Mixed versus pure model alkane monolayers. *The Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 2, 2005. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/122/2/10.1063/1.1828035>>. Citado na página 24.
- MILANEZ, D. et al. Development of carbon-based nanomaterials indicators using the analytical tools and data provided by the web of science database. *Materials Research, scielo*, v. 16, p. 1282 – 1293, 12 2013. ISSN 1516-1439. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000600010&nrm=iso>. Citado na página 14.
- MORGAN, W. Thermal expansion coefficients of graphite crystals. *Carbon*, v. 10, n. 1, p. 73 – 79, 1972. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622372900115>>. Citado na página 41.
- MOUNET, N.; MARZARI, N. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 71, p. 205214, May 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.205214>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 42.

- MOUNET, N.; MARZARI, N. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 71, p. 205214, May 2005. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.205214>>. Citado na página 19.
- MURNAGHAN, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 30, n. 9, p. 244–247, 1944. Disponível em: <<http://www.pnas.org/content/30/9/244.short>>. Citado 3 vezes nas páginas 8, 36 e 37.
- NELSON, J. B.; RILEY, D. P. The thermal expansion of graphite from 15°C. to 800°C.: part i. experimental. *Proceedings of the Physical Society*, v. 57, n. 6, p. 477, 1945. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0959-5309/57/i=6/a=303>>. Citado na página 41.
- NEUVILLE, S. New application perspective for tetrahedral amorphous carbon coatings. *QScience Connect*, v. 8, 2014. Citado na página 20.
- NI, B. et al. Compression of carbon nanotubes filled with C_{60} , CH_4 , or ne: Predictions from molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 88, p. 205505, May 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.205505>>. Citado na página 24.
- NOVIKOVA, S. I. Thermal expansion of solids. *Moscow Izdatel Nauka*, 1974. Citado na página 31.
- NOVOSELOV, K. S. e. a. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>>. Citado na página 19.
- OHTA H.; HAMAGUCHI, S. Classical interatomic potentials for si-o-f and si-o-cl systems. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, n. 14, p. 6679–6690, 2001. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/115/14/10.1063/1.1400789>>. Citado na página 23.
- PETTIFOR, D. G.; OLEINIK, I. I. Analytic bond-order potentials beyond tersoff-brenner. i. theory. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. 8487–8499, Apr 1999. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.8487>>. Citado na página 23.
- PIERSON, O. H. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*. [S.l.]: Noyes Publications, 1993. Citado 4 vezes nas páginas 9, 20, 41 e 42.
- PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, v. 117, n. 1, p. 1 – 19, 1995. ISSN 0021-9991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002199918571039X>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- POSTAWA, Z. et al. Molecular dynamic simulations of the sputtering of multilayer organic systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 202, p. 168 – 174, 2003. ISSN 0168-583X. 6th International Conference on Computer Simulation of Radiation Effects in Solids.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X02018566>>. Citado na página 24.

RINO J. P.; STUDART, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular. *Química Nova*, scielo, v. 24, p. 838 – 845, 12 2001. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600022&nrm=iso>. Citado na página 22.

ROBERTSON, J. Properties of diamond-like carbon. *Surface and Coatings Technology*, v. 50, n. 3, p. 185 – 203, 1992. ISSN 0257-8972. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/025789729290001Q>>. Citado na página 14.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering*, R37, p. 129–281, 2002. Citado na página 20.

ROSE R. M.; SHEPARD, L. A. J. *The Structure and Properties of Materials*. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1966. v. 4. (Electronic Properties, v. 4). Citado 2 vezes nas páginas 8 e 17.

ROZA, O. de la; PEREZ, D. A.; LUANA, V. Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. ii. models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Computer Physics Communications*, v. 182, n. 10, p. 2232 – 2248, 2011. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465511001652>>. Citado na página 29.

SABIH G.; TAREFDER, R. A. Impact of variability of mechanical and thermal properties of concrete on predicted performance of jointed plain concrete pavements. *International Journal of Pavement Research and Technology*, p. –, 2016. ISSN 1996-6814. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S199668141630030X>>. Citado na página 16.

SANTINI C. A.; SEBASTIAN, A. M. C. J. V. P. e. a. Oxygenated amorphous carbon for resistive memory applications. *Nature Communications*, 2015. Citado na página 20.

SCHODEL R.; ABOU-ZEID, A. Ptb's precision interferometer for high accuracy characterization of thermal expansion properties of low expansion materials. In: _____. *Nanoscale Calibration Standards and Methods*. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2006. p. 500–514. ISBN 9783527606665. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/3527606661.ch38>>. Citado na página 16.

SHI, L. e. a. Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne. *Nature Materials*, v. 15, p. 634–639, 2016. Citado na página 21.

SIGMUND O.; TORQUATO, S. Composites with extremal thermal expansion coefficients. *Applied Physics Letter*, v. 69, n. 21, 1996. Citado na página 16.

SILVA D. S.; CORTES, A. D. S. O. M. H. M. E. F. e. a. da. Application of amorphous carbon based materials as antireflective coatings on crystalline silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, v. 110, 2011. Citado na página 20.

- SLACK G. A.; BARTRAM, S. F. Thermal expansion of some diamondlike crystals. *Journal of Applied Physics*, v. 46, n. 1, p. 89–98, 1975. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/46/1/10.1063/1.321373>>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.
- SLEIGHT, A. W. Compounds that contract on heating. *Inorganic Chemistry*, v. 37, n. 12, p. 2854–2860, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ic980253h>>. Citado na página 18.
- STILLINGER F. H.; WEBER, T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 31, p. 5262–5271, Apr 1985. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.5262>>. Citado na página 22.
- STONE, R. Thermodynamic principles. In: _____. *Solutions Manual for Introduction to Internal Combustion Engines*. London: Macmillan Education UK, 1999. p. 3–22. ISBN 978-1-349-15079-3. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-349-15079-3_2>. Citado na página 16.
- STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/112/14/10.1063/1.481208>>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 35.
- TAKENAKA, K. Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 13, n. 1, p. 013001, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/13/1/013001>>. Citado na página 16.
- TERSOFF, J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 61, p. 2879–2882, Dec 1988. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2879>>. Citado na página 24.
- TERSOFF, J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 38, p. 9902–9905, Nov 1988. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.9902>>. Citado na página 24.
- TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 6991–7000, Apr 1988. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.6991>>. Citado na página 24.
- TERSOFF, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 39, p. 5566–5568, Mar 1989. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.5566>>. Citado na página 24.
- WACHTMAN, J. B. et al. Exponential temperature dependence of young's modulus for several oxides. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 122, p. 1754–1759, Jun 1961. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.122.1754>>. Citado na página 31.

WANG, Y. et al. First-principles calculations of lattice dynamics and thermal properties of polar solids. *npj Computational Materials*, v. 2, n. 16006, 2016. Citado na página 28.

WINTER, M. B. J. *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance*. [S.l.]: Wiley:VCH, Weinheim, Germany, 1998. Cap. 6. Citado na página 20.

XIE, J. et al. High-pressure thermal expansion, bulk modulus, and phonon structure of diamond. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 60, p. 9444–9449, Oct 1999. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.9444>>. Citado 3 vezes nas páginas 20, 39 e 40.

XU, C. H. et al. Theory of the thermal expansion of si and diamond. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 5024–5027, Feb 1991. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.5024>>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 39 e 40.

YASUMOTO S.; HIDEOTO, I. K. I. Structurally uniform and atomically precise carbon nanostructures. *Nature Reviews Materials*, v. 1, p. 15002–15009, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 8, 14, 19 e 20.

ZOUBOULIS E. S.; GRIMSDITCH, M. R. A. K. R. S. Temperature dependence of the elastic moduli of diamond: A brillouin-scattering study. *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 2889, 1998. Citado na página 20.

Apêndices

APÊNDICE A – CÓDIGO DA ROTINA DE SIMULAÇÃO

Neste apêndice será apresentado o código desenvolvido e aplicado para executar as simulações. O código foi desenvolvido na linguagem *Python* e está sub-dividido em vários arquivos distintos para ter uma forma mais funcional e tornar as simulações mais efetivas evitando o desperdício de tempo, cancelando o cálculo antes dele chegar ao final. O código não será reproduzido em sua totalidade, somente as partes mais importantes.

Inicialmente, é executado o procedimento de geração das CRN's onde são informados os percentuais de carbono sp^2 e sp^3 e o número de átomos por supercela de simulação, e o número de CRN's desejado.

```
from ase.io import read,write
from ase import Atoms, Atom

import sys
import os

import lammps
import gera_pressoes_temperaturas
import parametros_entrada
import diretorios
import definicoes
import amorph
import gulp
import graficos_ajustes
import subprocess

#-----
#-----
def otimiza_crn_md_bfgs_lammps(diretorio_crn):

    diretorio_corrente = os.getcwd()

    os.chdir(diretorio_crn)
```



```
comando = 'python ' + definicoes.diretorio_scripts +  
'/otimizacao_inicial_crn.py > saida_otimizacao_md_bfgs.txt'  
  
subprocess.check_call(comando, shell = True)  
  
os.chdir(diretorio_corrente)  
  
#-----  
#-----  
if len(sys.argv) != 5 :  
    parametros_entrada.escreve_parametros_gera_crns(sys)  
    exit(0);  
  
parametros = parametros_entrada.busca_parametros_gera_crns(sys)  
  
ncrns = int(parametros['ncrns'])  
  
natomos = int(parametros['natomos'])  
sp3 = parametros['sp3']  
sp2 = parametros['sp2']  
  
amorph.executa_instancias_amorph(ncrns, natomos, sp2, sp3)  
  
lista_de_crns = diretorios.lista_diretorios_crns(definicoes.diretorio_base_crns)  
  
i = 0  
  
while i < len(lista_de_crns):  
  
    diretorio_crn = lista_de_crns[i]  
  
    otimiza_crn_md_bfgs_lammps(diretorio_crn)  
  
    i = i + 1
```

A partir deste código inicial são executados outros três, importantes para a simulação. O primeiro é um arquivo com as definições dos parâmetros de simulação (parâmetros de cálculo, denominação de arquivos e caminhos), o segundo é a execução do AMORPH, e

o terceiro trata da otimização inicial da CRN. Definições de parâmetros:

```
#-----
#-----  DEFINICOES  -----
#-----

nome_arquivo_crn_xyz = 'crn.xyz'
diretorio_base_crns = 'crn'
diretorio_scripts = '/home/crns/scripts_crn_19_07'
arquivo_otimizacao_inicial_lammps = 'lammps.xyz'
arquivo_apos_ajuste_eos = 'eos.xyz'

#-----
#-----  DEFINICOES  VOLUME  -----
#-----

variacao_volume_inicial = 2
variacao_volume = 1
fator_volume_inicial = 1.02

#-----
#-----  DEFINICOES  AMORPH  -----
#-----

nome_arquivo_crn_in = 'crn.in'
nome_arquivo_pre_in = 'pre.in'
nome_arquivo_import = 'crn.import'
nome_arquivo_run = 'run.sh'
amorph_arquivos = 'amorph_arquivos'
caminho_do_amorph = '/opt/amorph'
passos_pre_in = 2e7
passos_crn_in = 1e9

#-----
#-----  DEFINICOES  LAMMPS  -----
#-----

graficos_espectro = 'graficos_espectro'
caminho_airebo = '/opt/lammps-16Feb16/potentials/CH.airebo'
DISTANCIA_MIN = 1.7
DISTANCIA_MAX = 2.0
MAXCICLOS = 2000
LIMIAR_ENERGIA= 10
```

DELTA=0.01

KPTS=20

```
#-----
#-----  DEFINICOES GRAFICOS  -----
#-----

graficos_volume_energia = 'volume_vs_energia_graficos'
grafico_volume_temperatura = 'volume_vs_temperatura_grafico'
grafico_alpha_temperatura = 'grafico_alpha_temperatura.ps'

#-----
#-----  DEFINICOES ARQUIVOS TEXTO  -----
#-----

diretorio_estruturas = 'estruturas_crns'
arquivo_texto_volume_energia = 'volume_vs_energia_arquivos'
arquivo_texto_volume_temperatura = 'volume_vs_temperatura_arquivo'

#-----
#-----
```

Código para execução do AMORPH:

```
from multiprocessing import Process

import os

import shutil
import diretorios
import definicoes

#-----
#-----

def cria_arquivo_amorph_crn_in(arquivo):

    f = open(arquivo, 'w')

    f.write('@import crn.import\n\n')
    f.write('[main]\n')
    f.write('output=1\n\n')
```

```

f.write('[annealing]\n')
f.write('source=pre.out\n')
f.write('steps= (' + str(definicoes.passos_crn_in * 0.05 ) + ',
' + str(definicoes.passos_crn_in * 0.65 ) + ',
' + str(definicoes.passos_crn_in * 0.30 ) + ') ' + '\n')
f.write('acc=(0.95,0.75,0.40,1e-2)\n')

f.close()

#-----
#-----
def cria_arquivo_amorph_import(arquivo, num_atomos, sp3, sp2):

    f = open(arquivo, 'w')

    str_num_atomos = str(num_atomos)
    str_sp2 = str(sp2/100.0)
    str_sp3 = str(sp3/100.0)

    titulo = str_num_atomos + '_sp3=' + str_sp3 + '_sp2=' + str_sp2

    f.write('[main]\n')
    f.write('title=' + titulo + '\n')
    f.write('atoms=' + str_num_atomos + '\n')
    f.write('log_surface=0\n\n')

    f.write('[params]\n')
    f.write('lambda_C=2.5\n')
    f.write('lambda_E=1.0\n\n')

    f.write('frac_sp3=' + str_sp3 + '\n')
    f.write('frac_sp2=' + str_sp2 + '\n\n')

    f.write('cost_nb=10\n')
    f.write('cost_sp0=5\n')
    f.write('cost_sp=2\n')
    f.write('cost_sp2=1.5\n')
    f.write('cost_sp3=1\n')

```

```
f.write('cost_sp4=10\n\n')

f.write('k_r=5.0\n')
f.write('k_a=3.0\n')
f.write('k_t=1.5\n')
f.write('k_h=0.0\n')

f.close()

#-----
#-----

def cria_arquivo_amorph_pre_in(arquivo):

    f = open(arquivo, 'w')

    f.write('@import crn.import\n\n')
    f.write('[main]\n')
    f.write('output=0\n\n')

    f.write('[annealing]\n')
    f.write('temp=1.0(1e3,1e-5)\n')
    f.write('steps=' + str(definicoes.passos_pre_in) + '\n')

    f.close()

#-----
#-----

def cria_arquivo_amorph_run(arquivo):

    f = open(arquivo, 'w')

    f.write('#!/bin/bash\n\n')
    f.write(definicoes.caminho_do_amorph + '/amorph pre.in\n')
    f.write(definicoes.caminho_do_amorph + '/amorph crn.in\n')

    f.close()

#-----
#-----
```

```
def executa_amorph_run(arquivo_run, diretorio_destino):

    os.system('sh ' + arquivo_run + ' > saida.txt' )

    shutil.copy(definicoes.nome_arquivo_crn_xyz, diretorio_destino )

#-----
#-----

def executa_amorph(indice, natomos, sp2, sp3):

    diretorio_corrente = os.getcwd()

    diretorio_crn = definicoes.diretorio_base_crns + '_' + str(indice)

    diretorios.cria_diretorio(diretorio_crn)

    diretorio_final_crn = os.getcwd()

    diretorios.cria_diretorio(definicoes.amorph_arquivos)

    cria_arquivo_amorph_crn_in(definicoes.nome_arquivo_crn_in)

    cria_arquivo_amorph_import(definicoes.nome_arquivo_import, natomos, sp3,
    sp2)

    cria_arquivo_amorph_pre_in(definicoes.nome_arquivo_pre_in)

    cria_arquivo_amorph_run(definicoes.nome_arquivo_run)

    executa_amorph_run(definicoes.nome_arquivo_run, diretorio_final_crn)

    os.chdir(diretorio_corrente)

#-----
#-----

def executa_instancias_amorph(ncrns, natomos, sp2, sp3):

    processos = []
```



```
print "-----"
print "Volume, cela unitaria e hibridizacao da estrutura gerada pelo AMORPH: "
print "-----"

print "-----"
print "Volume: " + str(atoms.get_volume())
print "CELL:"
print atoms.get_cell()
print "-----"

hibridizacao = lammps.calcula_hibridizacao(atoms)

calculador = lammps.configura_calculos_lammps(atoms)

print "-----"
print "Energia LAMMPS para estrutura gerada pelo AMORPH: " +
str(lammps.executa_calculo_energia(atoms))
print "-----"

lammps.executa_calculo_md(atoms)

print "-----"
print "Apos DM NPT:"
print "Volume: " + str(atoms.get_volume())
print "Energia LAMMPS depois da DM NPT: " +
str(lammps.executa_calculo_energia(atoms))
print "CELL: "
print atoms.get_cell()
print "-----"

hibridizacao = lammps.calcula_hibridizacao(atoms)

lammps.otimiza_supercela(atoms)

print "-----"
print "Apos otimizacao da supercela (parametros de rede +
posicoes atomicas:"
```



```
print "Volume: " + str(atoms.get_volume())
print "Energia LAMMPS depois da otimizacao da supercel: " +
str(lammps.executa_calculo_energia(atoms))
print "CELL: "
print atoms.get_cell()
print "-----"
```

```
hibridizacao = lammps.calcula_hibridizacao(atoms)
```

```
write(definicoes.arquivo_otimizacao_inicial_lammps, atoms)
```

O código de otimização inicial, por sua vez, necessita de outro código para realização da otimização que é executada no LAMMPS. Além da otimização inicial, ele também executa o cálculo do espectro de fônons e da energia livre de Gibbs.

```
from ase.constraints import UnitCellFilter, StrainFilter
from ase.optimize import QuasiNewton, MDMin, BFGS, FIRE, LBFGS
from ase.optimize.precon import Exp, PreconLBFGS
```

```
from ase import Atoms, Atom
from ase.neighborlist import NeighborList
from ase.data import covalent_radii
```

```
from ase.phonons import Phonons
from ase.thermochemistry import CrystalThermo
from ase.dft.kpoints import ibz_points, get_bandpath
```

```
from ase.calculators.lammpsrun import LAMMPS
from lammpsrunmd import LAMMPSMD
```

```
from ase.md.nptberendsen import NPTBerendsen
from ase.md.nvtberendsen import NVTBerendsen
```

```
import ase.units as units
```

```
import matplotlib
matplotlib.use('pdf')
import matplotlib.pyplot as plt
```



```
    return f

#-----
#-----

def calcula_hibridizacao(atoms):

    print atoms

    cutoffs = covalent_radii[atoms.numbers]

    nl = NeighborList(cutoffs=cutoffs, self_interaction=False, bothways=True)
    nl.update(atoms)

    numero_sp = [0,0,0,0,0,0,0,0,0,0]

    for i in range(len(atoms)):

        indices, offsets = nl.get_neighbors(i)

        hibridizacoes = 0

        for j in indices:

            d = atoms.get_distance(i, j, True)

            hibridizacoes = hibridizacoes +
            calcula_funcao_hibridizacao(d)

        ligacoes = int(round(hibridizacoes))

        numero_sp[ligacoes] = numero_sp[ligacoes] + 1

    print "----- HIBRIDIZACAO -----"
    print "-----"
    print " ----- Total de ligacoes -----"
    print " Exemplo:                               "
    print "          Posicao 0 - nenhuma ligacao -----"
    print "          Posicao 1 - 1 ligacao, etc -----"
    print numero_sp
    print "-----"
```

```

    return numero_sp

#-----
#-----

def verifica_hibridizacao(hibridizacao):

    print "Hibridizacao: "
    print hibridizacao

    erro = False

    for i in range(len(hibridizacao)):
        if i == 0 and hibridizacao[i] != 0:
            erro = True
        elif i >= 5 and hibridizacao[i] != 0:
            erro = True

    if erro == True:
        print "!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!"
        print "Erro na hibridizacao - Abortando o Calculo\n"
        print "!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!"
        sys.stdout.flush()
        os._exit(0)

#-----
#-----

def verifica_frequencias_imaginarias():

    saida = int(subprocess.check_output("tail -n 100 saida.txt | grep imaginary | wc -l", shell=True))

    if saida >= 10:
        print "!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!"
        print "LAMMPS - Frequencias Imaginarias Abortando o Calculo"
        print "!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!"
        sys.stdout.flush()
        os._exit(0)
```

```
#-----
#-----
def configura_calculos_lammps(atoms):

    airebo = 'airebo 3.0 1 1'

    # Seta as condicoes de calculo

    parametros = {'pair_style': airebo, 'pair_coeff': ['* * ' +
    definicoes.caminho_airebo + ' C'], 'mass': ['* 12.0107'],
    'boundary': 'p p p', 'newton': 'on'}

    calc = LAMMPS(parameters = parametros, tmp_dir='/tmp/tmp_ase',
                    keep_tmp_files= False)

    atoms.set_calculator(calc)

    return calc

#-----
#-----

def converged (atoms, fmax):
    maxstress = max(atoms.get_stress().ravel())
    rmsforces = np.sum(atoms.get_forces()**2,axis=1)**0.5
    maxforce = max(rmsforces)

    if maxforce < fmax:
        return True
    return False

#-----
#-----

def executa_enquanto_nao_convergiu(qn_atoms, atoms, fmax):

    #we run this loop until both the atoms and cell are converged
```

```

i = 0

while (not converged(atoms, fmax)) and (i < definicoes.MAXCICLOS):

    #first relax internal degrees of freedom
    qn_atoms.run(fmax,steps=definicoes.MAXCICLOS)

    i = i + 1

#-----
#-----

def otimiza_posicoes_atomicas(atoms):

    #for relaxing the internal degrees of freedom
    qn_atoms = BFGS(atoms)
    qn_atoms.run(fmax=1.e-6,steps=10000)

    #      executa_enquanto_nao_convergiu(qn_atoms, atoms, fmax=1.e-5)

#-----
#-----

def otimiza_supercela(atoms):
    ucf = UnitCellFilter(atoms, mask=None, cell_factor=float(len(atoms)),
                        hydrostatic_strain=False, constant_volume=False)
    qn_cell = BFGS(ucf)
    qn_cell.run(fmax=1e-6,steps=10000)

#-----
#-----

def otimiza_supercela_volume_constante(atoms):

    ucfV = UnitCellFilter(atoms, mask=None, cell_factor=float(len(atoms)),
                        hydrostatic_strain=False, constant_volume=True)
    qn_cellV = FIRE(ucfV)
    qn_cellV.run(fmax=1e-6,steps=10000)

```

```
#-----
#-----
def otimiza_supercela_volume_constante(atoms):

    ucf = UnitCellFilterCV(atoms, mask=None, cell_factor=float(len(atoms)),
                           hydrostatic_strain=False, constant_volume=True, V0=a

    print ucf
    qn_cell = FIRE(ucf)
    qn_cell.run(fmax=0.003)

#-----
#-----

def executa_calculo_energia(atoms):

    qn_atoms = BFGS(atoms)
    qn_atoms.run(steps=0)

    return atoms.get_total_energy()

#-----
#-----

def executa_calculo_md(atoms):

    # NPT simulation (50K, 0.1 fs time step, atmospheric pressure)

    dyn = NPTBerendsen(atoms, timestep=0.1*units.fs, temperature=50,
                        taut=0.1*1000*units.fs, pressure = 1.01325,
                        taup=1.0*1000*units.fs, compressibility=2.e-6)
    dyn.run(50000)

#-----
#-----

def executa_calculo_md_NVT(atoms):

    # NVT simulation (OK, 0.1 fs time step)
    dyn = NVTBerendsen(atoms, 0.1 * units.fs, 0, taut=0.1*1000*units.fs)
```

```

dyn.run(50000)

#-----
#-----

def calcula_phonons(calculador, p, atoms, inicial):

    N = 5

    phonon_energias = [];
    phonon_DOS = [];

    ph = Phonons(atoms, calculador, supercell=(N, N, N), delta=definicoes.DELTA
    ph.run()
    ph.read(method='Frederiksen', symmetrize=3, acoustic=True, cutoff=None,
            born=False)
    phonon_energias, phonon_DOS = ph.dos(kpts=(definicoes.KPTS,definicoes.KPTS,
    definicoes.KPTS), npts=5e3, delta=1e-4)

    return phonon_energias, phonon_DOS

# High-symmetry points in the Brillouin zone
points = ibz_points['cubic']
G = points['Gamma']
X = points['X']
M = points['M']
R = points['R']

point_names = ['$\Gamma$', 'X', '$\Gamma$', 'M', '$\Gamma$', 'R']
path = [G, X, G, M, G, R]

# Band structure in meV
path_kc, q, Q = get_bandpath(path, atoms.cell, 100)
omega_kn = 1000 * ph.band_structure(path_kc)
    omega_e = phonon_energias
dos_e = phonon_DOS

omega_e *= 1000

```



```

if ( inicial == True ):
    pdf_grafico_espectro = "spectrum_inicial_" + str(p) + ".pdf"
else:
    pdf_grafico_espectro = "spectrum_" + str(p) + ".pdf"

diretorio_corrente = os.getcwd()

diretorios.cria_diretorio(definicoes.graficos_espectro)

# Save Spectrum Graphics
#fig_handle = plt.figure(1, (8, 6))

# Plot the band structure and DOS
plt.axes([.1, .07, .67, .85])
for n in range(len(omega_kn[0])):
    omega_n = omega_kn[:, n]
    plt.plot(q, omega_n, 'k-', lw=2)

plt.xticks(Q, point_names, fontsize=18)
plt.yticks(fontsize=18)
plt.xlim(q[0], q[-1])
plt.ylabel("Frequency ( $\mathrm{meV}$ )", fontsize=22)
plt.grid('on')

plt.axes([.8, .07, .17, .85])
plt.fill_between(dos_e, omega_e, y2=0, color='lightgrey', edgecolor='k',
lw=1)
plt.ylim(0, 35)
plt.xticks([], [])
plt.yticks([], [])
plt.xlabel("DOS", fontsize=18)

plt.savefig(pdf_grafico_espectro)

plt.close('all')

os.chdir(diretorio_corrente)

return phonon_energias, phonon_DOS

```

```

#-----
#-----
def calcula_energia_livre_gibbs(atoms, phonon_energias, phonon_DOS, temperatura):

    volume = atoms.get_volume()

    energia_potencial = atoms.get_potential_energy()

    thermo = CrystalThermo(phonon_energies=phonon_energias,

    F = thermo.get_helmholtz_energy(temperature=temperatura)
    U = thermo.get_internal_energy(temperature=temperatura)

    PV = (6.2415094e-7) * volume      #termo PV (em eV) para P = 1 bar
    H = U + PV
    G = F + PV

    return G

#-----

```

Finalizada a otimização inicial da supercelula de simulação, outro código é executado, para realização do cálculo do espectro de fônons e energia livre de Gibbs. Este código tem como parâmetro de entrada quais CRN's geradas irão ser utilizadas nesta etapa de cálculo. Este é o código que proporciona o cálculo do coeficiente de expansão térmica. Outros códigos são utilizados paralelamente como forma de apoio para geração de gráficos e arquivos que irão facilitar a análise dos dados. Estes códigos não serão abordados neste apêndice.

```

from ase.io import read,write
from ase import Atoms, Atom

import sys
import os

import parametros_entrada
import diretorios

```

```
import definicoes
import subprocess

#-----
#-----

def executa_crn(diretorio_crn):

    diretorio_corrente = os.getcwd()

    os.chdir(diretorio_crn)

    comando = 'python ' + definicoes.diretorio_scripts +
        '/crn.py > saida_executa_crn.txt'

    subprocess.check_call(comando, shell = True)

    os.chdir(diretorio_corrente)

#-----
#-----

if len(sys.argv) != 2 :
    parametros_entrada.escreve_parametros_executa_crn(sys)
    exit(0);

parametros = parametros_entrada.busca_parametros_executa_crn(sys)

diretorio_crn = parametros['dir']

executa_crn(diretorio_crn)

from ase.io import read,write
from ase import Atoms, Atom
from ase.geometry import cell_to_cellpar

import sys
import os
import math

import lammps
```

```
import gera_pressoes_temperaturas
import parametros_entrada
import diretorios
import definicoes
import amorph
import gulp
import graficos_ajustes
import arquivos_texto

#-----
#-----

atoms = read(definicoes.arquivo_otimizacao_inicial_lammps)

print "-----"
print "Volume, cela unitaria e hibridizacao da estrutura otimizada pelo
LAMMPS (MD/BFGS): "
print "-----"

print "-----"
print "Volume: " + str(atoms.get_volume())
print "CELL:"
print atoms.get_cell()
print "-----"

hibridizacao = lammps.calcula_hibridizacao(atoms)

V0, E0, B = gera_pressoes_temperaturas.calcula_volume_inicial_ajuste
(atoms.get_volume(), definicoes.arquivo_otimizacao_inicial_lammps,
definicoes.variacao_volume_inicial, numero_de_pontos=5)

atoms = read(definicoes.arquivo_otimizacao_inicial_lammps)
calculador = lammps.configura_calculos_lammps(atoms)

atoms.set_cell(math.pow(V0/atoms.get_volume(), 1./3.) * atoms.get_cell())
lammps.otimiza_supercela_volume_constante(atoms)
lammps.otimiza_posicoes_atomicas(atoms)
write(definicoes.arquivo_apos_ajuste_eos, atoms)

temperaturas = gera_pressoes_temperaturas.gera_temperaturas(temp_inicial=5,
```

```
temp_final=500, num_temperaturas=11)
print temperaturas

percentuais = gera_pressoes_temperaturas.gera_variacoes_volume
(definicoes.variacao_volume, numero_de_pontos=5)
print percentuais

matriz = {}
volumes = []

for i, p in enumerate(percentuais):

    print "-----"
    print "Parametro: " + str(p)
    print "-----"

    diretorios.apaga_arquivos()

    atoms = read(definicoes.arquivo_apos_ajuste_eos)

    calculador = lammps.configura_calculos_lammps(atoms)

    atoms.set_cell(math.pow(p,1./3.) * atoms.get_cell())

    lammps.otimiza_supercela_volume_constante(atoms)

    lammps.otimiza_posicoes_atomicas(atoms)

    print atoms.get_volume()
    print atoms.get_total_energy()

    hibridizacao = lammps.calcula_hibridizacao(atoms)

#     lammps.verifica_hibridizacao(hibridizacao)

    volumes.append(atoms.get_volume())

    arquivos_texto.salva_arquivo_estruturas(definicoes.nome_arquivo_crn_xyz,
p, atoms)
```

```
phonon_energias, phonon_DOS = lammps.calcula_phonons(calculador, p, atoms,
inicial = False)

lammps.verifica_frequencias_imaginarias()

for j,t in enumerate(temperaturas):

    print "-----"
    print "Temperatura: " + str(t)
    print "-----"

    energia_livre_gibbs = lammps.calcula_energia_livre_gibbs(atoms,
phonon_energias, phonon_DOS, temperatura=t)

    matriz[(i,j)] = energia_livre_gibbs

print "Volumes: "
print volumes

print "Energias: (MATRIZ)"
print matriz

volume_ajuste = []

for j,t in enumerate(temperaturas):

    print "-----"
    print "Temperatura: " + str(t)
    print "-----"

    energias = []

    for i,v in enumerate(volumes):
        energias.append(matriz[(i,j)])

    print "Volumes"
    print volumes
```

```
print "Energia FIT"
print energias

arquivos_texto.gera_arquivo_volume_vs_energia_gibbs
(definicoes.arquivo_texto_volume_energia, t, volumes, energias)

V0, E0, B = graficos_ajustes.ajuste_eos(t, volumes, energias,
tipo= 'murnaghan', inicial=False)

volume_ajuste.append(V0)

arquivos_texto.gera_arquivo_volume_vs_temperatura
(definicoes.arquivo_texto_volume_temperatura, temperaturas,
volume_ajuste)

[a0, a2, a3, a4] = graficos_ajustes.grafico_ajuste_volume_temperatura
(temperaturas, volume_ajuste)

graficos_ajustes.grafico_alpha_vs_temperatura(temperaturas, a0, a2, a3, a4)

alpha_300k = graficos_ajustes.calcula_alpha_em_determinada_temperatura
(300, a0, a2, a3, a4)

print "CET Volumetrico a 300K= " + str(alpha_300k) + " K-1"

print "SUCESSO"

diretorios.apaga_arquivos()
```