

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA CONDUTIVIDADE
TÉRMICA DE NANOFIOS DE Si**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Guilherme Aluizio Steffens Lorenset

Santa Maria, RS, Brasil

2014

PPGFísica/UFSM, RS

LORENSET, G. A. S.

Mestre

2014

ESTUDO COMPUTACIONAL DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE NANOFIOS DE Si

Guilherme Aluizio Steffens Lorensen

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física.**

Orientador: Prof. Leandro Barros da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2014

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Lorenset, Guilherme Aluizio Steffens
Estudo computacional da condutividade térmica de nanofios de Si / Guilherme Aluizio Steffens Lorenset.- 2014.
74 f. ; 30cm

Orientador: Leandro Barros da Silva
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, RS, 2014

1. Condutividade térmica 2. Nanofios 3. Dinâmica molecular I. Barros da Silva, Leandro II. Título.

©2014

Todos os direitos autorais reservados a Guilherme Aluizio Steffens Lorenset. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

End. Eletr.: guilhermelorenset@gmail.com

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE
NANOFIOS DE Si**

elaborada por
Guilherme Aluizio Steffens Lorensen

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Leandro Barros da Silva, Dr.
(Presidente/orientador)

Eleonir João Calegari, Dr. (UFSM)

Ernesto Osvaldo Wrasse, Dr. (UFU)

Santa Maria, 15 de maio de 2014.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Leandro Barros da Silva pela orientação e apoio nesta fase da minha vida;
- Aos professores do LEELMAT pelos ensinamentos em disciplinas, assim como, em seminários e conversas no laboratório;
- Aos professores do Departamento de Física da UFSM;
- Aos colegas e amigos do LEELMAT pelas discussões e conhecimentos trocados;
- Aos meus amigos que sempre me apoiaram;
- Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo financiamento do trabalho;
- Ao CPAD-UFSM (Centro de Processamento de Alto Desempenho) pelo suporte computacional;

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO COMPUTACIONAL DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE NANOFIOS DE Si

AUTOR: GUILHERME ALUIZIO STEFFENS LORENSET

ORIENTADOR: LEANDRO BARROS DA SILVA

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 15 de maio de 2014.

Neste trabalho é calculada a condutividade térmica κ de nanofios de Si através de simulações por dinâmica molecular, utilizando o método de Müller-Plathe. Mostramos que a 500 K, para o cristal de Si κ é igual a cerca de 121,557 W/mK, enquanto que para nanofios, com comprimento de 54,300 nm e seção reta quadrada de 4,717 nm², o valor é de $3,419 \pm 0,053$ W/mK, demonstrando uma redução de duas ordens de grandeza em relação ao cristal de Si. Variações de comprimento, diâmetro e temperatura são estudadas e os resultados seguem as características macroscópicas, havendo uma relação diretamente proporcional de κ com o comprimento e o diâmetro dos nanofios e inversamente proporcional a temperatura. Entretanto, um aumento de 45% de κ nos nanofios com direção de crescimento [110] em relação às direções [100] e [111] foi encontrado. O valor de κ para nanofios com comprimento de 54,300 nm e direção de crescimento [110] é cerca de $4,941 \pm 0,107$ W/mK, enquanto que para a direção [111] é cerca de $3,406 \pm 0,087$ W/mK. Um breve estudo da forma geométrica da seção reta dos nanofios é realizado, havendo uma redução de 20% calculada em nanofios com seção cilíndrica e romboédrica em comparação a nanofios de seção quadrada e mesmo diâmetro. Os valores encontrados para κ são de $2,663 \pm 0,043$ W/mK e $2,811 \pm 0,038$ W/mK para os nanofios cilíndricos e romboédricos, respectivamente.

Palavras-chave: Condutividade térmica. Nanofios. Dinâmica molecular.

ABSTRACT

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

COMPUTATIONAL STUDY OF THERMAL CONDUCTIVITY OF Si NANOWIRES

AUTOR: GUILHERME ALUIZIO STEFFENS LORENSET

ORIENTADOR: LEANDRO BARROS DA SILVA

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 15 de maio de 2014.

In this work the thermal conductivity κ of Si nanowires using molecular dynamics simulations is calculated using the Müller-Plathe method. We show that at 500 K, κ for crystalline Si is 121,557 W/mK, while for nanowires, with 54,300 nm of length and square section of 4,717 nm², value is $3,419 \pm 0,053$ W/mK, demonstrating a reduction of two orders of magnitude relative to crystal Si. Variations in length, diameter and temperature are studied and the results follow the macroscopic characteristics, where κ in nanowires is directly proportional to length and diameter and inversely proportional to temperature. However, an increase of 45% for κ in nanowires with growth direction [110] in relation to the directions [100] and [111] is found. The values of κ for nanowires with length 54,300 nm and the growth direction [110] is about $4,941 \pm 0,107$ W/mK, while in the direction [111] is about $3,406 \pm 0,087$ W/mK. A brief study of the geometric shape of the cross section of the nanowires is performed, with a reduction of 20% is calculated on nanowires with cylindrical and rhombic section nanowires compared to same diameter and square section. The values found for κ are $2,663 \pm 0,043$ W/mK and $2,811 \pm 0,038$ W/mK for cylindrical nanowires and rhombohedral, respectively.

Keywords: Thermal conductivity. Nanowires. Molecular dynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura de diamante e representação do parâmetro de rede. Adaptado de < http://www.phonon.t.u-tokyo.ac.jp/ >, acessado em: 08 abr. 2014.	12
Figura 1.2 – Representação pictórica do equipamento utilizado para estudar o fenômeno termoelétrico. Adaptado de (WRASSE, 2013).	14
Figura 1.3 – (a) e (b) Configuração utilizada por Lee et al. para seus cálculos e (c) resultados obtidos para a condutividade térmica em relação ao diâmetro/distância entre os nanoporos. Adaptado de (LEE et al., 2008).	16
Figura 1.4 – Resultados obtidos para a (a) condutividade térmica por Li et al. (2003) (pontos em preto) e Hochbaum et al. (2008) (pontos em vermelho) e (b) para a figura de mérito dos nanofios de Boukai et al. (2010). Adaptado de (HOCHBAUM et al., 2008) e (BOUKAI et al., 2010).	19
Figura 1.5 – Configurações dos nanofios rugosos de (a)-(b) Liu e Chen (2010) e de (c) Chen et al. (2011). Retirados respectivamente de (LIU; CHEN, 2010) e (CHEN et al., 2011).	20
Figura 2.1 – Representação esquemática das condições periódicas de contorno e convenção de célula mínima (tracejado). Adaptado de (FRENKEL; SMIT, 2002).	28
Figura 2.2 – Demonstração dos raios de <i>cutoff</i> e de Verlet, para uma partícula <i>i</i> . Adaptado de (FRENKEL; SMIT, 2002).	29
Figura 2.3 – Gráfico da função de pares de Stillinger-Weber. Adaptado de (STILLINGER; WEBER, 1985).	37
Figura 2.4 – Trajetória das partículas levando em consideração as colisões. Adaptado de (TIPLER, 1981).	41
Figura 2.5 – Esquema do gás confinando entre duas placas. A placa em vermelho representa a placa com maior temperatura, enquanto que a de menor temperatura é representada pela placa em azul. A placa em laranja representa a superfície de área A. Adaptado de (TIPLER, 1981).	42
Figura 2.6 – Condutividade térmica para nanofios de Si. Adaptado de (LIU et al., 2012).	45
Figura 2.7 – Curvas de dispersão para o caso de dois íons na célula primitiva. Adaptado de Wiki. Adaptado de < http://www.wikipedia.org/ >, acessado em: 08 abr. 2014.	46
Figura 2.8 – Ilustração das ondas dos dois ramos dos modos normais de vibração. Adaptado de < http://www13.fisica.ufmg.br/pssg/Semicondutores/ >, acessado em: 08 abr. 2014.	47
Figura 2.9 – Esquema dos processos do tipo a) normal e do tipo b) <i>umklapp</i> . Adaptado de < http://www.wikipedia.org/ >, acessado em: 08 abr. 2014.	48
Figura 2.10 – Perfil de temperatura utilizando o método direto. O termo <i>i</i> representa o número da região do nanofio em que a temperatura foi computada. Adaptado de (YANG; ZHANG; LI, 2010).	51

Figura 2.11 – Esquema simples do método de Müller-Plathe, onde v_H e v_L representam as velocidades de maior e menor módulo, respectivamente.	51
Figura 2.12 – Perfil da temperatura em relação ao comprimento total de um nanofio com secção reta de 4.71 nm^2 e 54.3 nm , para o método de Müller-Plathe.	52
Figura 3.1 – Resultados da condutividade térmica para o cristal de Si a 500 K, a partir de amostras com diferentes secções retas.	55
Figura 3.2 – Recíproco da condutividade térmica pelo comprimento da amostra para os resultados da figura 3.1.	55
Figura 3.3 – Resultados da condutividade térmica para o cristal de Si a 300, 500 e 1000 K.	57
Figura 3.4 – Recíproco dos resultados apresentados na figura 3.3.	57
Figura 3.5 – Resultados da condutividade térmica para nanofios de secção 4×4 para diferentes comprimentos L . A linha preta serve de guia para os olhos.	59
Figura 3.6 – Resultados de β para nanofio com secção quadrada de 4×4 uc. Gráfico plotado em escala logarítmica.	60
Figura 3.7 – Resultados de κ para nanofios a 500 K com diferentes diâmetros.	61
Figura 3.8 – Resultados para β de nanofios de diferentes diâmetros a 500 K. Gráfico em escala logarítmica.	61
Figura 3.9 – Resultados para κ de nanofios sob diferentes temperaturas. As linhas servem de guias para os olhos.	62
Figura 3.10 – Valores de β para nanofios em diferentes temperaturas. Gráfico em escala logarítmica.	63
Figura 3.11 – Comparação entre a condutividade térmica de um nanofio prístino (pontos pretos) com um nanofio com 8% de vacâncias pontuais (pontos vermelhos).	64
Figura 3.12 – Valores de β para os resultados da figura 3.11. Gráfico em escala logarítmica.	65
Figura 3.13 – Resultado da condutividade térmica em relação a percentagem de vacâncias pontuais na amostra.	65
Figura 3.14 – Secção reta dos nanofios com diferentes direções de crescimento sendo elas: (a) [100]; (b) [110] e; (c) [111].	66
Figura 3.15 – Condutividade térmica de nanofios de diferentes direções de crescimento. Linhas somente como guia para os olhos.	67
Figura 3.16 – Secção reta dos nanofios estudado de forma geométrica a) quadrada, b) circular e c) romboédrica.	68
Figura 3.17 – Condutividade térmica para nanofios com diferentes secções de área.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Parâmetros do Potencial de Stillinger-Weber para o Si.	36
Tabela 2.2 – Parâmetros do Potencial de Tersoff para o Si.	37
Tabela 3.1 – Configurações utilizadas para o estudo do <i>bulk</i> de Si a 500 K.	54
Tabela 3.2 – Configurações das amostras dos nanofios estudadas para a temperatura de 500 K.	60
Tabela 3.3 – Resultados de κ amostras com 8% de átomos retirados.	63
Tabela 3.4 – Resultados de κ para diferentes porcentagens.	64
Tabela 3.5 – Resultados de κ para o nanofio cilíndrico (esquerda) e para o romboédrico(direita).	68

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT	5
1 INTRODUÇÃO	11
1.1 O silício	12
1.2 Nanofios	17
1.2.1 Nanofios de Si	18
1.3 Objetivos	20
2 METODOLOGIA E FUNDAMENTOS FÍSICOS DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA	22
2.1 Dinâmica Molecular	22
2.1.1 Dinâmica Hamiltoniana	22
2.1.2 Espaço de fases e determinação das propriedades	24
2.1.3 Distribuição das velocidades	25
2.1.4 Condições periódicas de contorno	27
2.1.4.1 Método da convenção de mínima imagem	28
2.1.4.2 Método da lista de vizinhos	29
2.1.4.3 Método da Soma de Ewald	29
2.1.5 Ensembles	30
2.1.5.1 NPT	31
2.1.5.2 NVT	31
2.1.5.3 NVE ou Micro canônico	31
2.1.6 Termostatos e Barostatos	32
2.2 Potenciais	33
2.2.1 Interações intramoleculares	34
2.2.2 Interações intermoleculares	35
2.2.2.1 Lennard-Jones	35
2.2.2.2 Potencial de Stillinger-Weber	36
2.2.2.3 Potencial de Tersoff	37
2.3 Soluções das equações de movimento	38
2.3.1 Integrador Verlet	38
2.3.2 Integrador Verlet velocidade	39
2.4 Equivalente da teoria cinética para o cálculo da condutividade térmica	40
2.4.1 Condutividade térmica anômala	44
2.5 Modos vibracionais e fônons	45
2.6 O Código LAMMPS	49
2.7 Cálculo da condutividade térmica	49
2.7.1 Método de Green-Kubo	50
2.7.2 Método direto	50
2.7.3 Método de Müller-Plathe	51
2.8 Parâmetros de simulação	52
3 RESULTADOS	54
3.1 Condutividade térmica para o cristal de Si	54
3.1.1 Cristal de Si em diferentes temperaturas	56
3.2 Nanofios de Si	58
3.2.1 Variação da condutividade térmica com o comprimento do nanofio	58

3.2.2	Varição da condutividade térmica com a seção reta do nanofio	59
3.2.3	Condutividade térmica de nanofios sob diferentes temperaturas.....	61
3.2.4	Condutividade térmica em nanofios com vacâncias pontuais	63
3.2.5	Condutividade térmica de nanofios com diferentes direções de crescimento	66
3.2.6	Condutividade térmica de nanofios com diferentes perfis de seção transversal	67
4	CONCLUSÃO.....	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

Há mais de quarenta anos, o silício tem sido o principal material da microeletrônica e a tecnologia atual baseada no Si é superior se comparada a de outros semicondutores (CHANG; TSYBESKOV, 2010). Sua condutividade térmica bem definida é extremamente importante para a microeletrônica devido ao controle de calor e confiabilidade dos circuitos.

Visando acompanhar a Lei de Moore, a indústria eletrônica desenvolveu novos materiais baseados em nanoestruturas para substituição do cristal de Si. Em geral, os materiais nanoestruturados apresentam propriedades diferentes das observadas na fase cristalina, demonstrando potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos, óticos, químicos, biológicos, entre outros. Por apresentarem confinamento quântico em uma ou mais direções, estes materiais tem atraído a comunidade acadêmica (WRASSE, 2013). O conhecimento detalhado dos processos térmicos destes materiais nanoestruturados é absolutamente necessário (CHANG; TSYBESKOV, 2010) para melhor eficiência nas aplicações desejadas.

Dessa forma, o estudo da condutividade térmica apresenta grande interesse no âmbito das aplicações tecnológicas. Materiais com uma alta condutividade térmica, como é o caso do cristal de Si, têm sido amplamente estudados devido as suas potenciais aplicações na eletrônica, enquanto que materiais com baixo coeficiente térmico são focos de pesquisas relacionados a materiais termoelétricos.

Os nanofios, exemplo de materiais nanoestruturados, apresentam confinamento em duas direções e são considerados unidimensionais por possuírem comprimento da ordem de micrômetros (μm) e diâmetros da ordem de nanômetros (nm). Estes apresentam o mesmo arranjo cristalográfico que o cristal, com uma razão área de superfície/volume muito maior. Devido ao fácil controle de suas propriedades elétricas e por serem invariavelmente semicondutores, devido a sua superfície passivada, nanofios são extremamente atrativos em comparação a outras nanoestruturas como a base da próxima geração de dispositivos eletrônicos (RURALI, 2010).

Por apresentarem a interface ideal com os dispositivos atuais, nanofios de Si parecem ser uma escolha atraente para a substituição do cristal de Si na nanoeletrônica.

Neste trabalho utilizou-se de simulações por dinâmica molecular para analisar a condutividade térmica de nanofios de Si. Os estudos foram realizados para verificar o comportamento da condutividade térmica em relação ao comprimento dos nanofios e seus diâmetros, assim como, em relação a diferentes temperaturas. A seguir, são apresentados alguns estudos encontrados na literatura referentes a condutividade

térmica do cristal de Si e de nanofios de Si. No capítulo dois são apresentados alguns aspectos da metodologia utilizada neste trabalho. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo três.

1.1 O silício

O silício, Si, não-metal com massa atômica 28,085 u.m.a. (unidade de massa atômica) e de número atômico 14, é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, não sendo encontrado em estado nativo, somente na composição de alguns materiais como quartzo, granito, argila, entre outros. Apresenta como estrutura cristalina mais estável a rede de diamante com parâmetro de rede igual a 0,357 nm, figura 1.1, e encontra-se em estado sólido a temperatura ambiente (300 K), possuindo ponto de fusão em 1683 K (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

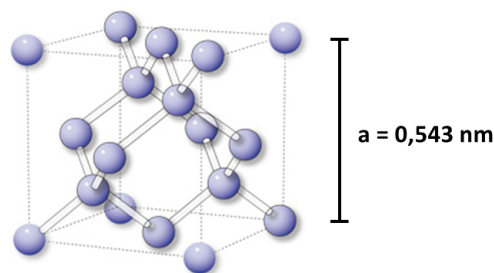


Figura 1.1: Estrutura de diamante e representação do parâmetro de rede. Adaptado de <<http://www.phonon.t.u-tokyo.ac.jp/>>, acessado em: 08 abr. 2014.

Na década de 40, fez-se necessário a redução do tamanho dos computadores e que estes pudessem trabalhar em frequências mais altas. As válvulas, que eram componentes dos eletrônicos da época, não eram capazes de acompanhar essas mudanças. Com o foco de aperfeiçoamento e redução do tamanho das válvulas, em 1956 John Bardeen (1908-1991), Walter Houser Brattain (1902-1987) e William Bradford Shockley (1910-1989) inventam o transistor, um dispositivo sem partes móveis que se tornaria um dos principais componentes da eletrônica atual pela sua capacidade de amplificação e controle de passagem dos sinais.

Em meados de 1958, Robert Noyce (1927-1990), da *Fairchild Semiconductor*, inventa o circuito integrado de Si. O circuito integrado consiste em um circuito eletrônico miniaturizado produzido na superfície de um substrato fino de material semicondutor e composto principalmente por: capacitores, resistores e transistores.

Por apresentar fácil extração, baixo custo na construção de dispositivos (CIRIACO, jul. 2013) e ser um semicondutor, o Si é atualmente o principal elemento

presente nos dispositivos eletrônicos. Além disso, devido a suas propriedades é largamente utilizado em células solares fotovoltaicas.

Gordon Moore, diretor de pesquisa e desenvolvimento da *Fairchild Semiconductors* e atualmente cofundador da Intel, em 1965 publica um artigo na revista *Electronics* predizendo que o aumento da quantidade de componentes em circuitos integrados duplicaria entre 18 e 24 meses. Esta ficou conhecida posteriormente como Lei de Moore. Por quase quatro décadas a Lei de Moore tem descrito o aumento na força computacional (RURALI, 2010) e, atualmente, se mantém em pé por três pilares: a) aumento do tamanho dos circuitos integrados; b) redução do tamanho dos transistores e; c) redução do número de aparelhos requeridos para realizar uma certa função. As empresas visando acompanhar a Lei de Moore e a concorrência, já trabalham com componentes em escala nanométrica, como processadores de 160 mm² com aproximadamente 1.4 bilhões de transistores de 22 nm (BOHR, 2014).

Com quantidade de componentes tão elevadas e sem uma refrigeração adequada, os aparelhos eletrônicos tendem a aquecer tanto que a dissipação de calor pelos componentes ocorre até mesmo após o desligamento do aparelho, sendo este, o mais eminente e perigoso limitador da Lei de Moore. Alternativas para solucionar este problema seriam interromper o fluxo de calor entre os componentes, criação de microchips em três dimensões, desenvolver conexões ótica ou arquitetar aparelhos termoelétricos.

Os aparelhos termoelétricos são capazes de realizar a conversão entre as energias térmicas e elétricas, podendo ser usado na geração de energia elétrica ou aplicações de resfriamento (LIU; HUANG, 2010). O efeito termoelétrico foi descoberto pelo físico Thomas J. Seebeck (1770-1831) em 1821, quando observou que ao estabelecer um gradiente de temperatura entre a junção de dois materiais diferentes surgia uma diferença de potencial elétrico. Este fenômeno ficou conhecido como efeito Seebeck (WRASSE, 2013) e a constante de proporcionalidade entre o gradiente de temperatura e a diferença de potencial, representada pela letra S , denomina-se constante de Seebeck.

O efeito Seebeck deve-se ao fato de que ao se aquecer uma das junções, o número de elétrons com energia maior que a energia de Fermi aumenta nessa extremidade, pois o aumento da temperatura resulta em um aumento da energia dos elétrons. Desse modo, o número de portadores de carga na extremidade quente é maior que na extremidade fria, surgindo uma diferença de potencial.

Anos mais tarde, o físico francês Jean C. A. Peltier (1785-1845) descobriu o efeito contrário ao efeito Seebeck, ou seja, há produção de um gradiente de temperatura em duas junções de dois materiais diferentes quando submetidos a uma tensão elétrica em um circuito fechado. Uma representação do equipamento utilizado para observar o efeito termoelétrico pode ser conferida na figura 1.2.

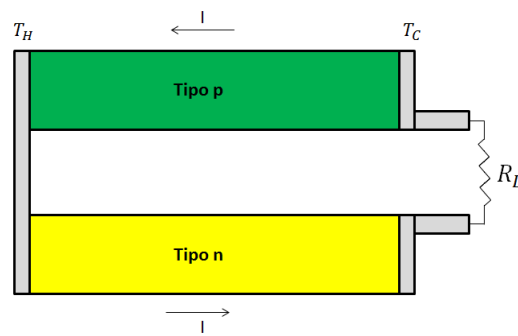


Figura 1.2: Representação pictórica do equipamento utilizado para estudar o fenômeno termoelétrico. Adaptado de (WRASSE, 2013).

Dispositivos termoelétricos, além de trabalhar com energia limpa, são em geral leves e não produzem ruído, vantagens significativas em comparação aos similares de outras fontes de energia. Em larga escala, os materiais termoelétricos têm o empecilho de baixa eficiência, eficiência esta medida pela figura de mérito ZT , grandeza adimensional descrita como:

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T, \quad (1.1)$$

onde σ é a condutividade elétrica, S o coeficiente de Seebeck, κ a condutividade térmica total e T a temperatura de operação do dispositivo termoelétrico (WRASSE, 2013). Um valor alto de ZT equivalerá a uma eficiência alta, assim, um material para ser um bom termoelétrico deverá ser um bom condutor elétrico e um mal condutor térmico.

O cristal de Si, utilizado na indústria eletrônica, em temperatura ambiente apresenta um valor de condutividade térmica κ de aproximadamente 150 W/mK, tornando-o um bom condutor térmico e dessa forma um material de baixa eficiência termoelétrica com $ZT \sim 0,01$ (LEE et al., 2008).

Inúmeras pesquisas foram realizadas visando o estudo da condutividade térmica dos cristais de Si, desde métodos de prever seu valor a modos de como variar este coeficiente. Schelling et al. (2002) estudaram a condutividade térmica κ utilizando simulações por dinâmica molecular. Realizaram comparações entre os resultados usando o método de Green-Kubo (GK) para uma amostra $8 \times 8 \times 8$ células unitárias (uc, do inglês *unit cell*) a 1000 K e o método direto para temperaturas de 500 K e 1000 K. Os resultados obtidos para as amostras de 1000 K foram de 62 ± 18 e 65 ± 18 W/mK respectivamente para o método direto e de Green-Kubo. As amostras apresentavam crescimento na direção [100]. O valor experimental extrapolado para esta temperatura é de aproximadamente 50 W/mK (SCHELLING et al., 2002).

Além do cálculo da condutividade térmica, Schelling et al. apresentaram o procedimento de extrapolação linear para o uso do método direto, ou seja, para métodos

de dinâmica molecular de não equilíbrio (NEMD, do inglês *non-equilibrium molecular dynamics*). O procedimento consiste em extrapolar os resultados da condutividade térmica para amostras de comprimento infinito. Sellan et al. (2010), utilizando os mesmos métodos que Schelling et al., predizeram os valores de κ a 500 K e 1000 K de amostras com tamanho de caixa de simulação de 4^3 a 8^3 uc com o método de Green-Kubo e amostras de 40 a 80 nm com o método direto. Para 500 K, Sellan et al. encontraram um valor de κ de 231 ± 57 W/mK com o método GK e 93 ± 18 W/mK com o método direto utilizando o procedimento de extrapolação linear de Schelling et al.. Valores de 60 ± 12 e 40 ± 8 W/mK foram encontrados para a temperatura de 1000 K com os métodos de GK e método direto, respectivamente.

Um valor de $196,8 \pm 33,3$ W/mK para uma amostra a 300 K fora calculado utilizando o método de dinâmica molecular de equilíbrio (EMD, do inglês *equilibrium molecular dynamics*) de Green-Kubo por He et al. (2012). Com o método de Müller-Plathe, que é um método NEMD, o valor extrapolado por He et al., seguindo o procedimento de Schelling et al., de κ a 1000 K é $58,5 \pm 3,1$ W/mK, sendo um valor de κ igual a $48,9 \pm 8,6$ W/mK encontrado ao ser utilizado o método de GK. Para 300 K, He et al. encontraram um valor extrapolado igual a $295,8 \pm 20,1$ W/mK. He et al. destacam uma argumentação realizada por Sellan et al. para explicar a diferença encontrada entre os dois métodos para esta temperatura, na qual o procedimento de extrapolação linear usado nos métodos NEMD é preciso somente quando o tamanho mínimo da amostra é comparável ao maior livre caminho médio dos fônons que dominam o transporte térmico.

Nos anos 1990, enquanto várias pesquisas com Si poroso eram realizadas focadas em suas aplicações optoeletrônicas, devido às suas propriedades fotoluminescentes, muitos experimentos revelaram um valor extremamente baixo de κ nessas estruturas (LEE et al., 2008). Lee et al. (2007) mostraram através de simulações por dinâmica molecular a redução de até duas ordens de grandeza da condutividade térmica κ do Si com poros de tamanhos nanométricos (nanoporos) a temperatura ambiente em relação ao Si pristino (sem defeitos). Os nanoporos cilíndricos foram arranjados de forma periódica ao longo da direção [001] e passivados com hidrogênio. Para examinar a dependência da condutividade com o diâmetro dos nanoporos e com o espaçamento entre os nanoporos separadamente, Lee et al. fixaram uma das distâncias em 1 nm enquanto variavam a outra. Os resultados, como esperado, apresentaram relação linear da condutividade térmica com o espaçamento entre os nanoporos, para nanoporos com diâmetro fixo, e inversamente proporcional com o diâmetro dos nanoporos, ao manter o espaçamento de 1 nm. As figuras 1.3a e 1.3b apresentam as configurações dos sistemas utilizados por Lee et al., enquanto que na figura 1.3c é possível verificar seus resultados. Utilizando a mesma simulação, Lee et al. calcularam a condutividade κ do *bulk* puro de Si, encontrando um valor de

273 ± 18 W/mK.

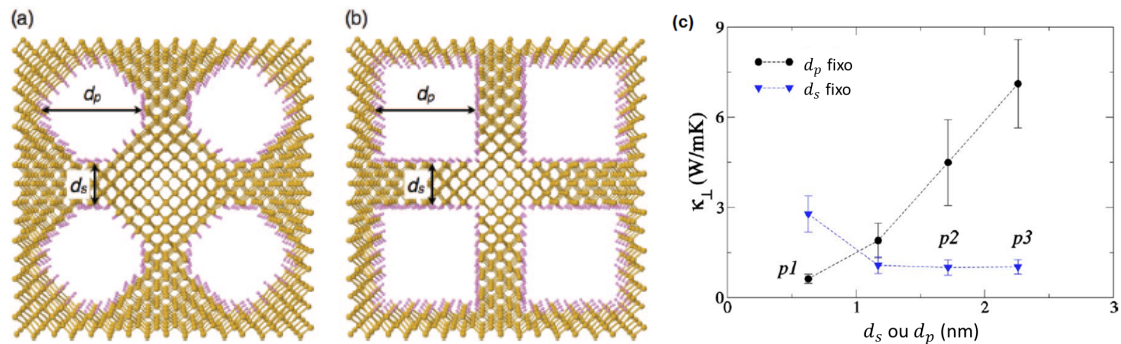


Figura 1.3: (a) e (b) Configuração utilizada por Lee et al. para seus cálculos e (c) resultados obtidos para a condutividade térmica em relação ao diâmetro/distância entre os nanoporos. Adaptado de (LEE et al., 2008).

A partir dos baixos valores encontrados da condutividade térmica, em outra publicação, Lee et al. (2008) estudaram a eficiência do Si nanoporoso a temperatura ambiente como material termoelétrico. Utilizando cálculos de primeiros princípios apresentaram um ZT máximo de 0,4 para uma concentração de transportadores de $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para uma amostra com diâmetro dos nanoporos igual a 0,63 nm e espaçamento entre eles de 1 nm. Com relação ao estudo de nanoporos em amostras de Si, Liu e Huang (2010) apresentaram resultados da variação da condutividade em relação a porosidade de nanoporos de geometrias diferentes. Os resultados de Liu e Huang demonstraram uma redução maior na condutividade térmica da amostra para nanoporos com geometria triangular. Fang e Pilon (2011) utilizando simulações por dinâmica molecular apresentaram seus resultados de κ extrapolados para o Si nanoporoso utilizando o procedimento de extrapolação linear de Schelling et al. (2002) somente para os resultados de amostras com comprimento comparável ao maior livre caminho médio dos fônons como indicado por Sellan et al. (2010).

Com a diminuição do tamanho dos componentes dos dispositivos eletrônicos e a baixa eficiência termoelétrica do Si, materiais nanoestruturados estão sendo estudados para o uso na indústria eletrônica. Os materiais nanoestruturados podem ser definidos como materiais embutidos por estruturas internas nanométricas (nanocompostos e materiais nanoporosos), materiais engenhados com forma ou geometria peculiar em nanoescala (nanofio, filme, super-redes) ou combinações de ambos (super-redes de pontos quânticos) (LIU; HUANG, 2010). O entendimento dos processos térmicos nestas estruturas torna-se necessário para uma melhor aplicação industrial.

1.2 Nanofios

Por apresentar duas dimensões de até algumas dezenas de nanômetros e uma dimensão de até centenas de nanômetros, os nanofios são definidos como estruturas unidimensionais. Possuem propriedades elétricas, eletrônicas, termoelétricas, ópticas, magnéticas e químicas únicas que são diferentes de seus *bulk* homólogos pais (SARKAR et al., 2007) e suas aplicações variam conforme suas propriedades.

Segundo Sarkar et al. (2007), nanofios com propriedades magnéticas possuem potencial para utilização em meios de armazenamento de informações, sendo que, estudos demonstram que nanofios de Ni e de Co fabricados nos poros de alumina anódica são os mais promissores para este propósito. As propriedades de alguns nanofios magnéticos podem ser ajustáveis pela mudança de seus diâmetros que resultará em uma variação da coercividade, magnetização, remanso e quadratura das curvas de histerese.

Devido a sua maior razão superfície por volume, alta relação de aspecto, grande curvatura das extremidades e grande número de átomos de superfície, nanofios exibem propriedades químicas interessantes, que ao serem somadas as propriedades elétricas e eletrônicas, podem ser utilizados na confecção de sensores químicos e biológicos. Estes sensores podem exibir uma sensibilidade aprimorada e resposta rápida em comparação aos sensores convencionais, sendo muito úteis na área médica. Sensores de pH e de gás hidrogênio baseados em nanofios foram reportados no ano de 2001 (SARKAR et al., 2007). Em virtude das propriedades ópticas, células solares de alta eficiência foram construídas de nanofios de CdSe e junções de nanofios *n-p* podem ser utilizados como diodos emissores de luz, enquanto que as junções *p-n* têm sido utilizadas para aplicações com laser.

A singular estrutura de banda eletrônica e a dependência da densidade de estado eletrônico com a variação do diâmetro fazem dos nanofios materiais promissores para várias aplicações termoelétricas (SARKAR et al., 2007). A estrutura cristalina do material também é um fator importante que influencia o efeito do tamanho quântico dos nanofios. Sarkar et al. comentam que investigações mostraram que a função de onda eletrônica torna-se mais localizada com a redução do diâmetro dos nanofios, sendo este considerado como o fator principal para os nanofios apresentarem uma eficiência termoelétrica significativa.

1.2.1 Nanofios de Si

Sendo a tecnologia atual baseada no Si, os nanofios de Si são a melhor escolha para a utilização na indústria eletrônica, uma vez que fornecem uma interface ideal com os dispositivos baseados no Si. Pesquisas demonstram que nanofios de Si podem apresentar uma condutividade térmica κ de até três ordens de grandeza menor que o *bulk* de Si, variação esta dependente do diâmetro dos nanofios estudados.

Além das aplicações em dispositivos eletrônicos, os nanofios de Si apresentam potencial aplicações para diversas áreas de pesquisa. Nanofios de Si podem ser empregados como moldes para preparação de nanofios de ouro (Ag) e de níquel (Ni), assim como, nanotubos de sílica; em ânodo de baterias de lítio (Li), prevendo um aumento na capacidade de armazenamento de Li (SHAO et al., 2010).

Ma et al. (2003) reportaram a sintetização de nanofios ultrafinos com diâmetros de 1,3 nm a 7 nm. Eles foram preparados por um crescimento de oxido assistido no qual pó de SiO são aquecidos a 1200 °C em um tubo de alumina sob um fluxo de gás de 4% de H₂ misturado com Ar em 100 cm³ padrão por minuto e 200 Torr. Além disso, fora apresentado que os nanofios sintetizados exibem decréscimo do gap de energia com o aumento do diâmetro dos nanofios, demonstrando o efeito do confinamento quântico nos nanofios de Si. Ma et al. sugerem o uso dos nanofios em diodos emissores de radiação ultravioleta e lasers.

Nanofios de Si são geralmente sintetizados pelo método de crescimento CVD, do inglês *chemical vapor deposition*, pelo mecanismo de catálise do metal vapor-líquido-sólido (VLS). Neste método um gás volátil, como de silano (SiH₄) ou silício tetracloreto (SiCl₄) serve como fonte de Si. Um metal capaz de formar uma fase eutética de baixa temperatura com o Si é usada como catalisador para o crescimento do nanofio. Uma pequena partícula catalisadora é depositada em um substrato em uma câmara de crescimento, na qual se introduz o gás contendo o elemento fonte do nanofio. Quando o Si contido no vapor passa pelo metal catalisador aquecido a uma temperatura mais alta que a temperatura eutética do sistema metal-Si, o vapor se decompõe sobre a superfície do catalisador, e o Si difunde dentro do metal, formando um líquido metal/Si.

Li et al. (2003) sintetizaram nanofios de Si utilizando VLS com partículas de Au e mediram a condutividade térmica destes fios. Parte de seus resultados são apresentados na figura 1.4a (pontos pretos) variando a temperatura de 20 – 320 K. A forte variação de κ é atribuída ao espalhamento fônons-borda e á possível modificação do espectro dos fônons. Um aumento do espalhamento fônons-borda contribui para a diminuição de κ .

Hochbaum et al. (2008) e Boukai et al. (2010) reportaram que nanofios rugosos de 20 – 300 nm de diâmetro possuem valores para o coeficiente Seebeck e re-

sistividade elétrica similares aos do *bulk* de Si dopado. Todavia, segundo Hochbaum et al., aqueles com diâmetros de aproximadamente 50 nm exibem uma redução de cem vezes na condutividade térmica, atingindo uma figura de mérito termoelétrico $ZT = 0,6$ em temperatura ambiente. Boukai et al. apresentaram $ZT \sim 1$ para nanofios com 20 nm de diâmetro a 200 K, conforme pode ser visto na figura 1.4b. A condutividade térmica dos nanofios sintetizados por Hochbaum et al. (pontos vermelhos) em comparação aos de Li et al. (2003) são apresentados na figura 1.4a.

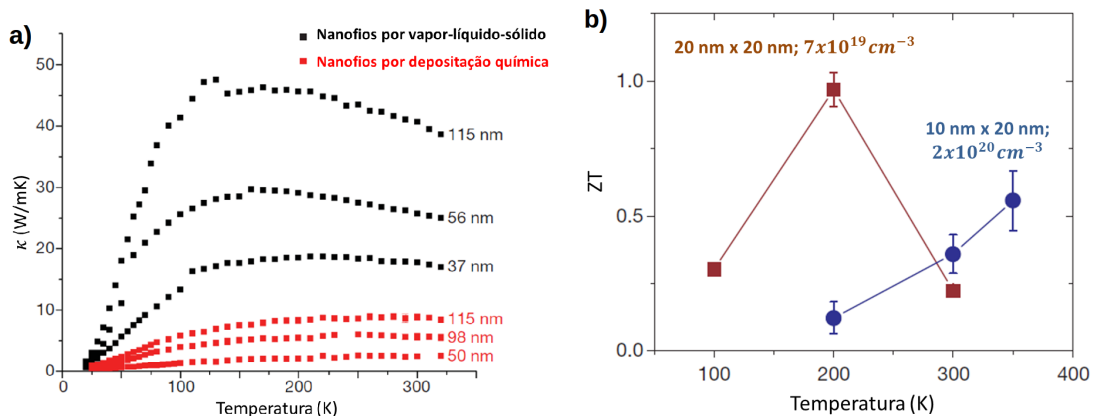


Figura 1.4: Resultados obtidos para a (a) condutividade térmica por Li et al. (2003) (pontos em preto) e Hochbaum et al. (2008) (pontos em vermelho) e (b) para a figura de mérito dos nanofios de Boukai et al. (2010). Adaptado de (HOCHBAUM et al., 2008) e (BOUKAI et al., 2010).

Estudos teóricos foram realizados para computar a condutividade térmica. Bera (2012) obteve os mesmos resultados que Li et al. (2003) realizando simulações de Monte Carlo. Através de dinâmica molecular e com o método de Green-Kubo, Volz e Chen (1999) utilizando nanofios com seção reta variando de 2,58 a 28,62 nm² e diferentes comprimentos demonstraram que para comprimentos superiores a 8,56 nm o valor da condutividade térmica é independente do comprimento do nanofio. Os valores encontrados são de uma a duas ordens de magnitude menor em comparação ao *bulk* de Si. Os fios de menores diâmetros apresentaram picos em torno de 350 – 400 K e o fio de maior seção reta em torno de 200 – 250 K, pela equação de transporte de Boltzmann.

Fazendo uso de cálculos de primeiros princípios, Markussen et al. (2008) demonstraram a anisotropia da condutividade térmica em nanofios de Si com diâmetros de 1 a 5 nm. Eles concluíram que a condutividade térmica de nanofios orientados ao longo da direção [110] é 50 – 75% maior que a dos orientados nas direções [100] e [111].

Além disso, simulações por dinâmica molecular foram utilizadas para estudar o comportamento da condutividade térmica κ para nanofios com superfície rugosa, que é o caso das pesquisas feitas por Liu e Chen (2010) e Chen et al. (2011). Liu e Chen demonstraram uma redução na condutividade térmica de seus nanofios

com padrão de rugosidade da superfície (Figuras 1.5a e 1.5b) em relação ao nanofio pristino. Chen et al. serrilharam a superfície das suas amostras de nanofios com triângulos de duas e quatro células unitárias. A figura 1.5c apresenta uma amostra com triângulos de duas células unitárias. Resultados de Chen et al. apresentaram uma redução maior para os triângulos com 4 uc em relação aos de 2 uc e à amostra completa. As amostras com cortes perpendiculares a direção de crescimento do fio exibiram redução maior em comparação às amostras com ranhuras na direção paralela e em ambas direções.

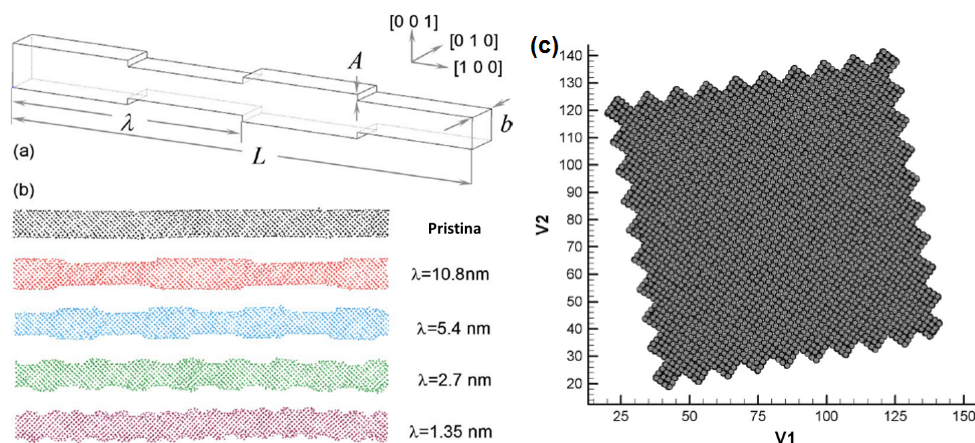


Figura 1.5: Configurações dos nanofios rugosos de (a)-(b) Liu e Chen (2010) e de (c) Chen et al. (2011). Retirados respectivamente de (LIU; CHEN, 2010) e (CHEN et al., 2011).

1.3 Objetivos

Com o crescente interesse nos dispositivos eletrônicos e termoelétricos em escala nanométrica, a compreensão do comportamento da condutividade térmica devido aos modos vibracionais da rede de nanofios se torna muito importante. Com isto em vista, este trabalho tem como objetivo principal a determinação da condutividade térmica de nanofios de Si, material de grande interesse na substituição do cristal de Si na nanoeletrônica, utilizando simulações por dinâmica molecular e o método desenvolvido por Müller-Plathe (1997). Os nanofios estudados neste trabalho são considerados ultrafinos por apresentarem diâmetros menores que 5 nm. Além da variação do diâmetro dos nanofios, diferentes temperaturas foram impostas a nanofios com diâmetros cerca de 4 células unitárias.

Como objetivos secundários são estudados a condutividade térmica de nanofios com diferentes direções de crescimento. Além disso, diferentes formas geométricas são estudadas para nanofios de diâmetros aproximados. Estes estudos não

são encontrados na literatura para as estruturas estudadas e para simulações por dinâmica molecular. Baseado em algumas pesquisas encontradas na literatura para o cristal de Si, foram feitas simulações com nanofios apresentando vacâncias pontuais em sua estrutura, defeitos estes que podem ocorrer naturalmente em nanofios reais.

2 METODOLOGIA E FUNDAMENTOS FÍSICOS DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos sobre simulação por Dinâmica Molecular, assim como, alguns algoritmos para o cálculo da condutividade térmica através deste tipo de simulação. Posteriormente serão apresentados alguns fundamentos para a compreensão da condutividade térmica, principalmente, em não-metals.

2.1 Dinâmica Molecular

Simulação por dinâmica molecular consiste em resolver as equações de Newton do movimento. Considera-se como primeiro objetivo das simulações por dinâmica molecular (DM) gerar as trajetórias das partículas do sistema ao longo do intervalo de tempo da simulação. Para uma maior compreensão da dinâmica molecular é necessário compreender a origem das equações de movimento e suas soluções. A dinâmica molecular tem como base a mecânica clássica, principalmente para descrever o comportamento do sistema, e a mecânica estatística, para o cálculo de propriedades e algumas interações.

2.1.1 Dinâmica Hamiltoniana

Enquanto forças moleculares e posições variam com o tempo, a forma funcional da Segunda Lei de Newton ($\mathbf{F}_i = m\ddot{\mathbf{r}}_i$) é independente do tempo, ou seja, não varia com o passar do tempo. Consequentemente, é esperado que exista uma função que seja constante para as posições e velocidades. Esta função é chamada de Hamiltoniana \mathcal{H} :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \text{constante}. \quad (2.1)$$

Para um sistema isolado, considera-se a energia total como o Hamiltoniano, então, para N partículas tem-se:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) = E. \quad (2.2)$$

com $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ a energia potencial. Para obter as equações de movimento, inicialmente calcula-se a derivada total do tempo da Hamiltoniana geral 2.1:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}. \quad (2.3)$$

Se \mathcal{H} não for explicitamente dependente do tempo, o último termo da direita é nulo:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i = 0. \quad (2.4)$$

Agora, fazendo a derivada total da equação 2.2:

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i = 0, \quad (2.5)$$

e comparando as equações 2.4 e 2.5, obtém-se:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} = \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.7)$$

Substituindo a equação 2.6 em 2.4 tem-se:

$$\begin{aligned} \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i &= 0, \\ \sum_i \left(\dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \dot{\mathbf{r}}_i &= 0. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Desde que as velocidades sejam todas independentes uma das outras, a expressão acima pode ser satisfeita somente se, para cada molécula i :

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\dot{\mathbf{p}}_i. \quad (2.9)$$

As equações 2.6 e 2.9 são denominadas de equações de movimento de Hamilton. Usando a derivada do tempo do momento na equação 2.9, tem-se:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -m\ddot{\mathbf{r}}_i, \quad (2.10)$$

que comparando com a equação da Segunda Lei de Newton, obtém-se:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.11)$$

Tal desenvolvimento demonstra a diferença entre a dinâmica newtoniana e a dinâmica hamiltoniana. Na visão newtoniana o movimento ocorre devido a uma força aplicada, enquanto que na visão hamiltoniana as forças não aparecem explicitamente, entretanto, o movimento ocorre de modo a preservar a função hamiltoniana.

Nos casos em que o sistema não for isolado e interagir com o meio, a Hamiltoniana \mathcal{H} conterà termos adicionais para descrever essas interações. Nesses casos \mathcal{H} não será mais a energia E do sistema, pois \mathcal{H} se conservará, enquanto E não. Não haverá conservação de \mathcal{H} quando esta for dependente explicitamente do tempo.

2.1.2 Espaço de fases e determinação das propriedades

O espaço de $6N$ dimensões no qual são plotados as posições e os momentos das N partículas é chamado de *espaço de fase*. O espaço de fase é composto de duas partes, de $3N$ dimensões cada: o *espaço configuracional*, no qual os eixos de coordenadas são as componentes dos vetores posições; e o *espaço dos momentos*, em que os eixos de coordenadas são formados pelas componentes dos vetores momentos.

Para dado instante, as posições e momentos do sistema inteiro de N partículas serão representados por um ponto no espaço, mas como as posições e momentos variam com o tempo, o ponto se moverá descrevendo uma trajetória no espaço de fase. Dessa forma, pode-se pensar que o primeiro objetivo das simulações por DM seja computar a trajetória do espaço de fase.

A partir da trajetória do espaço de fase é possível determinar o valor médio de uma propriedade. Considerando a propriedade A em termos de uma função $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ que depende da posição do ponto de fase no espaço de fase $\{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\}$. Uma medida de A , chamado de A_m , não é obtida de um experimento realizado em um instante de tempo, mas a partir de um experimento que ocorre ao longo de um intervalo de tempo finito. Durante esse intervalo de tempo finito, o ponto de fase move-se ao longo de uma trajetória no espaço de fase. O valor medido A_m é a média no intervalo de tempo t da função de fase $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$:

$$A_m = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau, \quad (2.12)$$

Para sistemas em equilíbrio termodinâmico esta média deve ser independente do t_0 . Contudo, no equilíbrio, assume-se que A_m se aproxima do valor médio $\langle A \rangle$,

que é o valor medido para um tempo infinito. Este valor médio é dado por:

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau. \quad (2.13)$$

Algumas propriedades não podem ser definidas como médias temporais de uma função da trajetória do espaço de fase, mas em relação ao volume do espaço de fase (função de partição do ensemble microcanônico por exemplo).

2.1.3 Distribuição das velocidades

No equilíbrio, as partículas do sistema serão distribuídas entre os possíveis valores de posição e momento, podendo essa distribuição ser representada pelo número médio de partículas com o vetor posição entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ e vetor momento de \mathbf{p} a $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, dado por $N(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p}$.

Se for especificado o momento como um valor entre \mathbf{p} e $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ e a distribuição for integrada sobre todas possíveis posições, então, tem-se o número médio de partículas com momento entre \mathbf{p} e $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ independente das suas posições, ou seja, tem-se $N(\mathbf{p})d\mathbf{p}$. Semelhante pode ser feito para se ter o número médio de partículas com posição entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ independente dos momentos, $N(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Se a integração ocorrer sobre todas as posições e momentos acessíveis, então se obtém o número de partículas do sistema:

$$\int N(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p} = N. \quad (2.14)$$

Caso as posições iniciais já tenham sido determinadas, então será necessário especificar as velocidades iniciais de todas as partículas do sistema para que as equações do movimento possam ser resolvidas. Como geralmente a energia total do sistema é separável, ou seja, a energia cinética é independente das posições, $K(\mathbf{p}^N)$, e a energia potencial é independente dos momentos, $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$, então a distribuição de velocidades no equilíbrio pode ser uma distribuição de Maxwell-Boltzmann:

$$N(\mathbf{p}) = \int N(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r} = \frac{N}{C} \exp\left(\frac{-p^2}{2mk_B T}\right), \quad (2.15)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e C uma constante de normalização. Substituindo o momento \mathbf{p} por $m\dot{\mathbf{r}}$, a fração de partículas com velocidade entre $\dot{\mathbf{r}}$ e $\dot{\mathbf{r}} + d\dot{\mathbf{r}}$ será:

$$f(\dot{\mathbf{r}})d\dot{\mathbf{r}} = \frac{N(\dot{\mathbf{r}})d\dot{\mathbf{r}}}{N} = \frac{1}{C} \exp\left(-\frac{m\dot{\mathbf{r}}^2}{2k_B T}\right) d\dot{\mathbf{r}}. \quad (2.16)$$

Como as componentes da velocidade são mutuamente independentes e obedecem $\dot{\mathbf{r}}^2 = \dot{r}_x^2 + \dot{r}_y^2 + \dot{r}_z^2$, elas também são separáveis, assim, para uma componente:

$$f(\dot{r}_x)d\dot{r}_x = \frac{N(\dot{r}_x)d\dot{r}_x}{N} = \frac{1}{C_x} \exp\left(-\frac{m\dot{r}_x^2}{2k_B T}\right) d\dot{r}_x. \quad (2.17)$$

De acordo com 2.14, a fração $f(\dot{r}_x)d\dot{r}_x$ deve ser normalizada ao ser integrada sobre todo espaço das velocidades possíveis, então:

$$C_x = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m\dot{r}_x^2}{2k_B T}\right) d\dot{r}_x = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}, \quad (2.18)$$

assim,

$$f(\dot{r}_x)d\dot{r}_x = \frac{N(\dot{r}_x)d\dot{r}_x}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m\dot{r}_x^2}{2k_B T}\right) d\dot{r}_x. \quad (2.19)$$

Esta função é a distribuição de Maxwell para a velocidade e é uma Gaussiana com desvio padrão $\sigma = (k_B T/m)^{1/2}$ e valor médio $\langle \dot{r}_x \rangle = 0$, que com o aumento da temperatura se torna aproximadamente uniforme. Como as componentes da velocidade possuem a mesma distribuição e o mesmo desvio padrão σ , então possuem o mesmo valor quadrado médio:

$$\langle \dot{r}_x \rangle = \langle \dot{r}_y \rangle = \langle \dot{r}_z \rangle = \sigma^2 = \frac{k_B T}{m}. \quad (2.20)$$

A partir disso, pode ser visto que cada componente da média da energia cinética K faz a mesma contribuição para a temperatura. Este é o conhecido teorema de *equipartição da energia cinética*, também escrita como:

$$K = \frac{1}{2} \sum_i m\dot{\mathbf{r}}_i^2 = \frac{3N}{2} k_B T. \quad (2.21)$$

Então os momentos iniciais serão determinados a partir de uma temperatura inicial, para o caso de simulações computacionais, informada pelo usuário.

2.1.4 Condições periódicas de contorno

A maioria das simulações exploram as propriedades estruturais e termodinâmicas de sistemas com algumas centenas a alguns milhares de partículas, números estes muito distante do limite termodinâmico (FRENKEL; SMIT, 2002), onde o número de partículas tende ao infinito. Para alguns sistemas pequenos, a escolha das condições de contorno pode gerar efeitos que afetam as propriedades do sistema, já que tais sistemas são dominados por efeitos de superfície (HAILE, 1992), também chamados de *efeitos de borda*. Estes efeitos são relacionados às interações das partículas do sistema com as paredes do recipiente, no caso, a caixa de simulação. Para simular a fase bulk de um sistema, ou seja, que ele seja um sistema que respeite os limites termodinâmicos, é essencial a escolha de uma condição de contorno que imite a presença de um bulk ao redor do sistema de N partículas estudado.

O método clássico de minimizar os efeitos de borda em um sistema finito é aplicando as condições periódicas de contorno (HESS; SPOEL; LINDAHL, 2010). As N partículas do sistema a ser simulado são colocadas dentro de uma caixa, que é circundada pelas cópias transladadas (imagens) dela mesma, não havendo, assim, bordas no sistema. Uma representação esquemática é apresentada na Figura 2.1. A caixa de volume V que contém as N partículas é tratada como a célula primitiva de uma rede periódica infinita de células idênticas. Deve ser lembrado que as dimensões da célula primitiva podem mudar de tamanho devido a constante condições de contorno de pressão ou deformação da caixa (PLIMPTON; THOMPSON; CROZIER, 2003).

As células desta rede periódica são separadas por fronteiras abertas, então átomos e imagens podem livremente entrar ou sair de qualquer célula. Todavia, o número de átomos em cada célula é constante (N no caso), pois quando o átomo i deixa a célula primitiva, passando por alguma das faces da caixa, simultaneamente uma imagem de i entra na célula primitiva através da face oposta.

Com o uso das condições periódicas de contorno, uma dada partícula i interage com todas outras partículas da mesma célula periódica e com as partículas de todas células vizinhas, inclusive suas próprias imagens. Como a energia potencial total é considerada como a soma dos potenciais de pares, a energia potencial total das N partículas em qualquer caixa cúbica periódica é:

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\mathbf{n}}' u(|r_{ij} + \mathbf{n}L|), \quad (2.22)$$

onde L é o tamanho da caixa e \mathbf{n} é o vetor arbitrário de três números inteiros, enquanto que o sinal sobre o somatório indica que o termo em que $i = j$ será excluído para $\mathbf{n} = 0$.

Para uma partícula i , o somatório da energia potencial terá $N - 1$ termos, referentes as partículas da caixa de simulação, mais N termos referentes às partículas de cada imagem. Isto é uma quantidade infinita de termos e impossível de calcular na prática (ALLEN; TILDESLEY, 1991). Para uma função de energia potencial de curto alcance, este somatório é restringido através de uma aproximação.

2.1.4.1 Método da convenção de mínima imagem

Considera-se a partícula i como o centro de uma região que tem o mesmo tamanho e forma que a caixa de simulação básica. Esta partícula irá interagir com todas partículas cujos centros estejam dentro desta região. Esta é a chamada *convenção da mínima imagem*. Assim, somente uma imagem, a mais perto, de cada partícula é considerada para termos de interação de curto alcance (HESS; SPOEL; LINDAHL, 2010). A maior contribuição para o potencial e para as forças provém dos vizinhos mais próximos da partícula de interesse, e para as forças de curto alcance geralmente é aplicado um corte esférico (ALLEN; TILDESLEY, 1991). Isto significa que todas interações acima de uma certa distância r_c , denominada de raio de corte ou *cutoff*, serão truncadas (desprezadas). Uma célula mínima é representada na Figura 2.1 pela linha tracejada.

A convenção da mínima imagem implica que o raio de corte usado para truncar as interações não pode exceder metade do menor vetor da caixa:

$$r_c < \frac{1}{2} \min(|a|, |b|, |c|), \quad (2.23)$$

caso contrário mais que uma imagem pode estar dentro da distância de corte do potencial (HESS; SPOEL; LINDAHL, 2010).

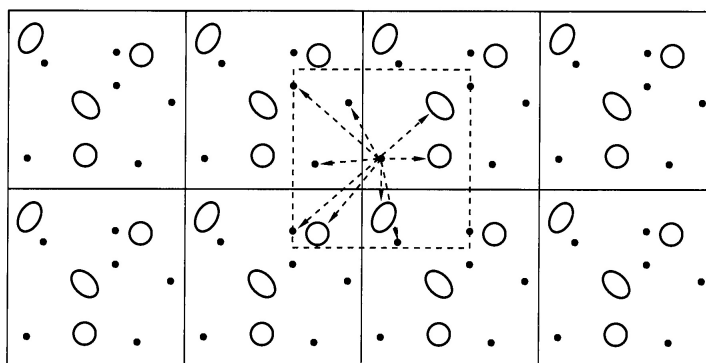


Figura 2.1: Representação esquemática das condições periódicas de contorno e convenção de célula mínima (tracejado). Adaptado de (FRENKEL; SMIT, 2002).

2.1.4.2 Método da lista de vizinhos

Se um sistema grande for simulado e um *cutoff* muito menor que a caixa da simulação for usado, muitas partículas não contribuirão para a energia da partícula i , desconsiderando muitas partículas para a contribuição da energia. Todavia, o cálculo das distâncias r_{ij} que são maiores que r_c gasta tempo computacional, dessa forma, o cálculo das forças nas partículas é o maior consumidor de tempo nas simulações por DM.

Para evitar gastos desnecessários, utiliza-se o método da lista de vizinhos ou *lista de Verlet*, idealizador deste método. Neste método um segundo raio de corte $r_v > r_c$ é introduzido, e antes das interações serem calculadas a lista é feita contendo todas partículas no interior do raio r_v . Nos cálculos das interações, somente estas partículas serão considerados para esses cálculos e cada partícula i do sistema possuirá uma lista de partículas vizinhas. A Figura 2.2 representa os raios de corte e de Verlet para uma dada partícula i .

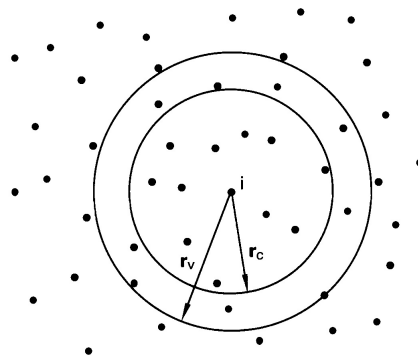


Figura 2.2: Demonstração dos raios de *cutoff* e de Verlet, para uma partícula i . Adaptado de (FRENKEL; SMIT, 2002).

2.1.4.3 Método da Soma de Ewald

Enquanto as forças dispersivas podem ser facilmente calculadas através das derivadas do potencial utilizado, sendo que as contribuições de partículas fora do raio de *cutoff* tornam-se desprezíveis, o método da soma de Ewald serve para computar as interações eletrostáticas que estariam presentes se o sistema fosse realmente infinito (bulk), ao invés de infinitamente periódico como é o caso.

As interações eletrostáticas das partículas na célula unitária são descritas pela

equação de Coulomb:

$$U_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}, \quad (2.24)$$

com \mathbf{n} o vetor de números inteiros que indica qual réplica da caixa de simulação de tamanho L está sendo considerada. Por convergir lentamente substitui-se esta equação pela soma de termos que converjam com maior rapidez, técnica da Soma de Ewald.

A partir das características periódicas da aplicação das condições de contorno, a soma de Ewald calcula as interações de longo alcance entre uma determinada partícula e todas as suas imagens (FÁVERO, 2006). Esta técnica consiste em envolver cada carga pontual por uma distribuição Gaussiana de carga de igual intensidade, mas sinal contrário. O efeito de blindagem devido a essa atmosfera de carga com distribuição Gaussiana em torno das cargas pontuais faz com que as interações passem a ser de curto alcance. Assim, a soma no espaço real pode ser truncada a uma determinada distância de corte e a interação no espaço real E_{dir} pode ser calculada.

O sistema original é recuperado com a adição da mesma distribuição de carga Gaussiana, mas com sinais opostos. O potencial E_{rec} devido a estas Gaussianas é obtido a partir da equação de Poisson e resolvido como uma série de Fourier no espaço recíproco.

A equação 2.24 é então substituída pela soma:

$$U_{Ew} = E_{dir} + E_{rec} + E_{corr}, \quad (2.25)$$

sendo E_{corr} um fator de correção devido ao uso de interações entre distribuições de cargas.

2.1.5 Ensembles

Durante a simulação, alguns parâmetros macroscópicos podem ser mantidos constantes em conjuntos como NpT , NVT , NVE ou μVT . Aqui, N é o número de partículas no sistema, P a pressão, V o volume, T a temperatura e μ é o potencial químico da substância. Estes conjuntos de parâmetros caracterizam diferentes ensembles, que são grandes conjuntos de réplicas de um sistema de interesse que diferem entre si nas atribuições das posições e do momento das partículas. Cada ensemble define uma equação de estado para o sistema, de modo a permitir que diferentes funções termodinâmicas possam ser mais convenientemente calculadas

em um ou outro ensemble (MARTINEZ; BORIN; SKAF, 2007).

2.1.5.1 NPT

Neste ensemble há flutuação do volume e da energia total do sistema, mantendo fixas a pressão e a temperatura. O controle da pressão e da temperatura se dão através do uso de termostatos e barostatos, descritos na próxima seção, assim como, a computação dessas grandezas em um determinado instante da simulação.

Este ensemble pode ser empregado no estudo de transições de fase estruturais em sólidos cristalinos, no estudo de fluidos supercríticos, fluidos superfrios e transições vítreas, além de uma grande variedade de situações experimentais na química. Também é útil na etapa de preparação e termalização do sistema a fim de se estudar.

2.1.5.2 NVT

As grandezas mantidas constantes são a temperatura, o volume e o número de partículas do sistema. As dimensões da caixa da simulação são mantidas fixas, devido ao volume ser contante. Este ensemble é imprescindível para a etapa de termalização do sistema, mas também é empregado em etapas posteriores visando reequilibrar o sistema ao estado termodinâmico desejado. Simulações que pretendem estudar a desnaturação térmica de proteínas e *annealing* de fases sólidas amorfas fazem uso deste ensemble.

2.1.5.3 NVE ou Micro canônico

A energia total E do sistema e o volume são conservados, havendo flutuação da temperatura e pressão. Pode-se dizer que o NVE é o ensemble natural das simulações por DM, pois para sistemas conservativos a energia total é uma constante do movimento (MARTINEZ; BORIN; SKAF, 2007). No micro canônico há trocas entre as componentes cinética e potencial da energia das partículas, mas a soma total destas duas componentes se mantém constante, conforme a equação:

$$\begin{aligned}\Delta K + \Delta U &= \Delta(K + U) = 0, \\ K + U &= \text{constante}.\end{aligned}\tag{2.26}$$

A evolução temporal das trajetórias, no espaço de fase, se dá exclusivamente pelas forças internas do sistema, sem as perturbações intrínsecas dos acoplamentos de temperatura ou pressão, permitindo assim que sejam obtidas propriedades de natureza dinâmica, tais como funções de correlação temporal, espectros de frequência, coeficientes de difusão e outros coeficientes de transporte.

2.1.6 Termostatos e Barostatos

Como comentado anteriormente, alguns ensembles necessitam que a temperatura e a pressão se mantenham fixas no tempo, para tais propósitos, é necessário o uso de um termostato, para a temperatura, e de um barostato, para a pressão. Os termostatos, indiferente do método, correspondem efetivamente a um banho térmico externo acoplado ao sistema, capaz de fornecer ou retirar energia térmica (i.e. energia cinética) do sistema de interesse. Os barostatos consistem no acoplamento do sistema a graus de liberdade externos que atuam como um êmbolo ou pistão modificadores de volume.

A temperatura pode ser mantida fixa por meio de várias maneiras diferentes. A mais simples delas é o escalonamento das velocidades, onde a cada passo de simulação ou em intervalos regulares as velocidades atômicas instantâneas são multiplicadas por um coeficiente $\alpha = \sqrt{T/T(t)}$, de modo que a cada passo da simulação, a temperatura do sistema, $T(t)$, convirja progressivamente à temperatura desejada, T , e se mantenha em T durante todo o curso da simulação.

Outro método muito conhecido e utilizado é o termostato de *Nosé-Hoover*. Este termostato consiste em um banho térmico externo acoplado ao sistema de interesse, permitindo trocas estocásticas de calor entre os graus de liberdade do sistema e do banho externo. Estes acoplamentos aparecem explicitamente nas equações de movimento, escritas no formalismo de Hamilton ou Lagrange da mecânica clássica. Uma variante do método de escalonamento da velocidade, é o método de Berendsen. O efeito deste método é um desvio da temperatura do sistema a partir de $T(t)$ é lentamente corrigida de acordo com:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T - T(t)}{\tau_T},\tag{2.27}$$

que significa que o desvio da temperatura decai exponencialmente com um tempo constante τ_T . O método de Berendsen é extremamente eficiente para termalização do sistema, mas o método de Nosé-Hoover descreve corretamente um ensemble canônico.

O método de escalonamento das posições e dimensões da caixa de simulação consiste na multiplicação das posições e dimensões da caixa por um fator $\gamma = \sqrt[3]{p(t)/p_0}$, de modo análogo ao escalonamento de temperatura. Assim como para a temperatura, Berendsen desenvolveu um método para o controle da pressão do sistema. O sistema é fracamente acoplado a um banho externo usando o princípio de menor perturbação local. Um termo extra é adicionado às equações de movimento que efetua uma mudança na pressão:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p - p(t)}{\tau_p}, \quad (2.28)$$

com τ_p a constante de tempo para o acoplamento. Uma simples escala proporcional de coordenada, concomitante com a escala do volume, minimiza distúrbios locais. Um termo extra é adicionado às equações de movimento.

2.2 Potenciais

Nas simulações de dinâmica molecular, os potenciais utilizados são aproximações ou representações clássicas de potenciais quânticos, isto é, nenhum efeito quântico é considerado. Nas simulações convencionais, por exemplo, nenhuma ligação química é rompida, não há interações entre orbitais e não há ressonância (MARTINEZ; BORIN; SKAF, 2007).

Como nem sempre o ajuste de curvas de energia de potencial obtidas por cálculos de estruturas eletrônica de pequenos grupos de moléculas é satisfatório, utiliza-se outros métodos para realizar as parametrizações. Os parâmetros do potencial efetivo clássico são ajustados visando reproduzir algumas propriedades estruturais ou termodinâmicas, que, comumente, são a entalpia de vaporização e a densidade no caso dos líquidos; a energia livre de solvatação no caso de íons em solução; fatores de estrutura obtidos por raios-x no caso de sólidos ou ainda coeficientes de transporte.

Outro meio de realizar uma parametrização é através de cálculos *ab initio*. Por exemplo, para uma molécula que se deseja estudar, o cálculo fornece a energia total do sistema. Em seguida, determinam-se quais parâmetros do potencial a ser utilizado fazem com que a energia do sistema mais se pareça com a energia calculada.

A escolha dos potenciais de interação intra- e inter-moleculares constitui uma etapa essencial para a descrição correta do sistema em estudo, já que são estes potenciais que determinam as forças que atuam em cada partícula e, conseqüentemente, determinarão como o sistema irá evoluir no tempo, para gerar as trajetórias a serem analisadas. Assume-se normalmente que o potencial entre duas moléculas pode ser descrito como uma soma de interações entre cada par de átomos ou sítios de interação, e que estas interações dependem apenas da distância que separa estes sítios. Nos casos em que os movimentos internos da molécula são importantes, deve-se acrescentar a esse potencial as interações intramoleculares, relacionadas à deformação da geometria molecular. Assim, de modo geral:

$$U_{total} = \sum u_{inter} + \sum u_{intra}. \quad (2.29)$$

O conjunto de parâmetros necessários para descrever todas essas interações dá-se o nome de *campo de força*.

2.2.1 Interações intramoleculares

As interações intramoleculares, também conhecidas por potenciais ligados, descrevem as deformações moleculares. Podem ser subdivididas nas seguintes contribuições:

$$U_{intra} = \sum u_{lig} + \sum u_{ang} + \sum u_{tor} + \sum u_{imp}. \quad (2.30)$$

O primeiro termo, u_{lig} , é relacionado às deformações de estiramentos e é descrito por:

$$u_{lig}(r) = \frac{1}{2}K_r(r - r_0)^2, \quad (2.31)$$

sendo r_0 e K_r o comprimento de equilíbrio da ligação e a constante de força, respectivamente. O segundo e terceiro termo, são respectivamente usados para descrever as deformações angulares e as relacionados às deformações dos ângulos diedros. Matematicamente são descritas, respectivamente por:

$$u_{ang}(\theta) = \frac{1}{2}K_\theta(\theta - \theta_0)^2, \quad (2.32)$$

$$u_{tor}(\phi) = u_0 + \frac{u_1}{2}[1 + \cos(\phi)] + \frac{u_2}{2}[1 + \cos(2\phi)] + \frac{u_3}{2}[1 + \cos(3\phi)], \quad (2.33)$$

com θ_0 o ângulo de equilíbrio da ligação, K_θ a constante de força e ϕ o valor do

ângulo diedro. O termo u_{tor} é contínuo em todo o intervalo de torção $[0, 2\pi]$ e pode ser representado por uma expansão em série de Fourier. O último termo da equação 2.30, u_{imp} , descreve as deformações dos diedros.

2.2.2 Interações intermoleculares

2.2.2.1 Lennard-Jones

Um modelo típico de potencial intermolecular entre as moléculas i e j consiste da soma das interações de cada par de átomos destas moléculas, as quais são dadas por um termo de Lennard-Jones, acrescido do termo correspondente às interações eletrostáticas entre cada par de sítios a e b pertencentes às moléculas i e j , respectivamente:

$$u_{ij} = \sum_{a \in i} \sum_{b \in j} u_{ab}(r_{ab}), \quad (2.34)$$

$$u_{ab}(r_{ab}) = 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right] + \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}, \quad (2.35)$$

sendo q_a correspondente à carga parcial, ϵ_{aa} e σ_{aa} são os parâmetros de energia e diâmetro de Lennard-Jones do sítio a , e r_{ab} é a separação entre os sítios a e b de moléculas distintas. O primeiro termo entre do potencial de Lennard-Jones (r^{-12}) descreve a repulsão para curtas distâncias, enquanto que o segundo termo (r^{-6}) corresponde à distribuição dispersiva de London. Ainda temos que $V_{ab}(\sigma) = 0$ e ϵ corresponde ao mínimo de energia.

Para calcular a interação entre sítios de espécie distintas é necessário o uso de alguma regra de combinação para os coeficientes de Lennard-Jones. Nem todos campos adotam o mesmo critério. Estes critérios podem ser, por exemplo:

- Geométrico:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad (2.36)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}; \quad (2.37)$$

- Aritmético:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad (2.38)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}; \quad (2.39)$$

- Sexta potência

$$\epsilon_{ij} = \frac{2(\sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}) \sigma_i^3 \sigma_j^3}{(\sigma_i^6 + \sigma_j^6)}, \quad (2.40)$$

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_i^6 + \sigma_j^6}{2} \right)^{\frac{1}{6}}. \quad (2.41)$$

2.2.2.2 Potencial de Stillinger-Weber

O potencial descrito por Stillinger e Weber (1985) é um potencial de dois e três corpos para a energia E :

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}), \quad (2.42)$$

onde ϕ_2 é o termo de dois corpos e ϕ_3 é o termo de três corpos. Estes termos são matematicamente expressados como:

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij} \epsilon_{ij} \left[B_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{p_{ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{q_{ij}} \right] \exp\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right), \quad (2.43)$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda_{ijk} \epsilon_{ijk} [\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0ijk}]^2 \exp\left(\frac{\gamma_{ij} \sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right) \exp\left(\frac{\gamma_{ik} \sigma_{ik}}{r_{ik} - a_{ik} \sigma_{ik}} \right). \quad (2.44)$$

Os somatórios na expressão são sob todos vizinhos j e k do átomo i em uma distância de corte igual a $a * \sigma$.

Este potencial foi parametrizado inicialmente para o Si e é um dos mais utilizados em pesquisas computacionais. Os parâmetros para o Si são apresentados na tabela 2.1 e o termo ϕ_2 para o Si é apresentado plotado na figura 2.3.

Tabela 2.1: Parâmetros do Potencial de Stillinger-Weber para o Si.

ϵ	2.1683 eV	σ	2.0951 Å
λ	21.00	γ	1.20
$\cos \theta_0$	-0.333333	a	1.80
A	7.049556277	B	0.6022245584
p	4.0	q	0.0
tol	0.0		

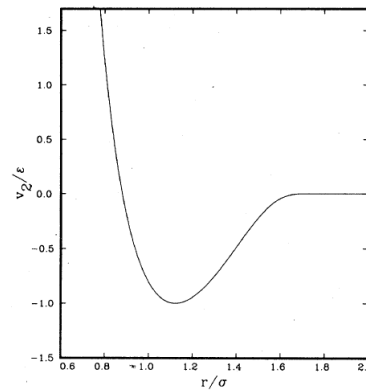


Figura 2.3: Gráfico da função de pares de Stillinger-Weber. Adaptado de (STILLINGER; WEBER, 1985).

2.2.2.3 Potencial de Tersoff

O potencial de Tersoff (1988), assim como o potencial SW, descreve interações de dois e três corpos, dados por:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij},$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})]), \quad (2.45)$$

com

$$f_C(r) = \begin{cases} 1 & \text{se } r < R-D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \text{sen} \left(\frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D} \right) & \text{se } R-D < r < R+D \\ 0 & \text{se } r > R+D \end{cases}, \quad (2.46)$$

onde o termo f_R é um termo de dois corpos e f_A inclui as interações de 3 corpos. Assim como para o Stillinger-Weber, os somatórios são sobre todos vizinhos j e k do átomo i dentro da distância de corte equivalente a $R + D$. Os termos utilizados para descrever as interações do Si, são apresentados na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Parâmetros do Potencial de Tersoff para o Si.

γ	1.0	β	0.33675
λ_1	3.2394 1/Å	λ_2	1.3258 1/Å
λ_3	1.3258 1/Å	$\cos \theta_0$	0.0000
A	3264.7 eV	B	95.373 eV
c	4.8381	d	2.0417
R	3.0 Å	D	0.2 Å
m	3.0	n	22.956

2.3 Soluções das equações de movimento

Para determinar as posições e velocidades nas etapas subsequentes, é necessário a resolução das equações diferenciais de movimento, que governam o sistema sob ação do potencial de interação entre as partículas.

Se for pensado em um sistema isolado, a Hamiltoniana que define o sistema dada por:

$$\mathcal{H}_N(r^N, p^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |p_i|^2 + \mathcal{U}_N(r^N), \quad (2.47)$$

é uma constante do movimento. As equações de movimento de Newton serão:

$$m\ddot{r}_i + \nabla_i \mathcal{U}_N(r^N) = 0, \quad (2.48)$$

que são equações diferenciais de segunda ordem acopladas.

As soluções desse conjunto de equações são convenientemente obtidas por métodos de diferença finitas. Existem diversos métodos ou integradores, apropriados a cada classe de sistema, e deve-se então determinar o método de integração mais apropriado para resolver essas equações diferenciais.

2.3.1 Integrador Verlet

A resultante das forças (F_i) agindo na partícula i no instante t em um sistema conservativo (cujo potencial interno é independente das velocidades e do tempo) é uma função somente das coordenadas:

$$a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \ddot{r}_i(t) = \frac{F_i(t)}{m}. \quad (2.49)$$

No método de Verlet, se a posição do centro de massa da molécula i no tempo t é $r_i(t)$, as posições nos tempos $t \pm \delta t$ são dadas por uma expansão de Taylor ao redor de $r_i(t)$:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t \dot{r}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2!} \ddot{r}_i(t) + \frac{\delta t^3}{3!} b_i(t) + \vartheta(\delta t^4), \quad (2.50)$$

$$r_i(t - \delta t) = r_i(t) - \delta t \dot{r}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2!} \ddot{r}_i(t) - \frac{\delta t^3}{3!} b_i(t) + \vartheta(\delta t^4). \quad (2.51)$$

com b_i a terceira derivada temporal da posição das partículas.

Uma aproximação para o valor de δt pode ser obtida como um valor menor

que a metade do tempo de colisão entre as partículas. A determinação do valor a ser usado deve ser feita de acordo com o critério de conservação de energia. Dessa maneira, δt é melhor determinado empiricamente, através da verificação da flutuação da energia em diferentes rodadas de produção onde são usados valores diferentes de timestep, δt .

Somando as duas equações e tomando em conta a Eq. 2.49, obtém-se:

$$r_i(t + \delta t) \cong -r_i(t - \delta t) + 2r_i(t) + \frac{\delta t^2}{m} F_i(t). \quad (2.52)$$

Apesar de a velocidade não aparecer explicitamente nas equações que determinam as trajetórias, seu valor precisa ser conhecido no cálculo da energia cinética. Uma estimativa das partículas pode ser obtida se subtrairmos a equação 2.50 da 2.51:

$$\dot{r}_i(t) \cong \frac{1}{2\delta t} [r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)]. \quad (2.53)$$

Precisa-se de memória computacional para salvar 9N variáveis correspondentes às posições, velocidades e acelerações definidas em três dimensões. As posições e velocidades iniciais geralmente são atribuídas de acordo com uma distribuição especificada. Se conhecidas as posições e velocidades em um instante t , mas não em instantes imediatamente inferiores ou superiores, pode-se encontrar essas posições através:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 b(t) + \dots, \quad (2.54)$$

que devido ao tamanho de δt , é truncada no terceiro elemento:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t). \quad (2.55)$$

Dessa forma, a velocidade e aceleração podem ser calculadas por:

$$v(t + \delta t) = v(t) + \delta t a(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 b(t) + \dots, \quad (2.56)$$

$$a(t + \delta t) = a(t) + \delta t b(t) + \dots \quad (2.57)$$

2.3.2 Integrador Verlet velocidade

Este método, baseado no método de Verlet, requer o cálculo da velocidade em um intervalo de tempo intermediário $\delta t/2$. O algoritmo calcula ambas, velocidade e

2.4 Equivalente da teoria cinética para o cálculo da condutividade térmica 40

posição, das partículas no tempo $(t + \delta t)$ da seguinte forma:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \frac{F(t)}{m}, \quad (2.58)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{F(t) + F(t + \delta t)}{2m} \delta t. \quad (2.59)$$

Assim que as posições e velocidades iniciais $r(0)$ e $v(0)$ sejam determinadas, calcula-se $r(t)$ e $v(t)$ aplicando as equações acima n vezes, considerando que $t = n\delta t$. Os cálculos requerem que sejam avaliados três equações:

- A velocidade na metade do intervalo de tempo:

$$v(t + \frac{1}{2}\delta t) = v(t) + \frac{1}{2m} \delta t F(t); \quad (2.60)$$

- As posições e velocidades após se ter movimentando um intervalo de tempo inteiro:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t + \frac{1}{2}\delta t), \quad (2.61)$$

$$v(t + \delta t) = v(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{F(t + \delta t)}{2m} \delta t. \quad (2.62)$$

O integrador Verlet velocidade permite que se use menor quantidade de memória computacional que o integrador de Verlet, porque somente um conjunto de posições, forças e velocidades precisa ser calculado de cada vez.

2.4 Equivalente da teoria cinética para o cálculo da condutividade térmica

Para a determinação de κ a partir da teoria cinética dos gases, será considerado um gás de moléculas de raio r com densidade de número n , com as moléculas próximas uma das outras, conforme apresentando em Tipler (1981).

Se for imaginado que cada molécula ocupa um volume cúbico de aresta d , onde d é o diâmetro da molécula e também a distância entre os centros das moléculas, é possível descrever a distância que uma molécula percorre antes de sofrer uma colisão. Espera-se que esta distância ℓ , denominada de *livre caminho médio*, seja inversamente proporcional a dimensão d da molécula e da densidade do gás. Ao se mover com velocidade v em módulo na região do gás, uma molécula irá colidir com outra molécula se seus centros estiverem a uma distância $2r$ ou d , um do outro. Em um intervalo de tempo t a molécula se move por uma distância vt e colide com outras

2.4 Equivalente da teoria cinética para o cálculo da condutividade térmica 41

moléculas que estiverem no volume cilíndrico $\pi d^2 vt$, conforme a figura 2.4. O número de moléculas contidas neste volume será descrito por $n\pi d^2 vt$.

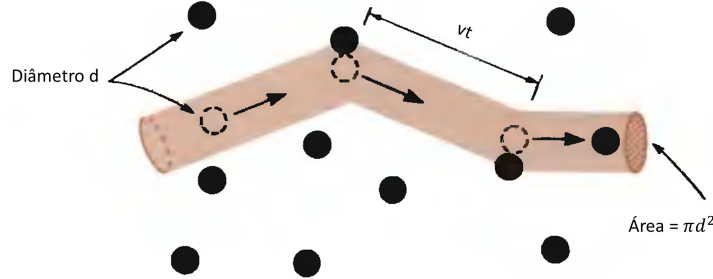


Figura 2.4: Trajetória das partículas levando em consideração as colisões. Adaptado de (TIPLER, 1981).

Após cada colisão a molécula muda de direção, apresentando uma trajetória praticamente em ziguezague, como pode ser visto na figura 2.4. O valor de ℓ será dado pelo caminho total vt dividido pelo número de colisões:

$$\ell \approx \frac{vt}{n\pi d^2 vt} = \frac{1}{n\pi d^2}, \quad (2.63)$$

com πd^2 a área efetiva com que uma molécula se apresenta a outra de mesmo diâmetro d , denominada de *seção de choque de colisão* σ_c . Dessa forma, 2.63 se reduz a:

$$\ell = \frac{1}{n\sigma_c}. \quad (2.64)$$

Se o gás for confinado entre duas placas horizontais de diferentes temperaturas, sendo a superior de maior temperatura que a inferior conforme a Figura 2.5, as moléculas mais próximas da placa superior terão velocidade maior que as mais próximas da placa inferior, segundo o *teorema de equipartição*. Um aumento da temperatura produz um aumento do movimento das moléculas, ocorrendo transferência de energia de regiões de altas temperaturas para as de baixas temperaturas, gerando um gradiente de temperatura. Dessa forma, as moléculas mais velozes fornecerão parte de sua energia cinética às moléculas mais lentas pelo processo de colisão, ou seja, a energia térmica será difundida através do espécime.

Considerando uma superfície plana hipotética de área A paralela às placas a uma altura x acima da placa inferior, a quantidade de calor ΔQ que passa por essa superfície A em um intervalo de tempo Δt é dada como o fluxo de calor por unidade

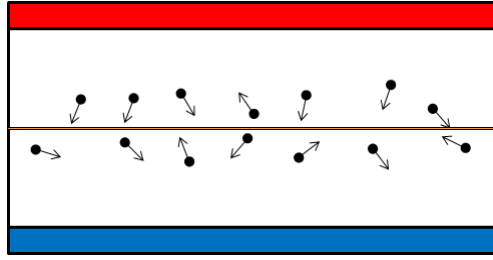


Figura 2.5: Esquema do gás confinado entre duas placas. A placa em vermelho representa a placa com maior temperatura, enquanto que a de menor temperatura é representada pela placa em azul. A placa em laranja representa a superfície de área A. Adaptado de (TIPLER, 1981).

de área, representado por:

$$\vec{J} = \frac{\Delta\vec{Q}}{A\Delta t}. \quad (2.65)$$

Caso a energia se propagasse de forma direta pelo espécime, o fluxo \vec{J} seria proporcional à diferença de temperatura ΔT entre as extremidades do espécime, mas como a energia se difunde tendo deflexões, a componente do fluxo \vec{J} na direção de propagação é proporcional ao gradiente de temperatura entre as placas, assim,

$$J_x \propto \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.66)$$

ou seja,

$$J_x = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (2.67)$$

A constante de proporcionalidade κ é denominada como condutividade térmica. A equação 2.67 é conhecida como Lei de Fourier e o seu sinal negativo indica que o calor é transferido no sentido do decréscimo da temperatura, em obediência a Segunda Lei da Termodinâmica.

Da teoria cinética dos gases, as partículas que atravessam a superfície A (Figura 2.5) da região superior para a região inferior tiveram sua última colisão na posição $x - \ell_x$, e as que fazem o caminho contrário, colidiram na posição $x + \ell_x$. O fluxo de partículas que atravessa essa superfície será dado por $n|v_x|/2$. Dessa forma, as partículas que atravessam da região inferior para a superior contribuem para a densidade de corrente térmica com $n(-v_x)\varepsilon_{term}(x + \ell_x)/2$ e da superior para a inferior contribuirá com $n(v_x)\varepsilon_{term}(x - \ell_x)/2$, onde ε_{term} é a energia térmica por partícula. Levando em consideração estas proposições, obtém-se a seguinte expressão para J_x :

$$J_x = \frac{1}{2}nv_x[\varepsilon_{term}(x - \ell_x) - \varepsilon_{term}(x + \ell_x)]. \quad (2.68)$$

2.4 Equivalente da teoria cinética para o cálculo da condutividade térmica 43

O termo da direita da equação 2.68 pode ser reescrito, como a taxa de variação da energia térmica em função da posição:

$$J_x = -nv_x \ell_x \frac{d\varepsilon_{term}}{dx}. \quad (2.69)$$

Reescrevendo a derivada da energia térmica ε_{term} em termos da temperatura, gera-se:

$$\frac{d\varepsilon_{term}}{dx} = \frac{\partial \varepsilon_{term}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.70)$$

Como $n = N/V$, ao multiplicar pelo termo $\partial \varepsilon_{term} / \partial T$, resulta no calor específico por partícula C_v . O termo ℓ_x pode ser reescrito como $v_x \tau$, sendo τ o tempo médio entre duas colisões consecutivas. A equação agora possui um termo v_x^2 , que pode ser reescrito como $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \langle 1/3 v^2 \rangle$. Dessa forma:

$$J_x = -\frac{1}{3} v \ell C_v \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (2.71)$$

sendo $\ell = v\tau$. Comparando as equações 2.67 e 2.71, κ pode ser representado por:

$$\kappa = \frac{1}{3} v \ell C_v. \quad (2.72)$$

A energia térmica pode ser transmitida através dos sólidos via transportadores elétricos (elétrons ou buracos), modos normais de vibração da rede (fônons), ondas eletromagnéticas, ondas de spin ou outras excitações (TRITT, 2004). Geralmente a condutividade térmica total pode ser escrita como a soma de todos os componentes representando várias excitações, ou seja:

$$\kappa = \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}, \quad (2.73)$$

onde α denota um dos tipos de excitação.

Em metais, a maior contribuição para a condutividade térmica é dada pelos elétrons, enquanto que em não-metais a condutividade térmica de rede é o mecanismo de condução térmica principal, se não único. A condutividade térmica de rede κ_l possui como transmissores os modos vibracionais da rede.

A condutividade térmica κ de sólidos varia drasticamente em dependência com a magnitude e temperatura de um material para outro. Historicamente, medidas da condutividade térmica foram usadas como uma poderosa ferramenta para investigação de defeitos ou imperfeições na rede cristalina de sólidos (TRITT, 2004). Essas variações são causadas por diferenças dos tamanhos da amostra para cristais simples ou tamanhos de grão para amostras policristalinas, defeitos ou imperfeições na

2.4 Equivalente da teoria cinética para o cálculo da condutividade térmica 44

rede, deslocamentos, anarmonicidade das forças da rede, concentração de transportadores, interações entre transportadores e fônons, interações entre íons magnéticos e fônons, etc.. Levando em consideração os casos citados, κ pode ser definido por:

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} C_{\alpha} v_{\alpha} \ell_{\alpha}, \quad (2.74)$$

sendo um somatório sobre todos tipos de excitação, denotados por α .

2.4.1 Condutividade térmica anômala

Estudos experimentais e teóricos demonstraram um comportamento anômalo da difusão e da condução de calor em sistemas de pequenas dimensões em nanoescala (LI; WANG, 2003; CHANG et al., 2008; YANG; ZHANG; LI, 2010; LIU et al., 2012), em estruturas unidimensionais (nanofios e nanotubos) e estruturas bidimensionais (folhas de grafeno).

O comportamento anômalo visto na condução de calor, diz respeito da dependência da condutividade térmica κ com o comprimento do sistema L_s , mesmo para comprimentos superiores ao livre caminho médio dos fônons ℓ_f . Esta dependência viola a Lei de Fourier, uma vez que esta estabelece uma independência entre as duas grandezas. Dessa forma, κ pode ser expressado em termos de L_s por:

$$\kappa \sim L_s^{\beta}, \quad (2.75)$$

sendo β um número real. A figura 2.6 apresenta os resultados obtidos por Yang et al. (2010) para nanofios de Si com seção reta de $2,65 \text{ nm}^2$ e comprimentos variando de 4 nm a $1,1 \text{ }\mu\text{m}$. A dependência de κ com o comprimento do nanofio é vista para comprimentos muito superiores aos 60 nm , descritos como livre caminho médio dos fônons nos nanofios estudados. Os valores encontrados para β são descritos na própria figura.

Li e Wang (2003) propuseram uma teoria que conecta a condução de calor anômala e a difusão anômala dos fônons. Considerando que o deslocamento médio quadrado das partículas seja descrito por $\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt^{\alpha}$, com $0 < \alpha < 2$, Li e Wang relacionaram o expoente da difusão α com o expoente β da equação 2.75, através de:

$$\beta = 2 - \frac{2}{\alpha}. \quad (2.76)$$

podendo assim, descrever o regime do sistema estudado. Os regimes apresentados

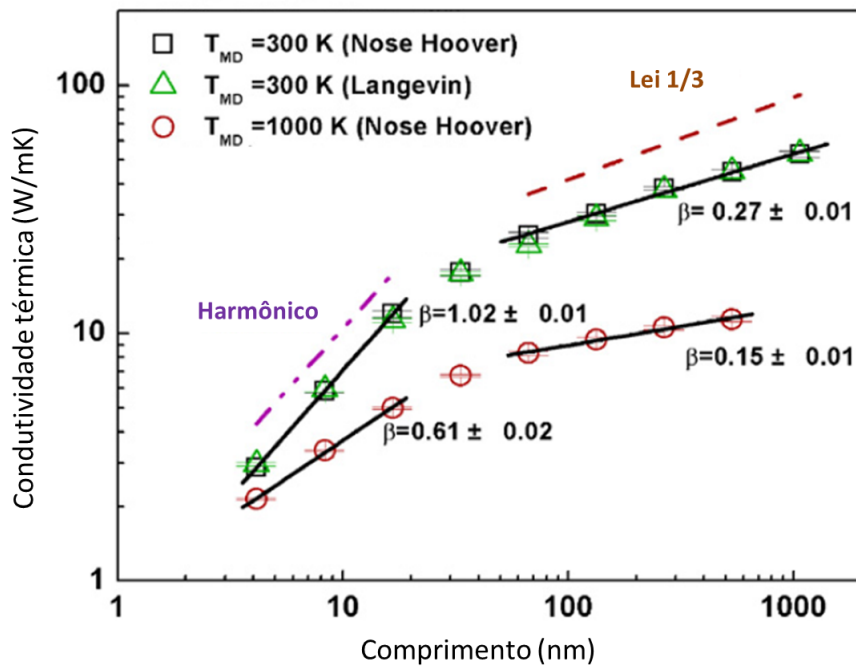


Figura 2.6: Condutividade térmica para nanofios de Si. Adaptado de (LIU et al., 2012).

por Li e Wang para cada resultado de α e β são:

- Balístico ($\alpha = 2$): leva a uma condutividade térmica divergente com $\kappa \propto L_s$;
- Difusão normal ($\alpha = 1$): a condutividade térmica é independente do tamanho, ou seja, a condução de calor obedece a Lei de Fourier;
- Superdifusivo ($1 < \alpha < 2$): implica uma condução de calor anômala com uma condutividade térmica divergente no limite termodinâmico, com $0 < \beta < 1$;
- Subdifusivo ($\alpha < 1$): resulta em uma condução de calor anômala com uma condutividade térmica convergente, ou seja, $\kappa \propto L_s^\beta$, com $\beta < 0$. Este resultado indica que o sistema se tornou um isolante térmico no limite termodinâmico, em que $L_s \rightarrow \infty$.

2.5 Modos vibracionais e fônons

Um cristal pode ser determinado como o conjunto da base de íons distribuídas no espaço obedecendo os pontos da rede Bravais. Os íons constituintes do cristal não são estáticos no espaço, sendo assim, necessário levar em conta a dinâmica dos íons para uma descrição mais realística do sistema. Todas propriedades de equilíbrio são afetadas em graus variados pelas vibrações da rede (ASHCROFT; MERMIN,

1976). As vibrações dos íons não são independentes uma das outras, mas são fortemente acopladas com seus íons vizinhos (TRITT, 2004).

Supõe-se que os pontos da rede de Bravais são as posições de equilíbrio da vibração dos íons e que a amplitude destas vibrações são pequenas se comparadas com o espaçamento entre os íons, afim de encontrar os modos normais de vibração do sistema.

A partir dos modos normais de vibração é possível construir as curvas de dispersão, que relacionam a frequência ω e o vetor de onda k dos modos normais. Se o cristal possuir mais do que um íon em cada célula primitiva, as curvas de dispersão apresentarão ramos. Para o caso de um cristal com dois íons de átomos distintos, de massa M_1 e M_2 , as relações de dispersão, conforme a figura 2.7, são dadas pelas equações:

$$\omega^2 = 2C \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}, \quad (2.77)$$

$$\omega^2 = \frac{2C}{M_1 + M_2} a^2 k^2, \quad (2.78)$$

onde C é a constante de força de interação entre os primeiros vizinhos e a o parâmetro de rede. Os ramos com menor frequência, representado pela equação 2.77,

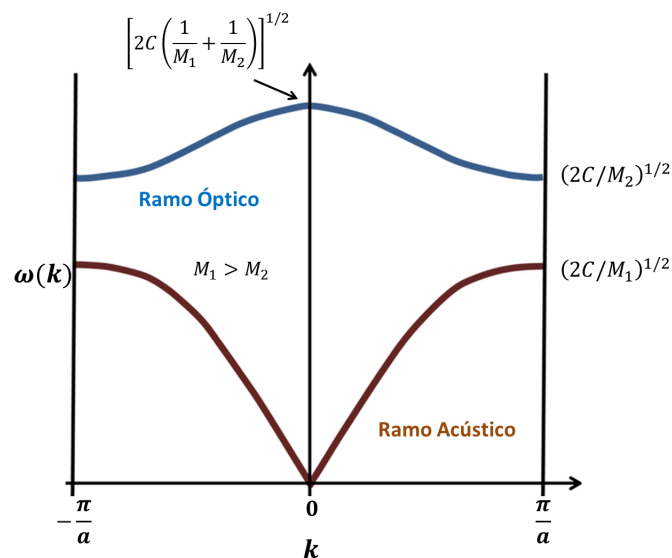


Figura 2.7: Curvas de dispersão para o caso de dois íons na célula primitiva. Adaptado de Wiki. Adaptado de <<http://www.wikipedia.org>>, acessado em: 08 abr. 2014.

tem a mesma estrutura que o ramo para estruturas monoatômicas, em que ω tende linearmente a zero para pequenos valores de k e nas bordas da zona de Brillouin se torna plana, figura 2.7. Estes ramos são denominado de ramos acústicos por possuir uma relação do tipo $\omega = vk$, para pequenos valores de k e v a velocidade de propagação, característica de ondas sonoras e correspondem aos íons na célula pri-

mitiva movendo em fase (Figura 2.8). Os ramos descrito pela equação 2.78, de maior frequência que os ramos acústicos, são conhecidos como ramos óticos, pois em alguns cristais estes ramos são oticamente ativos (PUREUR, 2010). Nos ramos óticos os íons se movem defasados. Os dois modos dos ramos são ilustrados pela figura 2.8. Existirão $3N$ ramos para N íons na célula primitiva, sendo 3 ramos acústicos e

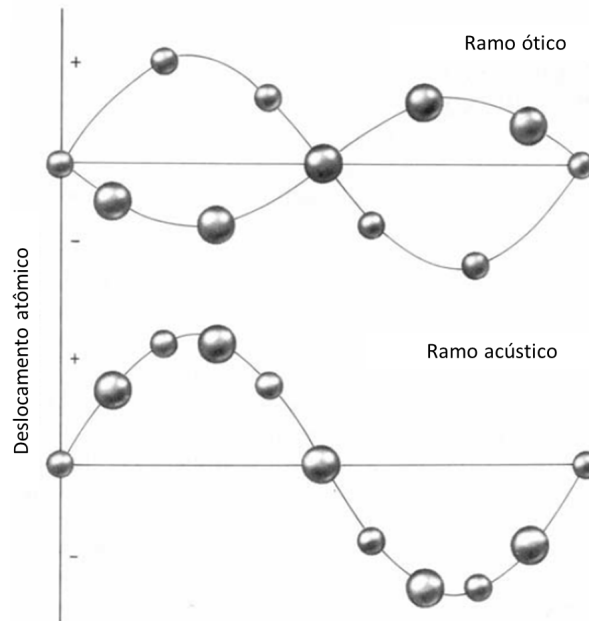


Figura 2.8: Ilustração das ondas dos dois ramos dos modos normais de vibração. Adaptado de <<http://www13.fisica.ufmg.br/pssg/Semicondutores>>, acessado em: 08 abr. 2014.

$3N - 3$ ramos óticos.

A contribuição das vibrações da rede para a energia total do sólido será dada pela soma das energias dos modos normais,

$$E = \sum_{\mathbf{k}s} \left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}). \quad (2.79)$$

que são descritas como a energia do oscilador harmônico, com $n_{\mathbf{q}s}$ o número de excitação do modo normal com vetor de onda \mathbf{q} no ramo s . Sendo $n_{\mathbf{k}s}$ restrito aos valores 0, 1, 2, ..., a energia da vibração da rede é quantizada. Um quantum de energia de vibração da rede é denominado de fônon (KITTEL, 1978), ou seja, um modo normal de ramo s com vetor de onda \mathbf{k} que está no estado excitado $n_{\mathbf{k}s}$ passa a ser denominado como existindo $n_{\mathbf{k}s}$ fônons do tipo s com vetor de onda \mathbf{k} presentes no cristal.

O transporte de calor em um sistema é governado pelo movimento de partículas livres que tentam restaurar o equilíbrio termodinâmico no sistema sujeito a um

gradiente de temperatura (TRITT, 2004), a equação 2.74 representa esta afirmação,

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} C_{\alpha} v_{\alpha} \ell_{\alpha}.$$

Como as vibrações da rede são característica do sólido cristalino, a condutividade térmica de rede está presente em qualquer material sólido. Geralmente os fônons óticos por si só não são transportadores de calor efetivos por causa de suas pequenas velocidades de grupo, mas eles podem afetar o transporte térmico interagindo com os fônons acústicos, que são os principais condutores de calor (TRITT, 2004).

Devido a algumas aproximações para estudar o comportamento das vibrações da rede, sistemas sem defeitos se tornam materiais condutores térmicos perfeitos tendo seus coeficientes de condutividade térmico κ infinito, sendo necessário compreender κ através da resistência térmica para estes sistemas. Para temperaturas altas o número total de fônons excitados é proporcional a T . A frequência das colisões para um dado fônion excitado deve ser proporcional ao número de fônons com os quais ele pode colidir, portanto, $\ell \sim 1/T$. Esta relação demonstra a redução de ℓ em relação ao aumento de fônons excitados no sistema.

Segundo Kittel (1978) os processos importantes envolvendo três fônons para a resistividade térmica são da forma,

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}, \quad (2.80)$$

com \mathbf{G} o vetor da rede recíproca, utilizado para refletir para a primeira zona de Brillouin qualquer \mathbf{k} mais longo que a primeira zona de Brillouin produzido pela interação de fônons. Para as interações em que \mathbf{G} é igual a zero, dá-se o nome de processos normais ou tipo-N, e as em que \mathbf{G} difere de zero chamam-se de processos *umklapp* ou tipo-U. A figura 2.9 demonstra os dois processos de espalhamento entre fônons. A

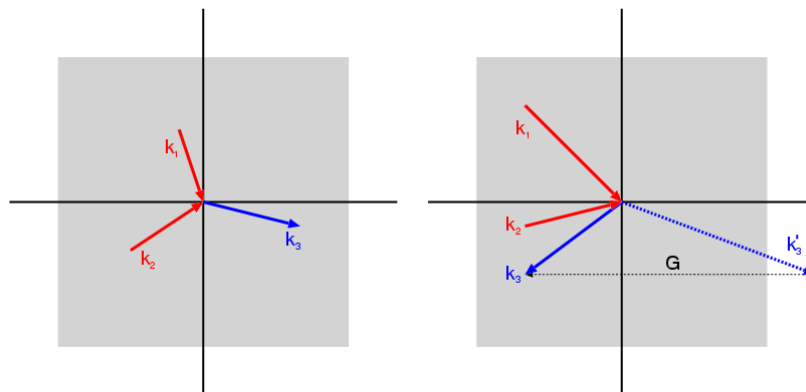


Figura 2.9: Esquema dos processos do tipo a) normal e do tipo b) *umklapp*. Adaptado de <<http://www.wikipedia.org>>, acessado em: 08 abr. 2014.

quantidade de processos do tipo-U tende a aumentar com a temperatura do sistema, uma vez que a energia dos fônons aumenta. Os processos tipo-U proporcionam os mecanismos dominantes da resistência térmica em sólidos isolantes, pelo vetor de onda resultante do fônons se opor ao fluxo de fônons, efetivamente dando origem à resistência térmica (TRITT, 2004).

2.6 O Código LAMMPS

O código computacional LAMMPS, acrônimo para *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*, é um código de dinâmica molecular clássica de código fonte aberto, desenvolvido e distribuído pela *Sandia National Laboratories*. Este código possui potenciais para materiais mais leves, como biomoléculas e polímeros, assim como, para materiais mais pesados, como metais e semicondutores, *coarse-grained* ou sistemas mesoscópicos.

Como trata-se de um código aberto, os usuários podem alterar ou acrescentar comandos e algoritmos a fonte do programa. Grande parte dos acréscimos feitos por usuários é distribuído no mesmo pacote do LAMMPS. Por tal motivo, o programa possui atualização de sua versão em um tempo muito curto, em alguns casos chegando dias de diferença entre cada versão. Os pacotes desenvolvidos pelos usuários e distribuídos com o programa, são de instalação optativa.

O programa não possui um visualizador próprio dos seus arquivos de saída, mas apresenta comandos que geram arquivos capazes de serem visualizados em outros programas, como VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996) e Atomeye. São inclusos com o programa algumas ferramentas de conversão e visualização de terceiros. As ferramentas de conversão podem ser utilizadas para gerar arquivos de entrada ao LAMMPS a partir de outros arquivos ou converter os arquivos de saída do programa.

2.7 Cálculo da condutividade térmica

A condutividade térmica pode ser calculada através de métodos de dinâmica molecular em equilíbrio (*equilibrium molecular dynamics* - EMD) ou em não-equilíbrio (*non-equilibrium molecular dynamics* - NEMD). A seguir são apresentados três métodos de computar o valor da condutividade térmica κ , sendo um deles EMD (Green-Kubo) e dois NEMD.

2.7.1 Método de Green-Kubo

Este método utiliza flutuações locais do fluxo de calor para computar a condutividade térmica através do teorema de flutuação-dissipação. A integral temporal da função de correlação do fluxo de calor, multiplicado pelas constantes adequadas, resulta no tensor da condutividade térmica:

$$\kappa_{GK}(\tau) = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^\tau \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle dt, \quad (2.81)$$

onde \mathbf{J} representa o fluxo de calor, V e T o volume e temperatura do sistema, τ é o tempo requerido pela função de correlação decair a zero e $\langle \cdot \rangle$ denota uma média.

O fluxo de calor é calculado por:

$$\mathbf{J} = \sum_i e_i \dot{\mathbf{r}}_i - \sum_i \mathbf{S}_i \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (2.82)$$

com e a energia total por átomo, \mathbf{S} tensor tensão por átomo e $\dot{\mathbf{r}}$ a velocidade.

Para calcular o valor de κ de um sistema *bulk*, o método GK fornece o valor aproximado do valor macroscópico, sendo necessário realizar várias simulações para a obtenção de um valor médio.

2.7.2 Método direto

Neste método um fluxo de calor conhecido é aplicado através da amostra a ser simulada e o gradiente da temperatura resultante $\partial T / \partial z$ é medido (LANDRY; MCGAUGHEY, 2009). A condutividade térmica é então calculada pela Lei de Fourier:

$$\kappa_{md} = \frac{-J_z}{\partial T / \partial z}. \quad (2.83)$$

O sistema consiste em uma amostra com um reservatório de calor em uma de suas extremidades e um sumidouro de calor na extremidade oposta, para a equação 2.83 as bordas estão na direção z .

O perfil de temperatura para este método pode ser visualizado na figura 2.10.

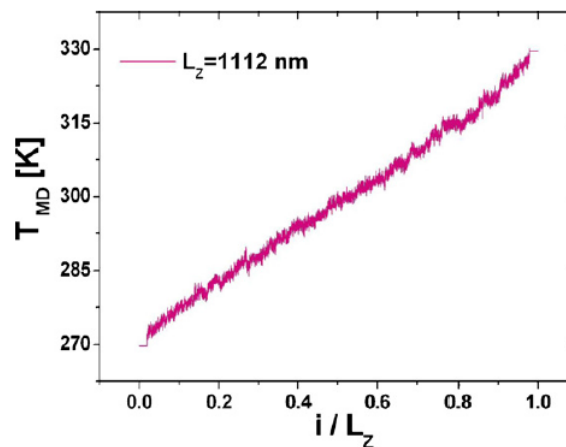


Figura 2.10: Perfil de temperatura utilizando o método direto. O termo i representa o número da região do nanofio em que a temperatura foi computada. Adaptado de (YANG; ZHANG; LI, 2010).

2.7.3 Método de Müller-Plathe

Neste método a caixa de simulação é dividida em um número par M de regiões em uma das direções da caixa. O valor da velocidade da partícula de maior energia térmica, assim, de maior velocidade, na primeira região é trocado pelo valor da velocidade da partícula de menor energia térmica da região $(M/2 + 1)$. Dessa forma, um fluxo de calor é gerado através do gradiente de temperatura entre essas duas regiões. Um esquema simples do método de Müller-Plathe pode ser visto na figura 2.11.

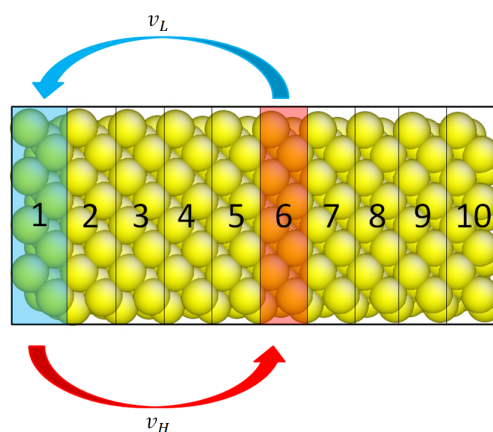


Figura 2.11: Esquema simples do método de Müller-Plathe, onde v_H e v_L representam as velocidades de maior e menor módulo, respectivamente.

Este método é denominado de *Reverse Non-Equilibrium Molecular Dynamics* ou RNEMD, por se tratar de um método reverso ao método experimental de medições da condutividade térmica. Enquanto que no método experimental, um gradiente de temperatura é gerado pela imposição de um fluxo, no método RNEMD o gradiente é imposto e gera um fluxo de calor na simulação. Foi desenvolvido por Müller-Plathe

(1997).

A condutividade térmica neste método é descrita por:

$$\kappa_{MP} = -\frac{P}{2\tau L_x L_y \langle \partial T / \partial z \rangle}, \quad (2.84)$$

com P o momento total transferido de uma fatia para a outra, L_x e L_y o tamanho da amostra nas direções x e y , e τ o tempo de simulação em que as trocas foram realizadas. O fator de 2 no denominador provém da periodicidade imposta ao sistema, uma vez que haverá um gradiente de temperatura da faixa 1 (a primeira da célula primitiva) com a faixa $(M/2 + 1)$ (média) e um da faixa média a primeira da célula imagem na direção z .

A figura 2.12 apresenta a variação da temperatura em relação ao comprimento total da amostra de simulação.

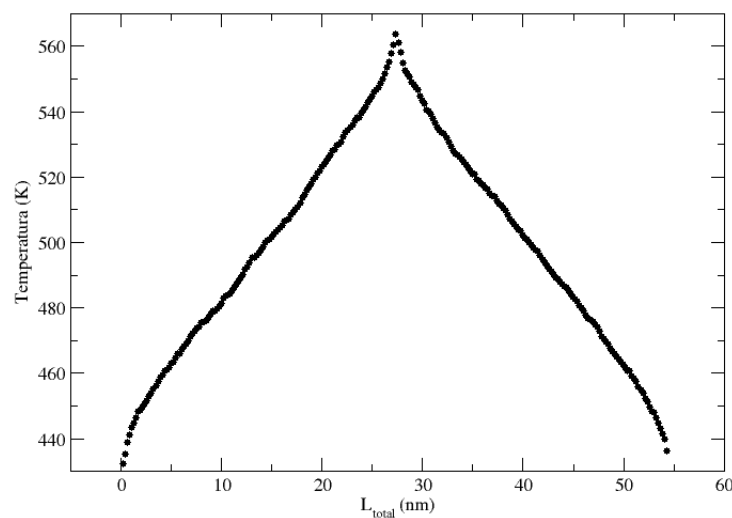


Figura 2.12: Perfil da temperatura em relação ao comprimento total de um nanofio com secção reta de 4.71 nm^2 e 54.3 nm , para o método de Müller-Plathe.

2.8 Parâmetros de simulação

Os resultados para a condutividade térmica apresentados no próximo capítulo foram obtidos com a utilização do programa LAMMPS e seguiram as definições apresentadas nesta seção. As amostras foram construídas com a repetição de uma célula de diamante, contendo 8 átomos, com parâmetro de rede igual a $0,543 \text{ nm}$, de

forma que as laterais das amostras fossem nas direções x e y e seus comprimentos na direção z.

Após construídas, as amostras foram termalizadas em um ensemble NPT por 1,1 ns e posteriormente 1,1 ns no ensemble NVE. Os tempos são definidos como a multiplicação da quantidade de passos pelo timestep utilizado. O potencial de Stillinger-Weber foi utilizado para estabelecer as interações entre os átomos de Si, utilizando os parâmetros apresentados na tabela 2.1 O *timestep* foi definido como 0,55 fs.

O método de Müller-Plathe foi empregado para o cálculo de κ , sendo a caixa de simulação dividida na direção z no dobro de células unitárias do comprimento total da amostra. As trocas de velocidades são feitas para um par de átomos a cada passo da simulação. A caixa de simulação é dividida em 250 regiões e a temperatura dessas regiões é computada a cada 1000 passos. Um exemplo da variação da temperatura em relação ao comprimento da amostra é apresentado na figura 2.12. A simulação tem um tempo total de 4,4 ns.

3 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através do uso de simulações por dinâmica molecular, conforme apresentado no capítulo 2 deste trabalho. Inicialmente, foram realizadas simulações para calcular a condutividade térmica de cristais de Si, sendo posteriormente calculada a condutividade de nanofios de Si.

3.1 Condutividade térmica para o cristal de Si

Inicialmente, aplicou-se a metodologia para o cálculo da condutividade térmica κ para o *bulk* de Si, material este com valor bem conhecido e muito estudado na literatura. Foram estudadas três configurações diferentes de célula unitária para compreender a influência das dimensões da célula. As três configurações apresentam área de seção reta igual a 4,717 nm², 7,371 nm² e 10,614 nm², ou seja, 4 × 4 uc, 5 × 5 uc, 6 × 6 uc. As amostras com seção reta 4 × 4 apresentam comprimentos L variando de 50 a 200 uc (27,150 a 108,600 nm) e diâmetro de 2,172 nm. As amostras 5 × 5 e 6 × 6, respectivamente de diâmetros 2,715 nm e 3,258 nm, apresentam comprimento máximo menor que 200 uc devido ao custo computacional. As amostras foram estudadas na temperatura de 500 K, temperatura estudada por Schelling et al. (2002) e Sellan et al. (2010). As configurações estudadas são melhores destacadas na tabela 3.1. Os resultados obtidos para as simulações dos três grupos são apresentados plotados nas figura 3.1, apresentando a relação entre κ e L .

Tabela 3.1: Configurações utilizadas para o estudo do *bulk* de Si a 500 K.

Seção	Área nm ²	Menor L (nm)	Maior L (nm)
4 × 4	4,717	13,575	54,300
5 × 5	7,371	13,575	40,725
6 × 6	10,614	13,575	27,150

Para obter o valor de κ referente ao *bulk* de Si através do método de Müller-Plathe é feita a extrapolação dos resultados para o comprimento tendendo ao infinito, difundido por Schelling et al. (2002). A abordagem descrita por Schelling et al. é referente a relação:

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{A}{\ell_{\infty}} + \frac{B}{L} \right) \quad (3.1)$$

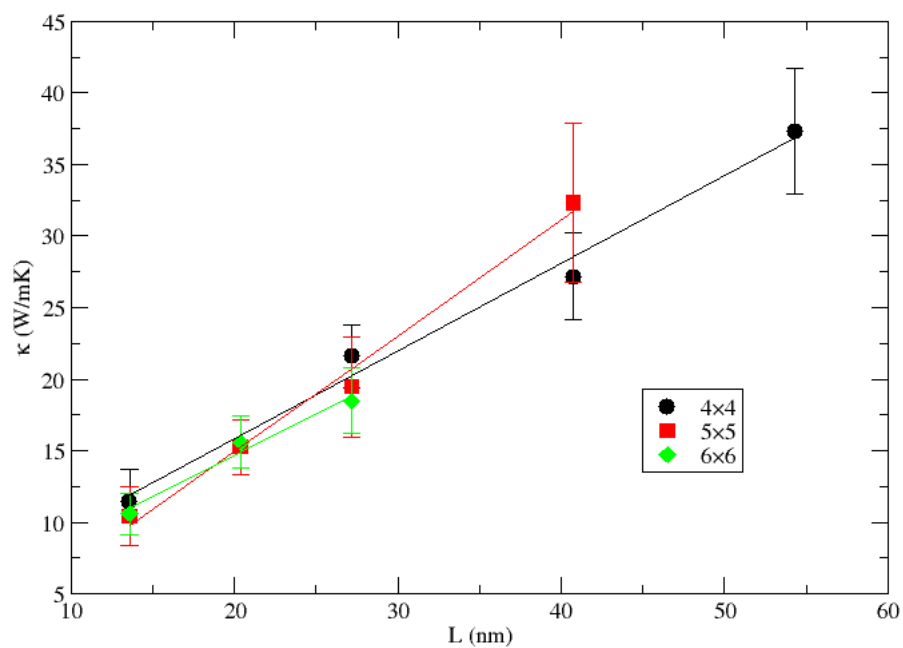


Figura 3.1: Resultados da condutividade térmica para o cristal de Si a 500 K, a partir de amostras com diferentes seções retas.

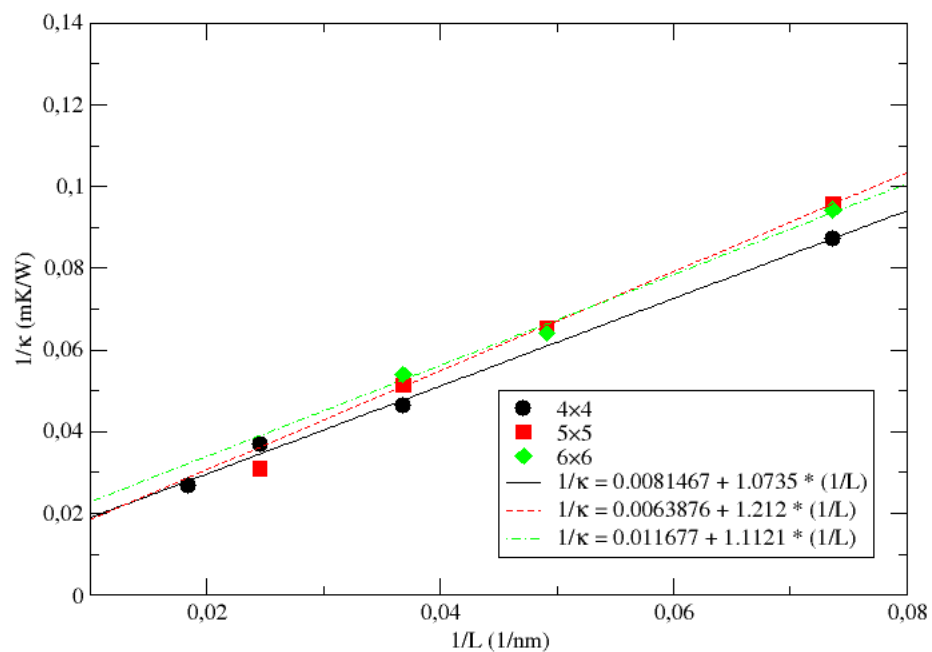


Figura 3.2: Recíproco da condutividade térmica pelo comprimento da amostra para os resultados da figura 3.1.

sendo A e B termos relacionados a velocidade dos fônons e ao parâmetro de rede, l_{∞} o máximo livre caminho médio dos fônons. O gráfico da figura 3.2 apresenta a relação de $1/\kappa$ e $1/L$ dos resultados obtidos e as extrapolações realizadas. O ponto em que a extrapolação corta o eixo de $1/\kappa$ é o valor em que a amostra apresenta comprimento tendendo ao infinito, superior a l_{∞} .

Verifica-se que os valores que as extrapolações cortam o eixo do recíproco de κ diferem entre si, isto é esperado devido às flutuações dos resultados em torno do valor esperado. Para as amostras 4×4 , o valor de κ encontrado é de 122,749 W/mK, enquanto que os valores encontrados para 5×5 e 6×6 foram de 156,553 W/mK e 85,638 W/mK, respectivamente. A partir destes resultados, um valor médio pode ser calculado para a condutividade térmica do cristal de Si, sendo este valor igual a 121,557 W/mK. Conforme Schelling et al. (2002) o valor para o cristal de Si a temperatura de 500 K é de 120 W/mK, desta forma, os resultados aqui apresentandos estão de acordo com a literatura.

Os valores de κ encontrados para as três configurações diferem entre si, referentes a afirmação de Sellan et al., em que, para determinação do valor da condutividade térmica com maior precisão usando o método de extrapolação linear é necessário amostras com comprimentos tendendo ao infinito. Desta forma, seriam necessários comprimentos maiores de amostras para que os resultados apresentassem concordância entre si.

3.1.1 Cristal de Si em diferentes temperaturas

Variações da temperatura das amostras dos cristais de Si com seção reta 4×4 foram realizadas para verificar a relação de κ com a temperatura. As temperaturas escolhidas são as que apresentam maior quantidade de referências na literatura, 300 K e 1000 K.

Os resultados de κ em relação ao comprimento L sob diferentes temperaturas são apresentados na figura 3.3 e o recíproco de κ plotado em função do recíproco de L na figura 3.4.

Para a temperatura de 500 K o valor de κ , calculado e mostrado na relação anterior entre as seções das amostras, é em torno de 122,749 W/mK. A 1000 K, o valor de κ encontrado com a extrapolação é de 67,490 W/mK, como esperado, um valor menor que para a temperatura de 500 K. Este valor está próximo do valor de 65 ± 16 W/mK apresentando na literatura e do valor experimental de 50 W/mK (SCHELLING et al., 2002). Para a temperatura de 300 K o valor esperado é próximo a 150 W/mK, valor experimental encontrado para o cristal de Si a temperatura ambiente, mas con-

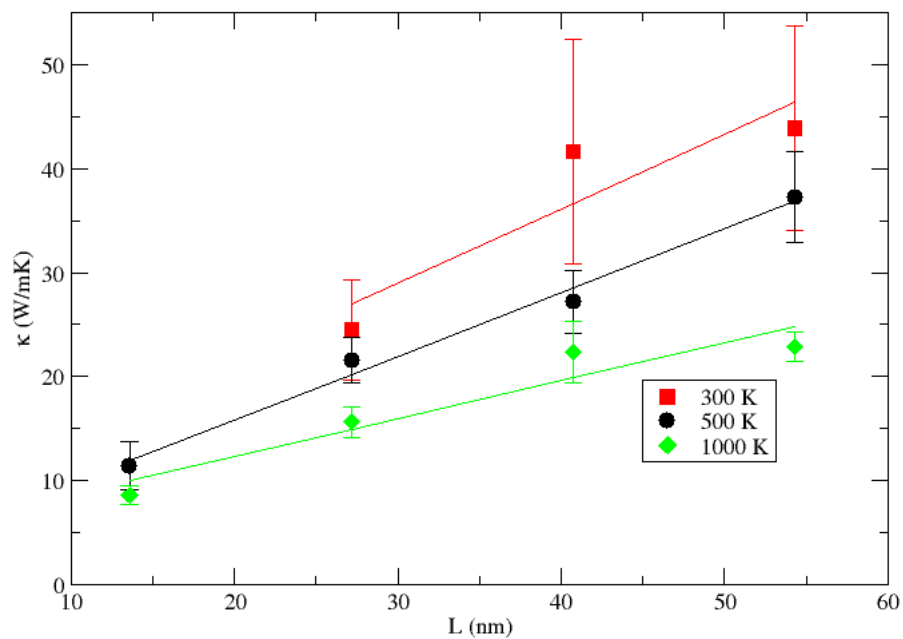


Figura 3.3: Resultados da condutividade térmica para o cristal de Si a 300, 500 e 1000 K.

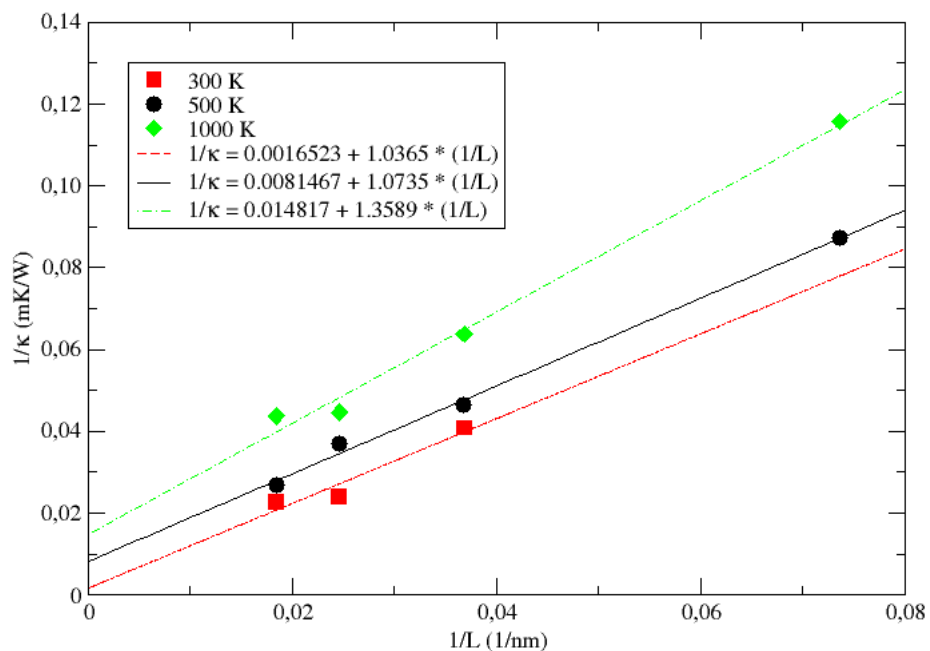


Figura 3.4: Recíproco dos resultados apresentados na figura 3.3.

forme a extrapolação no gráfico da figura 3.4, seu valor tende a 605,217 W/mK.

O valor encontrado para κ a 300 K pode ser explicado devido a não utilização

da correção quântica da temperatura na simulação. Segundo a literatura, a correção quântica da temperatura deve ser utilizada em simulações por dinâmica molecular para sistemas sob temperaturas muito abaixo da temperatura de Debye do sistema estudado, que no caso do Si é de 645 K.

3.2 Nanofios de Si

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para as simulações por dinâmica molecular para o cálculo da condutividade térmica de nanofios de Si. A maioria dos nanofios estudados foram definidos de forma a apresentar uma seção transversal quadrada com direção de crescimento [100]. Os nanofios de Si que não apresentam estas direções serão abordados na seção 3.2.5 deste capítulo. Nas simulações para nanofios, a caixa de simulação é maior que a do *bulk* de Si para que os nanofios sejam mantidos em uma região de vácuo, não interagindo com suas imagens vizinhas nas direções x e y . A região de vácuo definida apresenta uma distância de aproximadamente 50 nm entre as bordas do nanofio e da caixa de simulação.

Serão apresentados inicialmente os resultados para nanofios em relação ao comprimento e a temperatura fixa. Posteriormente são apresentados resultados para nanofios sob diferentes temperaturas, vacâncias pontuais, direções de crescimento e formas geométricas de suas seções de área.

3.2.1 Variação da condutividade térmica com o comprimento do nanofio

Inicialmente, calculamos κ para nanofios de seção 4×4 uc, com comprimentos na faixa de 10 – 200 uc (5,430 a 108,600 nm). Estes nanofios apresentam uma seção de área de $5,344 \text{ nm}^2$ e diâmetro de 2,312 nm. Os resultados da condutividade térmica destes nanofios são plotados em relação ao comprimento L dos nanofios na figura 3.5.

Como pode ser visualizado na figura 3.5 os valores de κ para nanofios são de uma a duas ordens de grandeza menores que os valores encontrados para o *bulk* de Si e tendem a aumentar com o comprimento do nanofio, porém de modo não-linear. Para nanofios de Si curtos, a densidade de fônons com energia baixa é muito pequena, assim, a condutividade é baixa. Com o aumento do comprimento, mais fônons são excitados, o que resulta em um aumento da condutividade térmica (Yang et al., 2010).

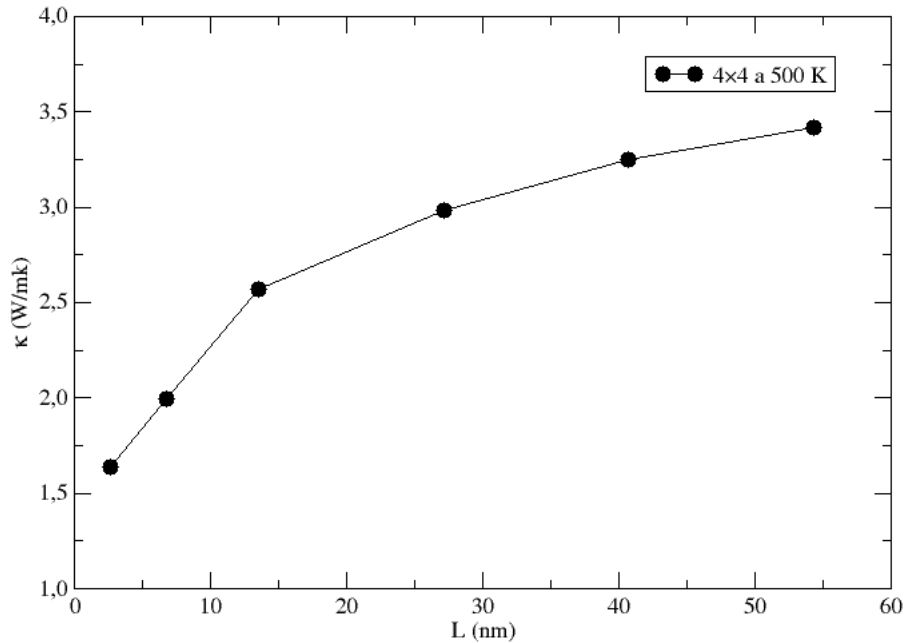


Figura 3.5: Resultados da condutividade térmica para nanofios de seção 4×4 para diferentes comprimentos L . A linha preta serve de guia para os olhos.

O método de extrapolação linear apresentado por Schelling et al. (2002) não pode ser aplicado para os nanofios, devido a dependência de κ com o comprimento L da amostra, mesmo que este seja muito maior que o livre caminho médio ℓ dos fônons, segundo apresentado por Yang et al. (2010). Ao redimensionar o gráfico da figura 3.5 são visíveis duas regiões distintas, sendo uma região inferior e outra superior a 20 nm. A figura 3.6 apresenta o gráfico da figura 3.5 em escala logarítmica e com os valores encontrados para β nas duas regiões.

Nota-se que β diminui com o aumento do comprimento, de modo que $\beta \approx 0$ é esperado para $L \rightarrow \infty$. Segundo a teoria de Li e Wang (2003), apresentada na seção 2.4.1 deste trabalho, os valores de α para as regiões são 1, 159 e 1, 110. Nota-se nos dois casos um regime superdifusivo dos fônons, porém com uma clara transição para o regime de difusão normal dos fônons, $\alpha = 1$.

3.2.2 Variação da condutividade térmica com a seção reta do nanofio

Da mesma forma que o *bulk*, foram realizadas simulações com amostras de nanofios a 500 K com diferentes seções de área, sendo elas a 4×4 , 5×5 e 6×6 . Devido ao custo computacional, alguns comprimentos não foram realizados para os

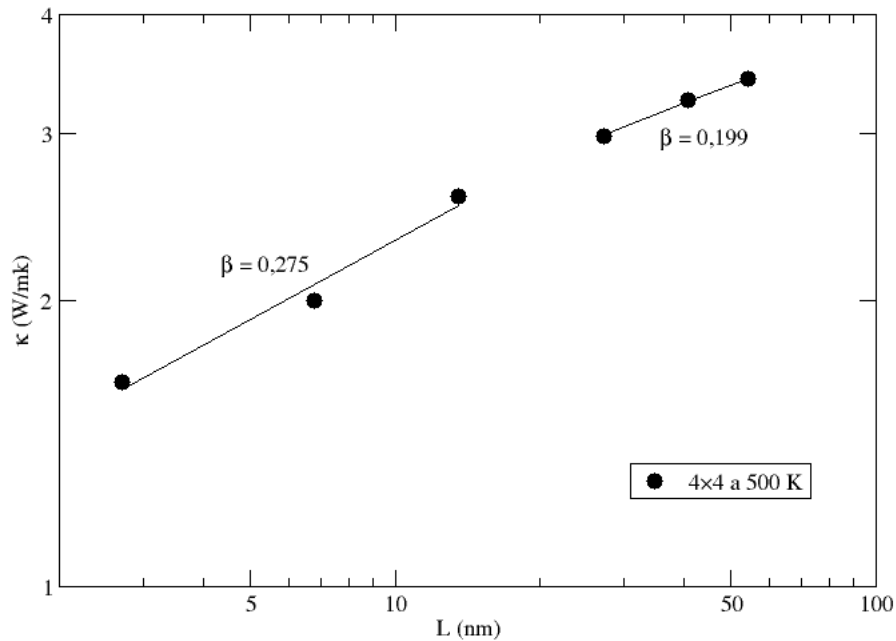


Figura 3.6: Resultados de β para nanofio com seção quadrada de 4×4 uc. Gráfico plotado em escala logarítmica.

nanofios de seções 5×5 e 6×6 . A tabela 3.2 apresenta os diâmetros, área das seções e comprimentos L dos nanofios estudados. Um nanofio 7×7 , com área de $15,516$

Tabela 3.2: Configurações das amostras dos nanofios estudadas para a temperatura de 500 K.

Seção (uc)	Diâmetro (nm)	Área (nm ²)	L_{min} (nm)	L_{max} (nm)
4×4	2,312	5,344	2,715	54,300
5×5	2,854	8,145	2,715	40,725
6×6	3,396	11,536	2,715	27,150

nm² e comprimento L de $13,575$ nm, foi simulado, obtendo um $\kappa = 4,466 \pm 0,354$ W/mK, que é plotado em conjunto aos demais resultados na figura 3.7.

Como pode ser visto na figura 3.7, há um aumento de κ com o aumento da seção dos nanofios. O aumento da seção reta do nanofio possibilita um número maior de estados acessíveis pelos modos vibracionais da rede, aumentando a condutividade térmica do sistema.

Os valores encontrados para β são apresentados na figura 3.8 e demonstram regimes superdifusivos nas duas regiões. Os valores calculados para α , conforme o esperado, apresentam uma redução com o aumento do comprimento, sendo de $1,173$ a $1,040$ para os nanofios 6×6 e de $1,223$ a $1,126$ para os 5×5 .

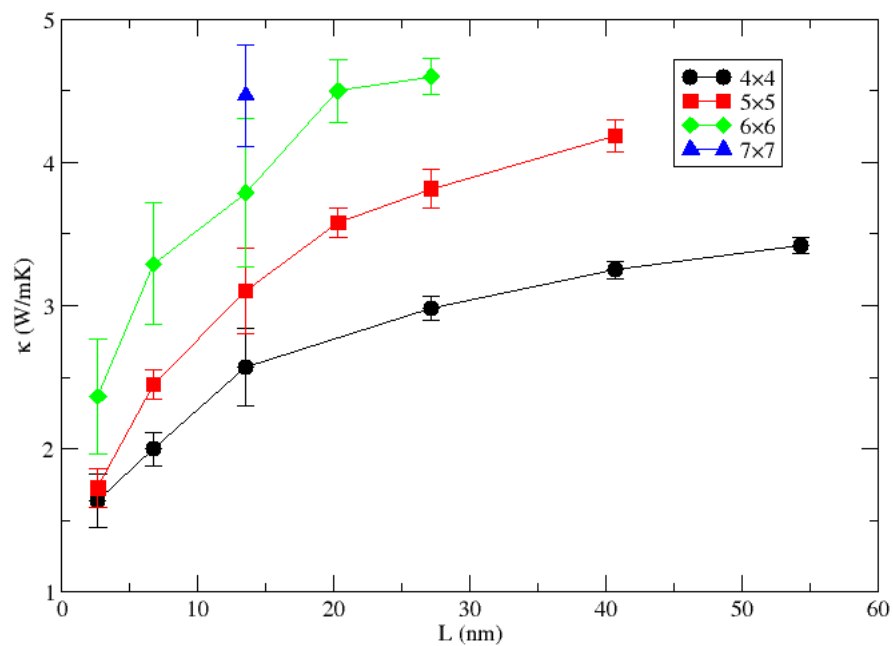


Figura 3.7: Resultados de κ para nanofios a 500 K com diferentes diâmetros.

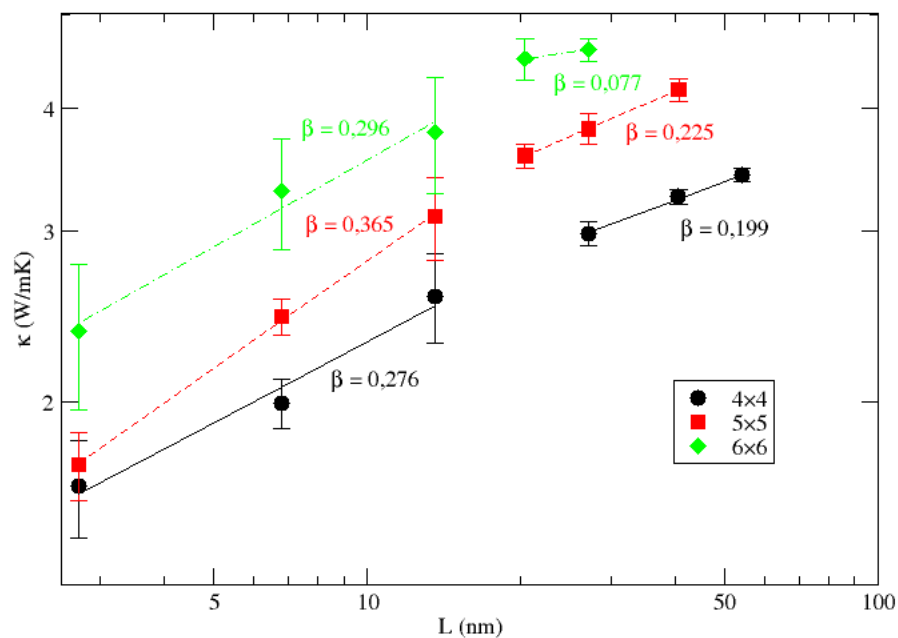


Figura 3.8: Resultados para β de nanofios de diferentes diâmetros a 500 K. Gráfico em escala logarítmica.

3.2.3 Condutividade térmica de nanofios sob diferentes temperaturas

A fim de estudar o comportamento da condutividade térmica em relação a temperatura do sistema, as amostras de nanofios de Si com seção 4×4 foram simuladas

sob as temperaturas de 300 K e 1000 K. Seus resultados são observados na figura 3.9 e vê-se um aumento de κ com a diminuição da temperatura. Os resultados para a temperatura de 500 K foram acrescentados à figura 3.9 para comparação entre as três temperaturas.

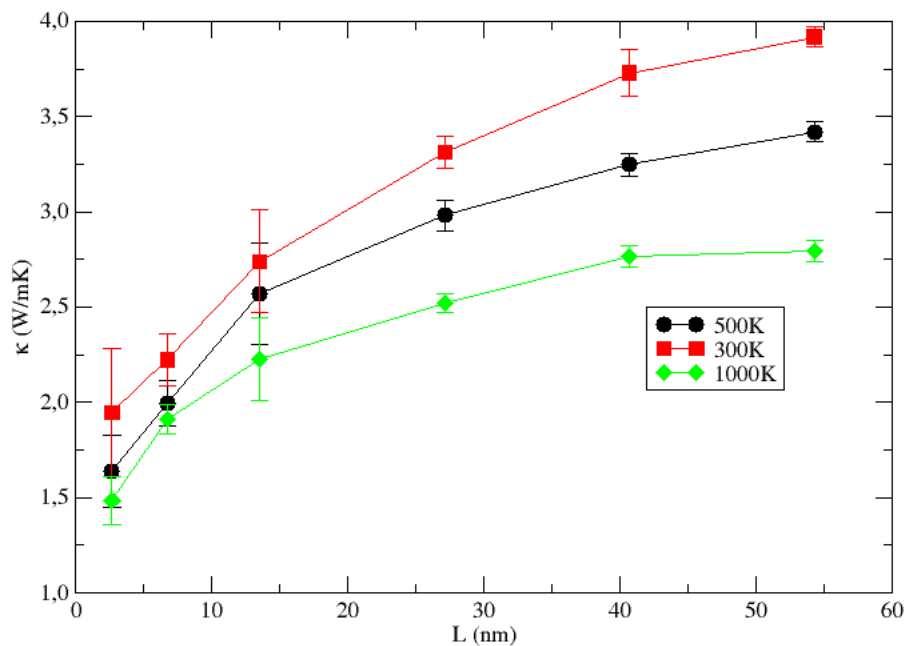


Figura 3.9: Resultados para κ de nanofios sob diferentes temperaturas. As linhas servem de guias para os olhos.

A partir dos resultados apresentados, confirma-se que com o aumento da temperatura há uma diminuição nos valores de κ em nanofios. Com o aumento da temperatura, um número maior de fônons são excitados a níveis de estados mais altos ocorrendo um aumento nos processos de espalhamento do tipo-U, processos que contribuem para a resistividade térmica da rede.

O gráfico da figura 3.10 apresenta os valores encontrados para β nas duas regiões das amostras e demonstra a não dependência do regime de fônons com a temperatura para os comprimentos estudados, uma vez que para as três temperaturas simuladas o regime permanece sendo superdifusivo.

Os valores encontrados para o coeficiente α são de 1,116 a 1,140 para 300 K e de 1,145 a 1,084 para a temperatura de 1000 K.

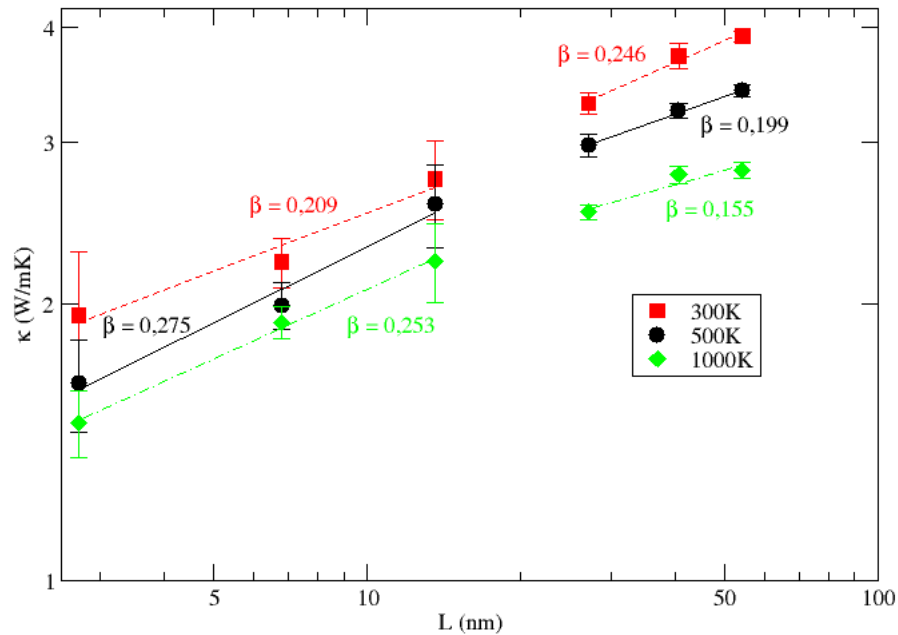


Figura 3.10: Valores de β para nanofios em diferentes temperaturas. Gráfico em escala logarítmica.

3.2.4 Condutividade térmica em nanofios com vacâncias pontuais

Defeitos na rede também alteram os valores da condutividade κ (TRITT, 2004) e para demonstrar essa alteração, foram simulados nanofios a 500 K com 8% de átomos retirados aleatoriamente das amostras de seção quadrada 4×4 . Os sítios de átomos retirados podem ser considerados como vacâncias pontuais. Os resultados obtidos para κ , a quantidade de átomos dos sistemas prístinos, N_p , dos sistemas com vacâncias, N_v , e a quantidade de átomos retirados, N_r , são apresentadas na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Resultados de κ amostras com 8% de átomos retirados.

L (nm)	N_p	N_v	N_r	κ W/mK
2,715	1450	1336	144	$0,944 \pm 0,068$
6,787	3625	3344	281	$1,457 \pm 0,088$
13,575	7250	6665	585	$1,564 \pm 0,165$
27,150	14500	13351	1149	$1,779 \pm 0,078$
40,725	21750	20031	1719	$1,950 \pm 0,031$
54,300	29000	26733	2267	$1,847 \pm 0,043$

A figura 3.11 apresenta os valores de κ pelo comprimento L das amostras e os resultados para o nanofio prístino. Pode ser visto uma redução significativa na condutividade térmica com 8% de átomos ausentes, mas esta redução não se deve

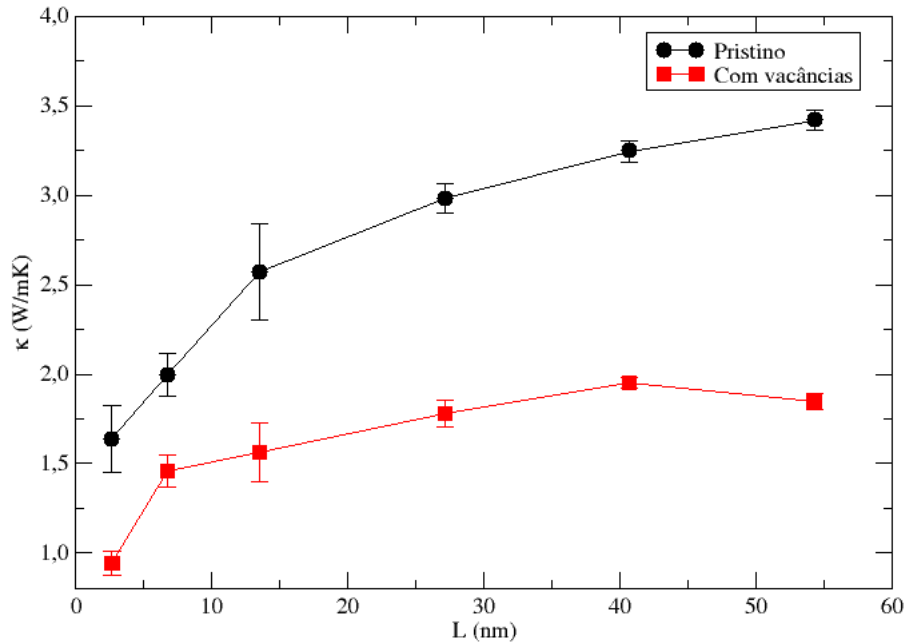


Figura 3.11: Comparação entre a condutividade térmica de um nanofio pristino (pontos pretos) com um nanofio com 8% de vacâncias pontuais (pontos vermelhos).

ao fato da diferença de átomos entre as amostras.

Os valores de β são medidos para a confirmação do regime em que os sistemas com vacâncias pontuais se encontram. Os resultados de β são apresentados na figura 3.12 e demonstram o regime superdifusivo como regime em que se encontram os sistemas estudados, com valores para α de 1,191 e 1,033.

Utilizando um nanofio pristino com comprimento de 54,300 nm, com 14500 átomos, foram feitas simulações para diferentes quantidades de átomos ausentes para analisar o comportamento de κ . As quantidades de átomos N_r relativas a 6, 10 e 35 % foram retiradas do sistema e o valor de κ utilizando a metodologia deste trabalho foi calculado para cada uma das configurações. Os valores para a condutividade κ para essas simulações podem ser vistos na tabela 3.4 e na figura 3.13.

Tabela 3.4: Resultados de κ para diferentes porcentagens.

Porcentagem	N	N_r	κ W/mK
0	14500	0	$2,980 \pm 0,083$
6	13642	858	$1,990 \pm 0,048$
8	13351	1351	$1,779 \pm 0,078$
10	13060	1440	$1,489 \pm 0,045$
35	9503	4997	$1,060 \pm 0,115$

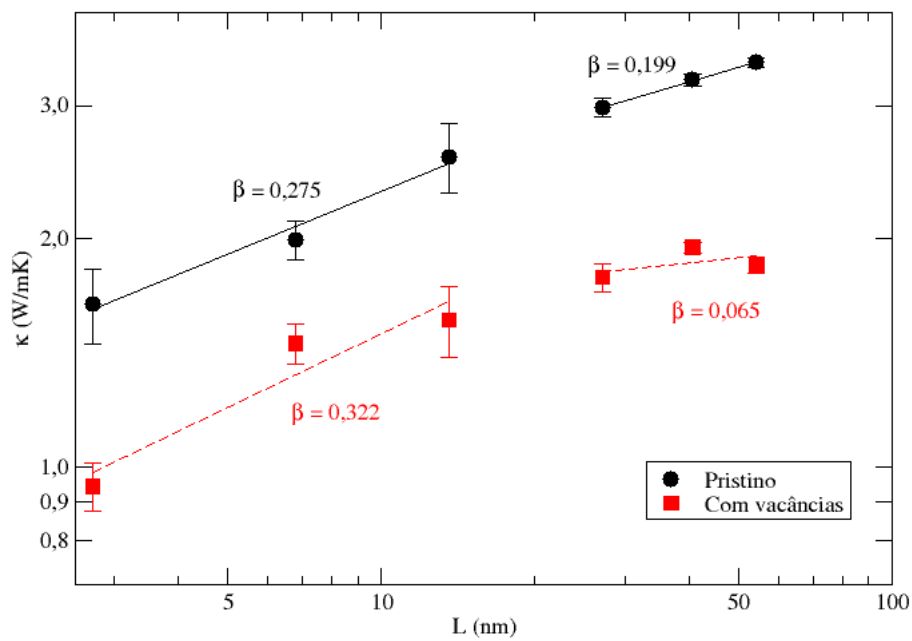


Figura 3.12: Valores de β para os resultados da figura 3.11. Gráfico em escala logarítmica.

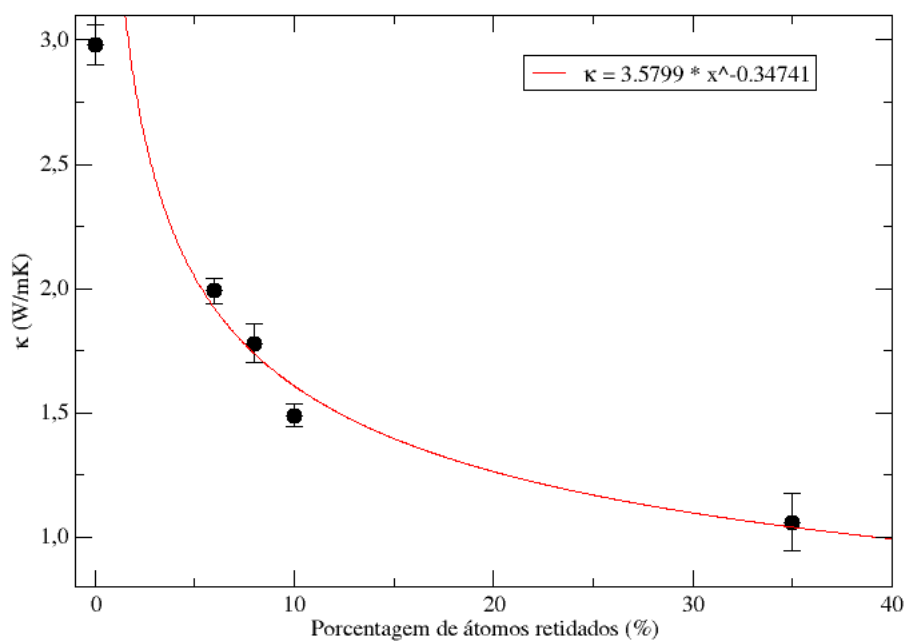


Figura 3.13: Resultado da condutividade térmica em relação a porcentagem de vacâncias pontuais na amostra.

Assim como visto para os nanofios com 8 % de vacâncias pontuais, a redução da condutividade térmica se apresenta maior com o aumento de átomos retirados.

A ausência de um átomo na rede, cria uma vacância pontual, imperfeição esta que afeta a propagação dos fônons pela rede cristalina, contribuindo na resistividade térmica da amostra. As vacâncias, assim como impurezas na rede, espalham fônons por produzirem variações locais da velocidade do som, através da mudança na densidade ou constantes elásticas (TRITT, 2004).

Maiores valores de N_r não foram simuladas devido à alta concentração de vacâncias, podendo assim, deformar o nanofio de modo a perder suas características. Os valores de porcentagens estudadas são encontrados na literatura no estudo do cristal de Si poroso, muito pesquisado devido a suas aplicações em células solares.

3.2.5 Condutividade térmica de nanofios com diferentes direções de crescimento

Conforme comentando na seção 1.1 deste trabalho, Markussen et al. (2008) demonstraram através da teoria do funcional de densidade a anisotropia da condutividade térmica de nanofios nas direções [001], [110] e [111]. Com o intuito de confirmar que o uso de simulações por dinâmica molecular determinariam um resultado aproximado ao de Markussen et al., foram realizadas simulações com amostras de nanofios com as mesmas direções de crescimento, figura 3.14, a temperatura de 500 K. Todas amostras foram construídas dentro de uma caixa de mesmo tamanho, para manter dimensões aproximadas entre elas. Posteriormente, a caixa de simulação foi aumentada de forma que houvesse uma região de vácuo de aproximadamente 50 nm ao redor do nanofio.

Os nanofios com crescimento na direção [110] apresentam nos eixos x e y as direções [00 $\bar{1}$] e [$\bar{1}$ 10], respectivamente. As direções [10 $\bar{1}$] e [$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$] foram definidas para os eixos x e y, respectivamente, nos nanofios com crescimento na direção [111].

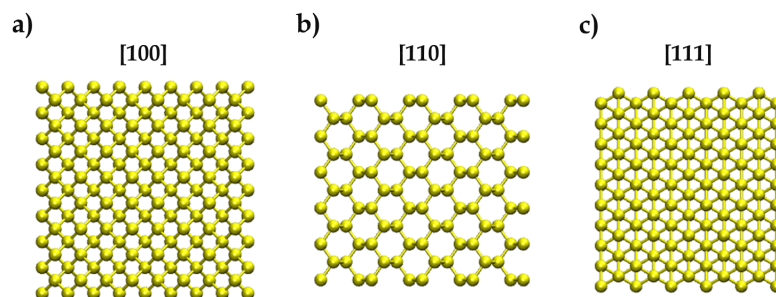


Figura 3.14: Seção reta dos nanofios com diferentes direções de crescimento sendo elas: (a) [100]; (b) [110] e; (c) [111].

Os resultados para os valores de κ calculados são apresentados no gráfico da figura 3.15. Devido a distribuição dos átomos gerar regiões ausentes de átomos para a análise do perfil da temperatura dos nanofios, alguns comprimentos não foram

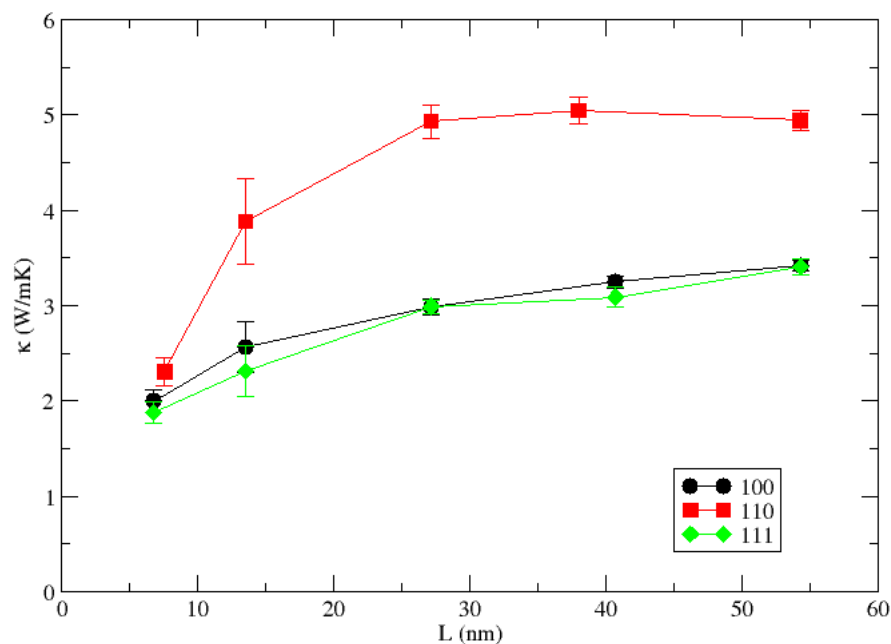


Figura 3.15: Condutividade térmica de nanofios de diferentes direções de crescimento. Linhas somente como guia para os olhos.

possíveis simular utilizando a metodologia definida neste trabalho. A partir disto, comprimentos aproximados foram simulados.

Os resultados obtidos estão de acordo com o apresentado por Markussen et al. (2008), os nanofios com crescimento na direção [110] apresentam maior condutividade térmica que os nanofios crescidos na direção [001] e [111], sendo neste trabalho uma diferença de aproximadamente 45%. Com estes resultados, é determinada a anisotropia da condutividade térmica em nanofios 4×4 de Si para as direções de crescimento estudadas. A anisotropia de κ para a direção [110] pode estar relacionada a densidade de átomos da seção transversal dos nanofios, densidade esta menor que a dos nanofios com direção de crescimento [100] e [111] (Figura 3.14).

3.2.6 Condutividade térmica de nanofios com diferentes perfis de seção transversal

Grande parte dos estudos encontrados na literatura, fazem uso de nanofios de seção quadrada, sendo este um dos motivos para ter sido utilizado como padrão neste trabalho este tipo de estrutura. A fim de verificar a existência da relação da condutividade térmica com o formato da seção de área de nanofios, foram feitas simulações para nanofios cilíndricos e nanofios romboédricos, figuras 3.16. Os na-

nanofios foram construídos de modo que tivessem diâmetros aproximados ao diâmetro 2,312 nm dos nanofios de seção quadrada. As condutividades κ calculadas para os

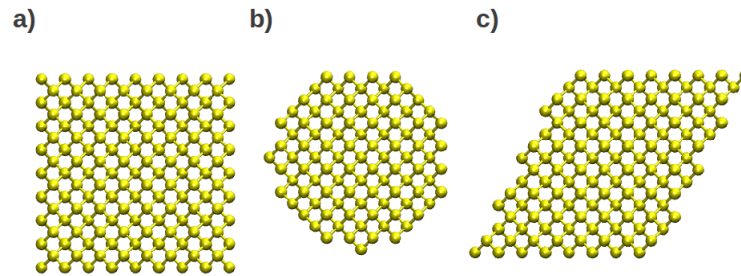


Figura 3.16: Seção reta dos nanofios estudado de forma geométrica a) quadrada, b) circular e c) romboédrica.

nanofios desta seção do trabalho são apresentadas na tabela 3.5, em conjunto com o número de átomos de cada sistema. Analisando os resultados, é possível verificar

Tabela 3.5: Resultados de κ para o nanofio cilíndrico (esquerda) e para o romboédrico(direita).

L (nm)	N_{cil}	κ_{cil} (W/mK)	L (nm)	N_{rom}	κ_{rom} (W/mK)
2,715	990	$1,242 \pm 0,089$	2,715	1280	$1,447 \pm 0,109$
6,787	2475	$1,697 \pm 0,049$	6,787	3200	$1,701 \pm 0,088$
13,575	4950	$2,091 \pm 0,216$	13,575	6400	$1,912 \pm 0,186$
27,150	9900	$2,362 \pm 0,058$	27,150	12800	$2,352 \pm 0,038$
40,725	14850	$2,468 \pm 0,044$	40,725	19200	$2,567 \pm 0,053$
54,300	19800	$2,663 \pm 0,043$	54,300	25600	$2,811 \pm 0,038$

que os valores para a condutividade térmica nos nanofios cilíndricos são próximos aos valores para κ nos nanofios romboédricos. Esta afirmação é mais fácil verificada com auxílio da figura 3.17 o qual apresenta o gráfico dos resultados plotados.

Os resultados para os nanofios de seção cilíndrica e romboédrica apresentam valores para κ cerca de 20% inferiores aos encontrados para nanofios de seção quadrada. As diferenças entre as condutividades térmicas dos nanofios cilíndricos e quadrados poderia ser determinada pela quantidade de átomos, quantidade esta que varia de 500 a 1000 átomos aproximadamente, mas devido à diferença entre os valores de κ dos nanofios romboédricos e dos nanofios quadrados que apresentam uma diferença de átomos variando de 200 a 400 átomos, a relação entre as quantidades de átomos pode ser descartada.

A redução do espalhamento dos fônons pelas bordas nos nanofios pode ser considerada como explicação da diferença de κ destes nanofios.

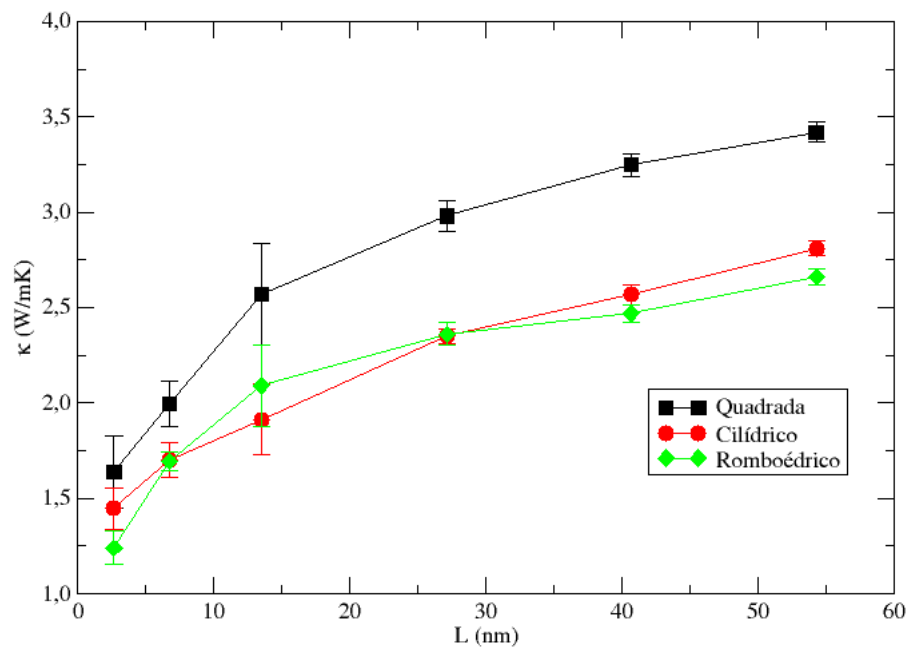


Figura 3.17: Condutividade térmica para nanofios com diferentes seções de área.

4 CONCLUSÃO

Fora mostrado nesse trabalho, através de simulações por dinâmica molecular, que a condutividade térmica κ para o cristal de Si a 500 K é de aproximadamente 121,557 W/mK. Mostrou-se ainda, que a condutividade térmica dos cristais é inversamente proporcional a temperatura do sistema, sendo encontrado um valor de 67,490 W/mK a 1000 K e 605,217 W/mK a 300 K. Conforme encontrado na literatura, pode-se notar que há necessidade de amostras com comprimentos maiores que os estudados para valores mais coerentes com o experimental.

Os nanofios estudados apresentaram valores para κ de até duas ordens de grandeza menor que o cristal de Si, desta forma, podem ser considerados maus condutores térmicos. Para a determinação de sua eficiência termoelétrica, cálculos quânticos são necessários para o estimativa da condutividade elétrica e da constante de Seebeck destes nanofios.

Ao estudar nanofios fora encontrada a proporcionalidade de κ com o comprimento dos nanofios, seguindo a relação $\kappa \sim L^\beta$, apresentando valores de β entre 0 e 1. Estes valores determinam que as amostras estudadas estão em um regime superdifusivo dos fônons, com tendência a passar ao regime de difusão normal com o aumento do comprimento L . Além disso, κ é diretamente proporcional ao tamanho da seção reta dos nanofios, havendo um número maior de estados acessíveis dos modos vibracionais. Em acordo com as propriedades macroscópicas, κ apresenta uma relação inversa a temperatura em nanofios de Si. A redução de κ pode ser verificada com a existência de vacâncias pontuais no sistema, vacâncias essas que contribuem para a resistividade térmica.

Um aumento significativo de 45% fora apresentado para nanofios com direção de crescimento [110] em relação nanofios sob as direções [100] e [111], demonstrando uma anisotropia da condutividade térmica entre estes sistemas. Além disso, uma redução de cerca de 20% fora encontrada para nanofios cilíndricos e romboédricos em comparação a nanofios de seção quadrada. A quantidade de átomos entre os sistemas romboédricos e quadrático são próximos, sendo assim, a redução possivelmente ocorre devido as interações dos fônons com as bordas do sistema.

Espera-se utilizar os resultados obtidos neste trabalho como base para o estudo da condutividade térmica de nanofios de outros elementos e diferentes estruturas, como super-redes. Além disso, pretende-se realizar cálculos quânticos para a determinação da eficiência termoelétrica das estruturas estudadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL., A. I. B. et. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. **Nature**, v. 451, n. 7175, p. 168–171, 2010.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. Oxford: Clarendon Press, 1991. 385 p.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Belmont: Brooks/Cole, 1976. 826 p.

BERA, C. Monte Carlo simulation of thermal conductivity of Si nanowire: An investigation on the phonon confinement effect on the thermal transport. **Journal of Applied Physics**, v. 112, p. 074323–1–074323–4, 2012.

BOHR, M. **Silicon Technology Leadership for the Mobility Era**. 2014. Acesso em 04 fev. 2014. Disponível em: <<http://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/silicon-technology-leadership-presentation.html>>.

CHANG, C. W.; OKAWA, D.; GARCIA, H.; MAJUMDAR, A.; ZETTL, A. Breakdown of Fourier's Law in Nanotube Thermal Conductors. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 7, p. 075903–1–075903–4, 2008.

CHANG, H.-Y.; TSYBESKOV, L. Thermal Properties and Heat Transport in Silicon-Based Nanostructures. In: PAVESI, L.; TURAN, R. (Ed.). **Silicon Nanocrystals**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. cap. 5, p. 105–154.

CHEN, Y.-R.; JENG, M. S.; CHOU, Y. W.; YANG, C. C. Molecular dynamics simulation of the thermal conductivities of Si nanowires with various roughnesses. **Computational Materials Science**, v. 50, p. 1932–1936, 2011.

CIRIACO, D. **Por que os microchips são feitos de silício?** jul. 2013. Acesso em 04 fev. 2014. Disponível em: <<http://www.tecmundo.com.br/ciencia/41506-por-que-os-microchips-sao-feitos-de-silicio-.htm>>.

FANG, J.; PILON, L. Scaling laws for thermal conductivity of crystalline nanoporous Si based in molecular dynamics simulations. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 064305–1–064305–10, 2011.

FAVERO, F. W. **Solvatação de alcalóides em fluidos supercríticos por simulação de dinâmica molecular**. 2006. 106 p. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. Orlando: Academic Press, 2002. 638 p.

HAILE, J. M. **Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992. 489 p.

HE, Y.; SAVIC, I.; DONADIO, D.; GALLI, G. Lattice thermal conductivity of semiconducting bulk materials: atomistic simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 16209–16222, 2012.

HESS, B.; SPOEL, D. van der; LINDAHL, E. **GROMACS User Manual**. [S.l.], 2010. Disponível em: <<http://www.gromacs.org>>.

HOCHBAUM, A. I.; AL., R. C. et. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. **Nature**, v. 451, n. 7175, p. 163–167, 2008.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd - visual molecular dynamics. **J. Molec. Graphics**, v. 14, p. 33–38, 1996.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 572 p.

LANDRY, E. S.; MCGAUGHEY, A. J. H. Effect of interfacial species mixing on phonon transport in semiconductor superlattices. **Physical Review B**, v. 79, p. 075316–1–075316–8, 2009.

LEE, J.-H.; GALLI, G. A.; GROSSMAN, J. C. Nanoporous Si as an Efficient Thermoelectric Material. **Nano Letters**, v. 8, n. 11, p. 3750–3754, 2008.

LEE, J.-H.; GROSSMAN, J. C.; REED, J.; GALLI, G. Lattice thermal conductivity of nanoporous Si: molecular dynamics study. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 223110–1–223110–3, 2007.

LI, B.; WANG, J. Anomalous Heat Conduction and Anomalous Diffusion in One-Dimensional Systems. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 4, p. 044301–1–044301–4, 2003.

LI, D.; WU, Y.; KIM, P.; SHI, L.; YANG, P.; MAJUMDAR, A. Thermal conductivity of individual silicon nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 14, p. 2934–2936, 2003.

LIU, L.; CHEN, X. Effect of surface roughness on thermal conductivity of silicon nanowires. **Journal of Applied Physics**, v. 107, p. 033501–1–033501–5, 2010.

LIU, L.-C.; HUANG, M.-J. Thermal conductivity modeling of micro- and nanoporous silicon. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 49, n. 9, p. 1547–1554, 2010.

LIU, S.; XU, X.; XIE, R.; ZHANG, G.; LI, B. Anomalous heat conduction and anomalous diffusion in low dimensional nanoscale systems. **European Physical Journal B**, v. 85, p. 337, 2012.

MA, D. D. D.; LEE, C. S.; AU, F. C. K.; TONG, S. Y.; LEE, S. T. Small-Diameter Silicon Nanowire Surface. **Science**, v. 299, n. 5614, p. 1874–1877, 2003.

MARKUSSEN, T.; JAUHO, A.-P.; BRANDBYGE, M. Heat Conductance Is Strongly Anisotropic for Pristine Silicon Nanowires. **Nano Letters**, v. 8, n. 11, p. 3771–3775, 2008.

MARTINEZ, L.; BORIN, I. A.; SKAF, M. S. Fundamentos de Simulação por Dinâmica Molecular. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Ed.). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. [S.l.]: Livraria da Física, 2007. cap. 12.

MULLER-PLATHE, F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. **Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 14, p. 6082, 1997.

PLIMPTON, S.; THOMPSON, A.; CROZIER, P. **LAMMPS Users Manual**. [S.l.], 2003. Disponível em: <<http://lammps.sandia.gov/>>.

PUREUR, P. **Estado Sólido**. Porto Alegre: Instituto de Física, 2010. 284 p.

RURALI, R. Colloquium: Structural, electronic, and transport properties of silicon nanowires. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, n. 1, p. 427–449, 2010.

SARKAR, J.; KHAN, G. G.; BASUMALLICK, A. Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template. **Bulletin of Materials Science**, v. 30, n. 3, p. 271–290, 2007.

SCHELLING, P. K.; PHILLPOT, S. R.; KEBLINSKI, P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. **Physical Review B**, v. 65, p. 144306–1–144306–12, 2002.

SELLAN, D. P.; LANDRY, E. S.; TURNEY, J. E.; MCGAUGHEY, A. J. H.; AMON, C. H. Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions. **Physical Review B**, v. 81, p. 214305–1–214305–10, 2010.

SHAO, M.; MA, D. D. D.; LEE, S.-T. Silicon Nanowires - Synthesis, Properties, and Applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, n. 27, p. 4264–4278, 2010.

STILLINGER, F. H.; WEBER, T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. **Physical Review B**, v. 31, n. 8, p. 5262–5271, 1985.

TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. **Physical Review B**, v. 37, n. 12, p. 6991–7000, 1988.

TIPLER, P. A. **Física Moderna**. Rio de Janeiro - RJ: Editora Guanabara Dois, 1981. 422 p.

TRITT, T. M. **Thermal Conductivity: Theory, Properties and Applications**. Nova York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. 290 p.

VOLZ, S. G.; CHEN, G. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 4, p. 2056–2058, 1999.

WRASSE, E. O. **Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e termoelétricas de nanofios de PbSe e PbTe**. 2013. 202 p. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

YANG, N.; ZHANG, G.; LI, B. Violation of Fourier's law and anomalous heat diffusion in silicon nanowires. **Nano Today**, v. 5, p. 85–90, 2010.