

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO – FATEC-SP
MATERIAIS, PROCESSOS E COMPONENTES ELETRÔNICOS (MPCE)

FELIPE GONDIM CARLUCCI

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL: DINÂMICA DE ELÉTRONS NO
GRAFENO

SÃO PAULO

2014

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO – FATEC-SP

FELIPE GONDIM CARLUCCI

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL: DINÂMICA DE ELÉTRONS NO
GRAFENO**

Monografia apresentada à

Faculdade de Tecnologia de São Paulo para a obtenção

do título de Tecnólogo em Materiais, Processos e

Componentes Eletrônicos

SÃO PAULO

2014

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO – FATEC-SP

FELIPE GONDIM CARLUCCI

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL: DINÂMICA DE ELÉTRONS NO
GRAFENO**

Monografia apresentada à

Faculdade de Tecnologia de São Paulo para a obtenção

do título de Tecnólogo em Materiais, Processos e

Componentes Eletrônicos

Orientador: Prof. Dr. Norberto Helil Pasqua

SÃO PAULO

2014

“A frase mais excitante que se pode ouvir na ciência, aquela que anuncia novas descobertas, não é ‘Eureka!’ e sim ‘Isto é divertido!’”

Isaac Asimov

AGRADECIMENTOS

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) do CNPq pelo total apoio ao trabalho, o que foi fundamental para a aquisição de um *notebook* em que realizei todas as simulações.

Agradeço ao Prof. Dr. Norberto Helil Pasqua pela orientação, advertências e por me iniciar nos métodos científicos, graças a este trabalho procuro compreender os fenômenos físicos de uma forma mais profunda.

Agradeço também à Prof.^a Silvia Wapke Graf pela ajuda em dúvidas que envolviam matemática, suas orientações também foram fundamentais nesta jornada acadêmica. Sou grato também pela confiança que ela depositou em mim para ser monitor de Cálculo I e II durante dois semestres seguidos. Neste período compreendi que ensinar é aprender de uma maneira mais profunda.

Um agradecimento não poderia faltar também ao Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperi por sempre mostrar interesse pelo meu trabalho fazendo perguntas pertinentes e por citar uma frase de Thomas Edison que ainda me inspira: “Talento é 1% inspiração e 99% transpiração”.

De certa forma sou grato a todos os professores da FATEC-SP pelos ensinamentos valiosos transmitidos, esta faculdade ampliou minha visão de mundo e despertou meu interesse por assuntos que antes não dava o devido valor.

Finalmente, não poderiam faltar agradecimentos aos colegas de MPCE Emmanuele Pitsis, Christian Nemeth, Daniele Santana, Marcel Castilho, Gabriel Soga e Heidi Erbert pelo convívio, pela troca de conhecimentos com os nossos trabalhos de graduação e pelas horas de estudo.

RESUMO

Este trabalho baseou-se no estudo, por simulações computacionais, das propriedades elétricas de uma “fita” de grafeno em função de alguns parâmetros físicos como comprimento, largura, temperatura e campo elétrico externo. Para tal tarefa, desenvolveu-se um programa em linguagem de programação *Fortran 90* que simula uma corrente elétrica sobre o material. Adotou-se a técnica computacional de Dinâmica Molecular (DM), fazendo uso do algoritmo de *Verlet* para calcular posições e acelerações das partículas para cada incremento de tempo (Δt). Além disso, foram atribuídos modelos de potenciais clássicos para as interações entre elétrons (Lei de Coulomb) e modelos de potenciais semi-empíricos (baseados em parâmetros experimentais) para interações entre elétrons e a estrutura cristalina do grafeno. Para avaliar as propriedades elétricas, utilizou-se a teoria clássica da condutividade (1ª e 2ª Lei de Ohm) e foram realizadas simulações com fitas em escala nanométrica à temperatura ambiente.

O programa desenvolvido permite a simulação de fitas em diversas configurações, e os resultados obtidos demonstraram que a precisão das simulações aumentou conforme as dimensões da fita tornaram-se maiores. Os menores desvios obtidos em relação aos valores informados pela literatura para corrente e condutividade foram, respectivamente, 6,7% e 7,3% para a fita de maior dimensão, sendo o comprimento o parâmetro de principal influência.

Palavras-chaves: Grafeno, simulação computacional, dinâmica eletrônica.

ABSTRACT

This work was based on the study of the electrical properties of a graphene sheet, according to some physical parameters, such as length, width, temperature and external electric field. For this task, a program in *Fortran 90* programming language was developed, which simulates an electrical current on the material. The Molecular Dynamics (MD) computational technique was adopted, which used the *Verlet* algorithm to calculate positions and accelerations of the particles for each time increment (Δt). Moreover, classical potentials models were attributed for interactions between electrons (Coulomb's law) and semi empirical potentials models (based on experimental parameters) were attributed for interactions between electrons and the honeycomb lattice. In order to evaluate the electrical properties, the classical theory of conductivity (1st and 2nd Ohm's law) was chosen and simulations with nanometric graphene sheets at room temperature were performed.

The program developed could simulate sheets in many configurations and the results demonstrated that the model became more precise as the sheets became larger. The smallest errors obtained in relation to the values reported in the literature for current and conductivity were, respectively, 6.7% and 7.3% for the largest sheet, the length was the parameter of major influence.

Keywords: Graphene, computational simulation, electronic dynamics.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Estrutura eletrônica do grafeno	2
1.2. Estrutura cristalina do grafeno	3
1.3. Objetivo do trabalho.....	5
1.4. O programa de simulação.....	5
2. Métodos da Pesquisa	5
2.1. Modelo de escalas reduzidas	6
2.2. Condições iniciais do sistema	6
2.2.1. Disposição dos átomos e dos elétrons em uma matriz	6
2.2.2. Distribuição das velocidades	7
2.3. Algoritmo de <i>Verlet</i>	8
2.4. Interações elétron-elétron.....	10
2.4.1. Força elétrica.....	10
2.4.2. Força magnética	11
2.5. Potencial semi-empírico (elétron-átomos)	12
2.6. Barreira de potencial nas bordas da fita de grafeno	14
2.7. Monitoramento da corrente sobre o grafeno	16
2.8. Estudo das propriedades elétricas.....	18
2.9. Efeitos dissipativos na dinâmica	18
3. Resultados e Discussões.....	19
3.1. Dinâmica de elétrons (Sem campo elétrico externo).....	20
3.2. Dinâmica de elétrons (com campo elétrico externo).....	23
3.3. Simulações realizadas	25
4. Conclusão.....	28
5. Referências.....	29
6. Apêndice	31
6.1. Apêndice A.....	31
6.2. Apêndice B.....	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Estrutura cristalina do grafeno e (b) observação do grafeno por esfoliação de grafite, imagem da referência [3].....	1
Figura 2: Hibridização sp^2 do carbono [5].....	2
Figura 3: Representação das ligações pi e sigma no grafeno [6].....	2
Figura 4: Estrutura eletrônica do grafeno, a banda de condução está em cima (vermelho) e a banda de valência está embaixo (azul). O círculo vermelho indica um dos Cones de Dirac [7].....	3
Figura 5: Outras estruturas gráficas: fulerenos 0D (à esquerda), nanotubos de carbono 1D (centro) e o grafite 3D (à direita). Imagem da referência [8].	4
Figura 6: Célula unitária da rede cristalina no espaço primitivo (editado de [2]).	4
Figura 7: Desenho esquemático simplificado da entrada de mais elétrons no sistema. .	10
Figura 8: Modelos de potenciais quântico (à esquerda) e clássico (à direita).	13
Figura 9: Potencial semi-empírico para uma fita de grafeno 2x1.....	14
Figura 10: Potencial semi-empírico com acréscimo de uma barreira de potencial nas bordas.	15
Figura 11: Sistema fechado (sem corrente elétrica) com barreiras de potencial em todas as bordas.	15
Figura 12: Elétrons atravessando a seção transversal, o movimento deles é da esquerda para a direita.	17
Figura 13: Fluxograma simplificado do programa.	19
Figura 14: Interface gráfica.	20
Figura 15: Dinâmica de elétrons sem um campo elétrico externo (bolinhas azuis representam átomos, bolinhas vermelhas os elétrons e as bolinhas verdes as barreiras).	21
Figura 16: Programa em execução (sem campo elétrico).....	22
Figura 17: Dinâmica de elétrons com a influência de um campo elétrico externo (bolinhas vermelhas são átomos e as azuis são elétrons).	23
Figura 18: Programa em execução (com aplicação de uma ddp na fita).	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Simulação com variação do comprimento.....	25
Tabela 2: Comparação dos valores de corrente.	25
Tabela 3: Condutividade média das simulações realizadas.....	25
Tabela 4: Simulações com largura variável.....	26
Tabela 5: Comparação da corrente elétrica.	26
Tabela 6: Comparação da condutividade.....	27

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Fita de grafeno 4x2 (quatro hexágonos na horizontal por dois na vertical) em escala reduzida.....	6
Gráfico 2: Corrente medida durante simulação (sem campo elétrico externo).	22
Gráfico 3: Corrente elétrica medida durante a simulação.	24
Gráfico 4: Condutividade da fita 6x4, o valor médio foi calculado após 10 fs instante no qual se atinge um patamar.	26

1. Introdução

O grafeno, isolado pela primeira vez em 2004 pelos professores da *Manchester University* Andre K. Geim e Konstantin S. Novoselov, é uma promessa de surgimento de uma nova classe de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, eletromecânicos e de sensores. Trata-se de um material composto por uma simples folha plana de átomos de carbono, compactados em uma estrutura cristalina hexagonal (figura 1a) com distância entre átomos de carbono igual a $1,42\text{\AA}$ [1]. A observação do grafeno foi possível do modo mais simples que se pode imaginar: um pouco de grafite e uma fita adesiva. O método consistia em colar um pedaço de fita adesiva numa amostra de grafite e retirá-la cuidadosamente com o intuito de remover algumas camadas. Esta mesma fita era colada em outras fitas de forma a remover cada vez mais e mais camadas até finalmente ser colada em um substrato de silício com 300 nm de óxido de silício no topo e cuidadosamente retirada para enfim depositar uma monocamada sobre o substrato (figura 1b). Por causa da diferença de caminho óptico entre a região com e sem grafeno, este pode ser facilmente identificado em um microscópio óptico pela diferença de contraste entre amostra e substrato. [2]

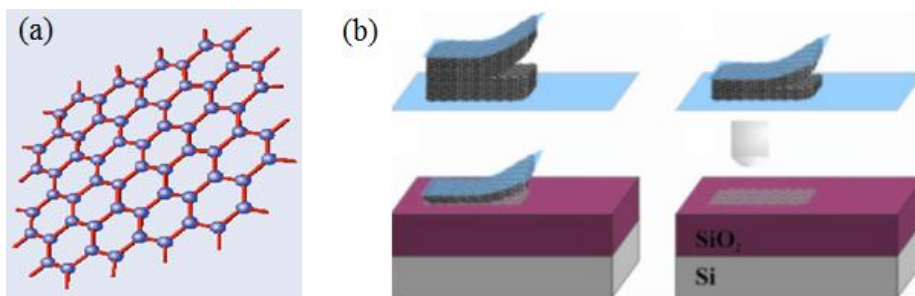


Figura 1: (a) Estrutura cristalina do grafeno e (b) observação do grafeno por esfoliação de grafite, imagem da referência [3].

O que torna este material tão interessante são suas propriedades: o grafeno tem elevada resistência mecânica sendo 200 vezes mais forte que o aço, conduz eletricidade de forma mais eficiente do que o cobre, supera todos os outros materiais como condutor de calor além de ser quase transparente e tão denso que até átomos de hélio não conseguem atravessá-lo. [4] Uma aplicação de interesse em nanotecnologia são os transistores de grafeno. Para avaliar se atendem ou não às altas expectativas, as propriedades e especificidades desse novo material têm de ser analisadas em sua totalidade. Para tanto, a simulação computacional faz-se uma ferramenta de notável importância prática nessa análise.

1.1. Estrutura eletrônica do grafeno

No grafeno, os orbitais da camada de valência de cada átomo de carbono apresentam a hibridização sp^2 . Neste tipo de hibridização os orbitais s e p se combinam para formar novos orbitais de menor energia total, resultando em três orbitais híbridos $2sp^2$ e em outro orbital não hibridizado $2p_z$ [5] como mostra a figura 2:

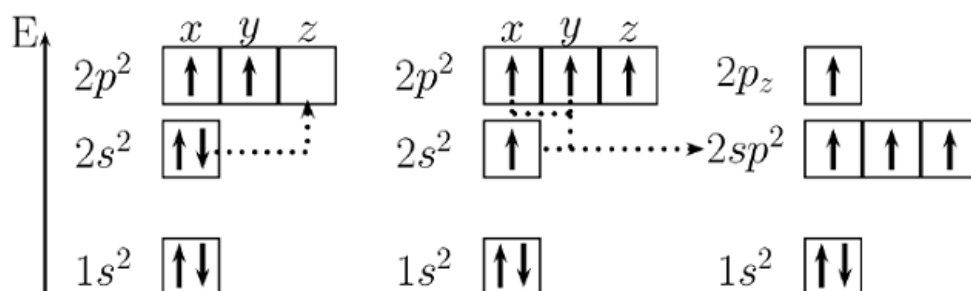


Figura 2: Hibridização sp^2 do carbono [5].

Os três orbitais $2sp^2$ formam as ligações σ (sigma) no mesmo plano da folha de grafeno e, por serem ligações covalentes fortes, são responsáveis pelas propriedades mecânicas e elásticas além de serem as ligações formadoras da rede hexagonal. No caso dos orbitais $2p_z$, estes formam as ligações π (pi) perpendiculares ao plano do grafeno gerando um “mar” de orbitais π sobre a superfície do material; os elétrons destes orbitais estão fracamente ligados aos átomos e podem se locomover através da rede cristalina mais facilmente, assim estes elétrons são os mais relevantes para determinar as propriedades elétricas do grafeno e é por este motivo que é considerada a contribuição de um elétron por átomo de carbono, denominado elétron π , quando se estuda suas propriedades elétricas [6].

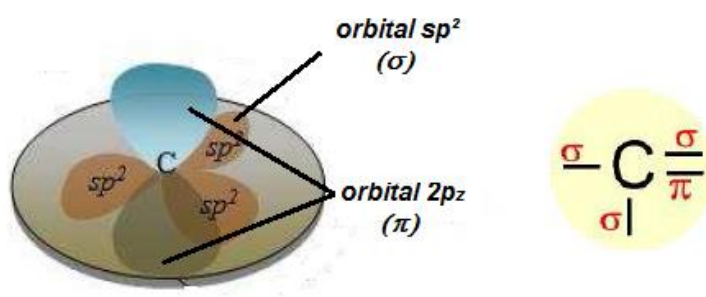


Figura 3: Representação das ligações pi e sigma no grafeno [6].

O diagrama de bandas dos elétrons π é formado pela banda de valência (representada por π) e pela banda de condução (representada por π^*). Utilizando o método de *tight-binding* (ligações fortes) é possível obter uma expressão analítica (será apresentada mais adiante) para a energia potencial da figura 4. Nesta figura os potenciais de valência e de condução tocam-se em seis pontos onde estão localizados os átomos (tais pontos são chamados de Cones de Dirac), caracterizando um *gap* nulo e por isso o grafeno pode ser considerado como um material metálico. [5]

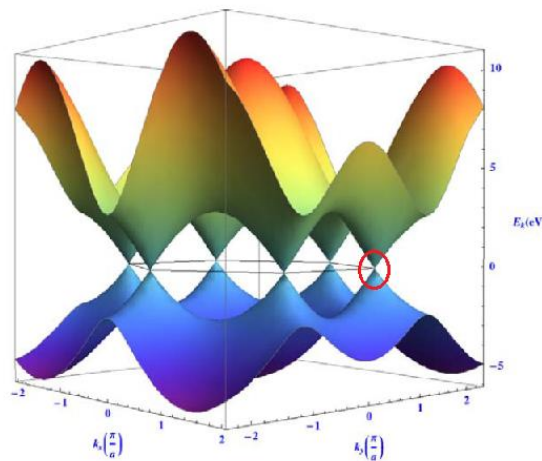


Figura 4: Estrutura eletrônica do grafeno, a banda de condução está em cima (vermelho) e a banda de valência está embaixo (azul). O círculo vermelho indica um dos Cones de Dirac [7]

1.2. Estrutura cristalina do grafeno

O grafeno é uma monocamada planar de átomos de carbono em uma rede bidimensional (2D), tipo “favos de mel” e serve como base para a construção de outras estruturas gráficas de diferentes dimensões conforme a figura 5. [8]

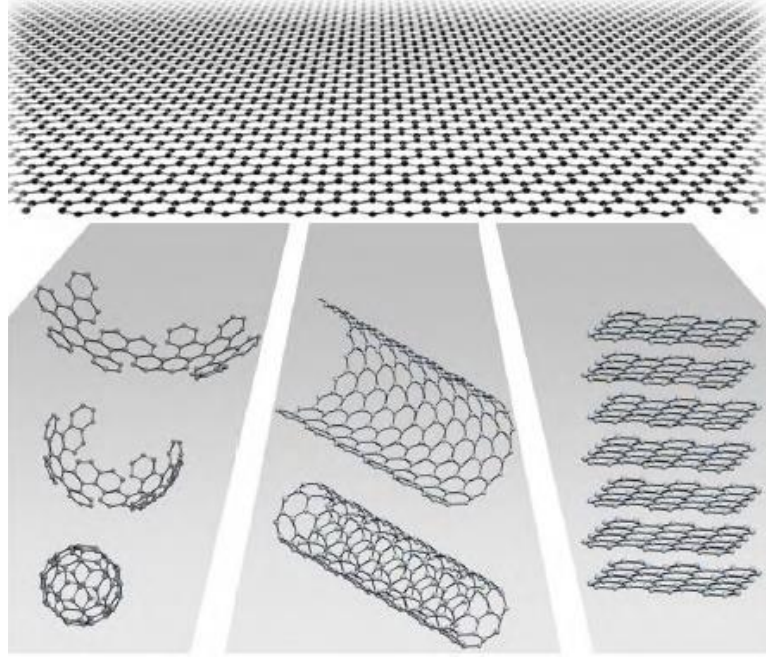


Figura 5: Outras estruturas gráficas: fulerenos 0D (à esquerda), nanotubos de carbono 1D (centro) e o grafite 3D (à direita). Imagem da referência [8].

A célula unitária da rede cristalina do grafeno é formada por dois átomos de carbono inequivalentes A e B (losango hachurado na figura 6).

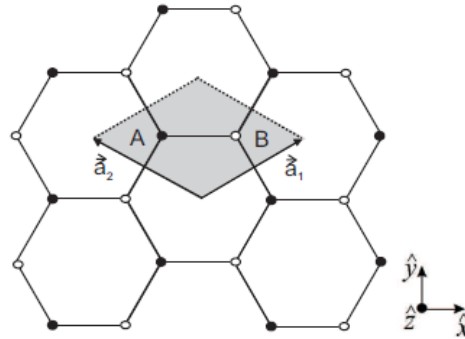


Figura 6: Célula unitária da rede cristalina no espaço primitivo (editado de [2]).

Os vetores a_1 e a_2 representados na figura 6 possuem as seguintes coordenadas cartesianas:

$$\vec{a}_1 = \frac{a_{cc}}{2} (3\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad (1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a_{cc}}{2} (-3\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad (2)$$

onde a_{cc} , aresta de cada hexágono, é a menor distância entre os átomos de carbono.

1.3. Objetivo do trabalho

A proposta de trabalho com o grafeno – de dimensões finitas, estático, ligado a eletrodos, disposto no vácuo e no escuro – é simular nele uma dinâmica eletrônica e determinar propriedades elétricas em função de parâmetros como dimensões físicas, temperatura inicial e campo elétrico externo. Para esta tarefa optou-se pela linguagem de programação *Fortran 90*. A técnica computacional adotada se baseia na dinâmica molecular (DM) e o algoritmo utilizado é o de *Verlet*, por permitir tratar a dinâmica classicamente.

1.4. O programa de simulação

O programa desenvolvido é basicamente composto por três sub-rotinas principais. A primeira sub-rotina tem a finalidade de realizar a construção matemática da rede cristalina do grafeno e distribuir de forma aleatória a direção e o sentido das velocidades iniciais dos elétrons. A segunda sub-rotina calcula a aceleração resultante sobre cada elétron do sistema a partir de interações entre elétrons (potencial coulombiano), entre elétrons e átomos (potencial semi-empírico), e potenciais de ionização nas laterais não ligadas aos eletrodos (barreiras de potencial). A terceira e última sub-rotina calcula as novas posições e velocidades resultantes conforme a evolução do tempo. Monitorando as posições é possível quantificar a corrente elétrica sobre o material e estudar suas propriedades elétricas.

2. Métodos da Pesquisa

A Dinâmica Molecular é uma técnica computacional versátil para estudar sistemas microcanônicos. Seus métodos se baseiam nos princípios da mecânica dependente do tempo e dos átomos que compõem um sistema. [9] Neste trabalho os elétrons serão considerados como partículas carregadas sujeitas a interações sob a influência de um campo elétrico externo. A dinâmica será totalmente tratada de forma clássica, usando apenas conceitos de física básica (mecânica e eletromagnetismo).

Devido à falta de um software específico para as pesquisas, o rumo tomado foi o de desenvolver um próprio e a linguagem de programação adotada foi o *Fortran 90*.

2.1. Modelo de escalas reduzidas

Para facilitar cálculos computacionais, todas as grandezas físicas do sistema estarão em escala reduzida. Para criar uma escala reduzida, faz-se necessário obter um valor crítico (valor de referência) retirado do próprio sistema e assim cria-se uma escala em que a unidade representa um próprio parâmetro do sistema [10]:

$$G_r = \frac{G}{G_c} \quad (3)$$

G_r é a grandeza em escala reduzida e G_c é um parâmetro retirado do sistema, este parâmetro deve possuir a mesma unidade de medida da grandeza G , assim todo valor em escala reduzida é adimensional e para obter o valor real da grandeza basta multiplicar G_c por G_r (Encontram-se no apêndice A as grandezas do sistema em escala reduzida).

2.2. Condições iniciais do sistema

2.2.1. Disposição dos átomos e dos elétrons em uma matriz

Os átomos de carbono estarão todos dispostos em uma matriz bidimensional. A distância entre cada átomo está na escala reduzida, ou seja, as arestas dos hexágonos possuem um valor unitário. O preenchimento de cada linha e coluna desta matriz segue uma sequência baseada em parâmetros da rede cristalina do grafeno como mostra o gráfico 1. É possível escolher as dimensões da fita a partir do número de hexágonos que irão compô-la na vertical e na horizontal.

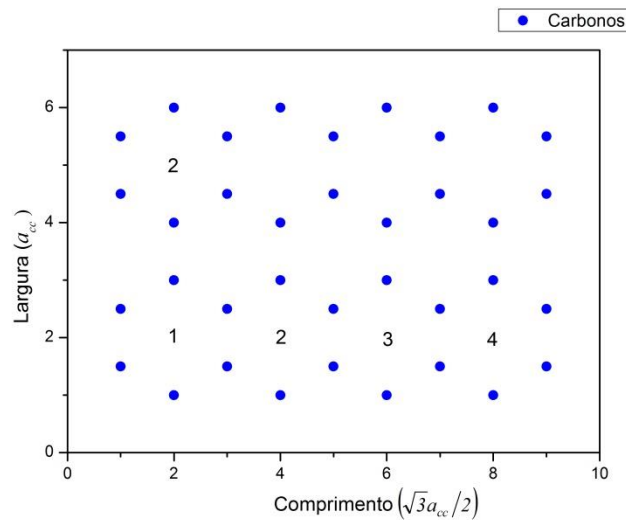


Gráfico 1: Fita de grafeno 4x2 (quatro hexágonos na horizontal por dois na vertical) em escala reduzida.

2.2.2. Distribuição das velocidades

No modelo clássico da condução de eletricidade (modelo de Drude) os elétrons livres são tratados como um gás de partículas clássicas sujeitas à estatística de Boltzmann [11]. Isto resulta numa energia cinética média dada por:

$$K_{média} = \frac{3}{2} k_B T \quad (4)$$

Em que k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em kelvins; para determinar a velocidade usa-se a outra definição de energia cinética:

$$\frac{1}{2} m_e \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

Explicitando $\langle v \rangle^2$ da equação obtém-se a velocidade quadrática média:

$$\langle v \rangle^2 = \frac{3 k_B T}{m_e} \quad (5)$$

As velocidades iniciais dos elétrons e suas respectivas direções no espaço serão geradas por outra sub-rotina que fornece números aleatórios; as componentes das velocidades nas direções x e y serão dadas por:

$$\begin{aligned} v_x &= v \cos(2n\pi) \\ v_y &= v \sin(2n\pi) \end{aligned} \quad (6)$$

onde n é um número real compreendido entre 0 e 1 gerado aleatoriamente, assim é possível reproduzir o movimento aleatório dos elétrons sobre o material. Depois de atribuídas as velocidades, a média das velocidades quadráticas será calculada da seguinte maneira:

$$\langle v \rangle^2 = \sum_i^{N_e} \left(\frac{v_x^2 + v_y^2}{N_e} \right) \quad (7)$$

N_e é o número de elétrons presente no material, que é igual ao número de átomos de carbono. Comparando (5) e (7) percebe-se que são cálculos que podem ter resultados diferentes, por isso é criado um fator de correção para torná-las proporcionais:

$$\langle v \rangle^2 \propto \frac{3k_B T}{m_e}$$

$$fator = \frac{3k_B T}{m_e} \cdot \frac{1}{\langle v \rangle^2} \quad (8)$$

Este fator será utilizado no momento do cálculo das velocidades resultantes em x e em y :

$$v_{rx} = \left(v_x - \overline{v_x} \right) \cdot fator$$

$$v_{ry} = \left(v_y - \overline{v_y} \right) \cdot fator \quad (9)$$

Este procedimento adotado na equação 9 servirá para a anulação do movimento do centro de massa do sistema, garantindo que a fita de grafeno não se mova como um todo.

2.3. Algoritmo de *Verlet*

O algoritmo de *Verlet* pode ser utilizado em simulações computacionais e jogos eletrônicos para tornar bastante real o movimento de corpos e objetos [12]. Este algoritmo é obtido por meio da expansão em série de Taylor até segunda ordem. É um método que calcula a cada iteração (Δt), a posição (equação 10) e a aceleração (equação 11) de cada i -ésima partícula do sistema.

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (10)$$

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = -\frac{1}{m} \vec{\nabla} U_i(\vec{r}_i(t + \Delta t)) \quad (11)$$

A aceleração sobre cada elétron é obtida a partir de interações entre elétrons (potencial coulombiano), entre elétrons e átomos (potencial semi-empírico), e por interações com as bordas da fita (barreiras de potencial). Podem ser feitas melhorias no algoritmo de *Verlet* para obter as velocidades das partículas do sistema, com o método *Velocity Verlet* [13] é possível calcular as posições e velocidades no instante $t + \Delta t$ a partir do tempo t de acordo com as equações abaixo (para mais detalhes ver apêndice B):

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (12)$$

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{a}_i(t)}{2} \Delta t \quad (13)$$

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = -\frac{1}{m} \vec{\nabla} U_i(\vec{r}_i(t + \Delta t)) \quad (14)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\vec{a}_i(t + \Delta t)}{2} \Delta t \quad (15)$$

Para a dinâmica será considerada na condição inicial do sistema a contribuição do elétron do orbital $2p_z$, também chamado de elétron π . Este elétron é originário da hibridização sp^2 do carbono e é o mais relevante para o estudo das propriedades de transporte eletrônico, uma vez que este é fracamente ligado ao átomo e pode se locomover livremente pela rede cristalina. [6]

Isto não implica que haverá sempre um elétron por átomo de carbono no sistema. Como as condições de simulação envolvem o grafeno ligado a eletrodos, estes servirão como uma fonte de elétrons para o sistema. Isto será semelhante a uma condição de contorno (muito utilizada em simulações de dinâmica molecular), porém levam em consideração as seguintes condições:

- No estado inicial n a velocidade do elétron é nula;
- A componente de aceleração na direção x deve ser maior do que zero;

Esta condição de contorno parte da premissa que a admissão de novos elétrons no sistema será nas regiões cujo jogo de forças que atuam sobre ele será favorável para isto, ou seja, a força externa (F_{ext}) devido à presença do campo elétrico deve ser maior do que a força interna (F_{int}) de repulsão devido aos outros elétrons no sistema.

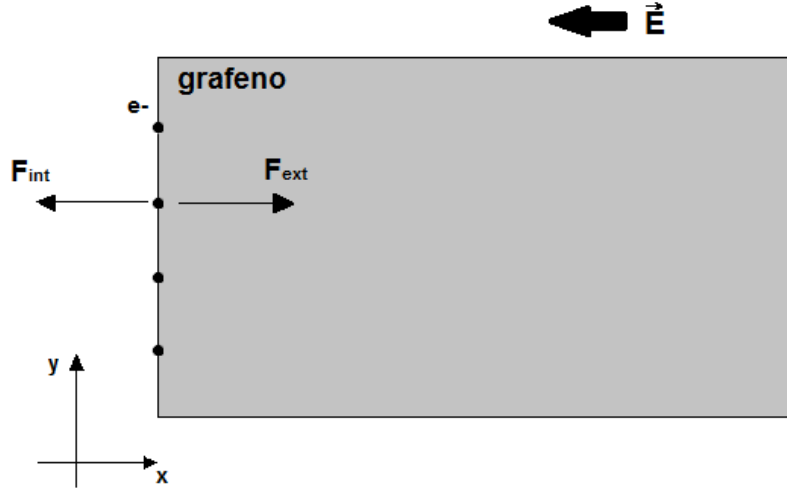


Figura 7: Desenho esquemático simplificado da entrada de mais elétrons no sistema.

No estado inicial n tem-se as seguintes condições:

$$\vec{r}_n = x_{min} \hat{i} + y_n \hat{j} \quad y_{min} \leq y_n \leq y_{max}$$

$$\vec{v}_n = 0$$

$$\vec{a}_n = a_x \hat{i} + a_y \hat{j}$$

onde x_{min} representa o ponto de início do grafeno. A posição em y para a entrada de novos elétrons é determinada a partir da condição $F_{ext} > F_{int}$. Se a condição é satisfeita, um novo elétron é computado no sistema e o algoritmo de *Verlet* tratará de calcular as próximas posições e acelerações durante a dinâmica.

2.4. Interações elétron-elétron

2.4.1. Força elétrica

Para a interação de cada elétron com os demais elétrons do sistema, a função potencial utilizada é dada pelo potencial coulombiano:

$$U_{ee}(\vec{r}_{ij}) = k_0 \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (16)$$

onde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ é a distância entre dois elétrons. As forças entre cada elétron podem ser diretamente calculadas, na forma vetorial, por:

$$\vec{F}_{ee}(\vec{r}_{ij}) = k_0 \frac{e^2}{(r_{ij})^2} \hat{r}_{ij} \quad (17)$$

onde “ e ” é o valor da carga elementar do elétron k_0 é a constante eletrostática no vácuo. O vetor unitário \hat{r}_{ij} é obtido normalizando \vec{r}_{ij} para um comprimento unitário:

$$\hat{r}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (18)$$

Substituindo (18) em (17) obtêm-se:

$$\vec{F}_{ee}(\vec{r}_{ij}) = k_0 \frac{e^2}{(r_{ij})^3} \vec{r}_{ij} \quad (19)$$

2.4.2. Força magnética

Será atribuída também uma interação magnética devido ao movimento dos elétrons pelo material. Partindo da suposição que cada elétron seja um fio condutor infinitesimal, aplicando a Lei de Biot-Savart tem-se um campo magnético dado por [14]:

$$\vec{B}_{ij} = \frac{\mu_0 e}{4\pi} \cdot \frac{\vec{v}_j \times \hat{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|^2} \quad (20)$$

Substituindo (18) em (20) obtêm-se o campo magnético em função do vetor posição \vec{r}_{ij}

$$\vec{B}_{ij} = \frac{\mu_0 e}{4\pi} \cdot \frac{\vec{v}_j \times \vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|^3} \quad (21)$$

Como o sistema é bidimensional, ou seja, há somente componentes de velocidade e posição nas direções x e y , o produto vetorial resultará em um campo magnético perpendicular e as forças magnéticas estarão orientadas no mesmo plano do grafeno.

O campo magnético que atuará sobre um elétron devido ao movimento de outro elétron será dado por:

$$\vec{B}_{ij} = \frac{\mu_0 e}{4\pi r_{ij}^3} [v_{xi}(y_j - y_i) - v_{yi}(x_j - x_i)] \quad (22)$$

A força magnética atuando sobre este elétron será:

$$\vec{F}_i = e \vec{v}_i \times \vec{B}_{ij} \quad (23)$$

Resolvendo este produto vetorial, têm-se a seguinte equação para computar as interações magnéticas entre as partículas:

$$\vec{F}_i = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi r_{ij}^3} [v_{xi}(y_j - y_i) - v_{yi}(x_j - x_i)] \cdot (v_{yj}\hat{i} - v_{xj}\hat{j}) \quad (24)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo dada por $4\pi \times 10^{-7}$ H/m. Como o cálculo da interação é feito entre duas partículas por vez, os índices i e j servem para diferenciar cada partícula.

2.5. Potencial semi-empírico (elétron-átomos)

As interações dos elétrons com os átomos de um material cristalino são dadas por potenciais periódicos responsáveis por formarem suas bandas de energia. Para o grafeno, é possível obter este tipo de potencial a partir do método de *tight-binding* que fornece a dispersão de energia dos elétrons π e as respectivas bandas de condução (π^*) e de valência (π). A expressão matemática para representar esta dispersão, incluindo apenas interações entre primeiros vizinhos, é dada por [2]:

$$E(k) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 f(k)}{1 \pm s_0 f(k)} \quad (25)$$

Em que o sinal (+) fornece a banda de valência e o sinal (-) fornece a banda de condução do material. O parâmetro ε_{2p} é a energia do orbital $2p_z$; seu valor experimental é de -9,27 eV [3], γ_0 é a interação entre os átomos mais próximos da rede e seu valor varia entre -2,5 a -3 eV, s_0 mede a sobreposição das funções de onda e seu valor é de 0,129 eV [2,15] e por último $f(k)$ é uma função que fornece a informação sobre a geometria da rede cristalina do grafeno dada por:

$$f(k) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3}{2} a k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_y\right)} \quad (26)$$

Percebe-se pelas equações (25) e (26) que o espaço tratado passou a ser o espaço recíproco, pois este método engloba os efeitos quânticos do movimento dos elétrons sobre o cristal. Como o modelo físico adotado neste trabalho se baseia

fundamentalmente nos princípios da física clássica, será adotado um potencial semi-empírico, ou seja, baseando-se nos parâmetros experimentais dados pelo método de *tight-binding* será adotado um potencial semelhante (pseudopotencial) para uma fita de grafeno de dimensões finitas (diferentemente do método de *tight-binding* que adota um potencial periódico para um grafeno de dimensões infinitas).

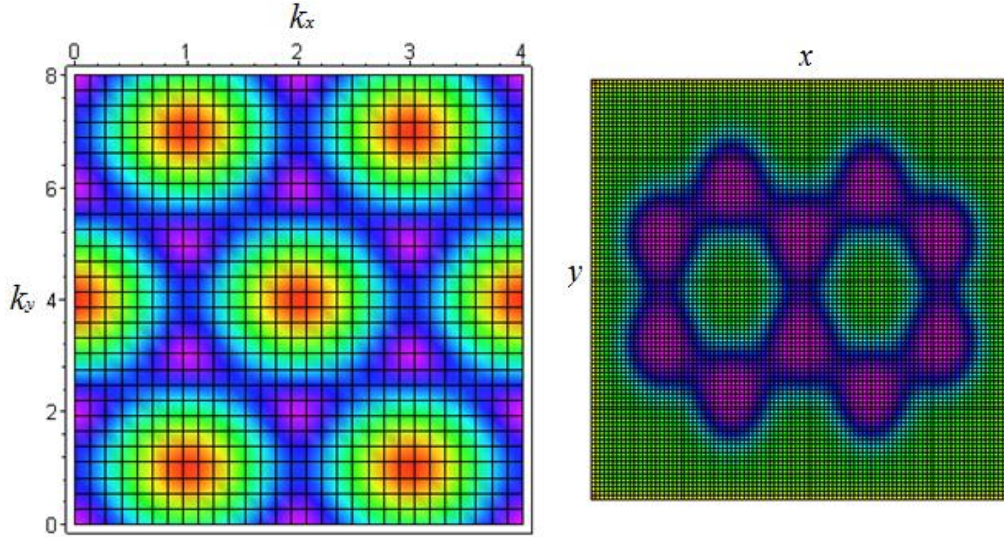


Figura 8: Modelos de potenciais quântico (à esquerda) e clássico (à direita).

O potencial proposto para o modelo possui parâmetros que podem ser ajustados; as regiões dos Cones de Dirac do grafeno são aproximadas por curvas gaussianas e este é escrito da seguinte maneira:

$$U(\vec{r}) = -U_0 e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{r}_0|^\beta} \quad (27)$$

onde r_0 é a posição do átomo de carbono; r é a posição do elétron; U_0 é a energia potencial do orbital $2p_z$ que vale $-9,27$ eV e α e β são os parâmetros ajustáveis do potencial.

Para a aplicação deste potencial adotou-se algumas condições de contorno dadas por:

$$\vec{r} = \vec{r}_0 \quad U(\vec{r}) = -U_0 \quad (28)$$

$$|\vec{r} - \vec{r}_0| = a_{cc}/2 \quad U(\vec{r}) = -2U_0 e^{-\alpha \left(\frac{a_{cc}}{2}\right)^\beta} = -U_1 \quad (29)$$

$$|\vec{r} - \vec{r}_0| = a_{cc} \quad U(\vec{r}) = -6U_0 e^{-\alpha(a_{cc})^\beta} = -U_2 \quad (30)$$

Para distâncias maiores que $2a_{cc}$ assume-se que a interação seja suficientemente fraca, portanto $U = 0$.

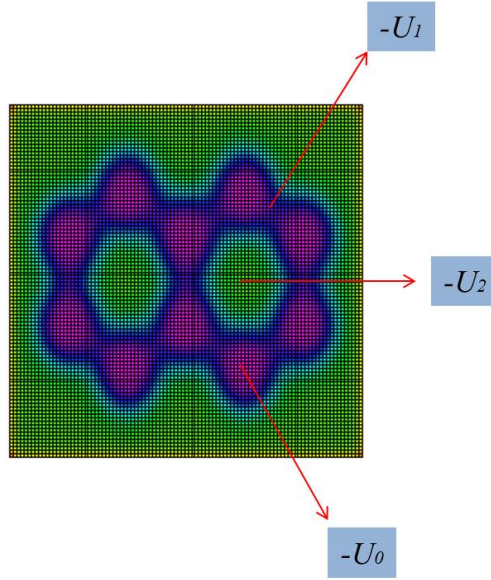


Figura 9: Potencial semi-empírico para uma fita de grafeno 2x1.

Para determinar os valores de α e β resolve-se um sistema de equações usando (29) e (30) e adota-se $a_{cc} = 1$ (escala reduzida do potencial). Dessa forma demonstra-se que:

$$\alpha = \ln\left(\frac{6U_0}{U_2}\right) \quad (31)$$

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{\ln(6U_0/U_2)}{\ln(2U_0/U_1)}\right)}{\ln 2} \quad (32)$$

A partir deste potencial, a força sobre cada elétron do sistema devido aos átomos da rede pode ser calculada pelo gradiente desse potencial:

$$\vec{F}_{ec} = -\vec{\nabla} U_i \quad (33)$$

2.6. Barreira de potencial nas bordas da fita de grafeno

Na dinâmica dos elétrons pelo material, duas configurações diferentes serão adotadas: sistema aberto e sistema fechado. O sistema será aberto quando é aplicado um

campo elétrico externo na fita; nesta configuração haverá barreiras de potencial apenas nas laterais, permitindo um fluxo contínuo de elétrons pelo material. A figura 10 é uma demonstração desta configuração. Tais barreiras servem para representar os limites do material; assume-se que os elétrons não deverão atravessar estes limites.

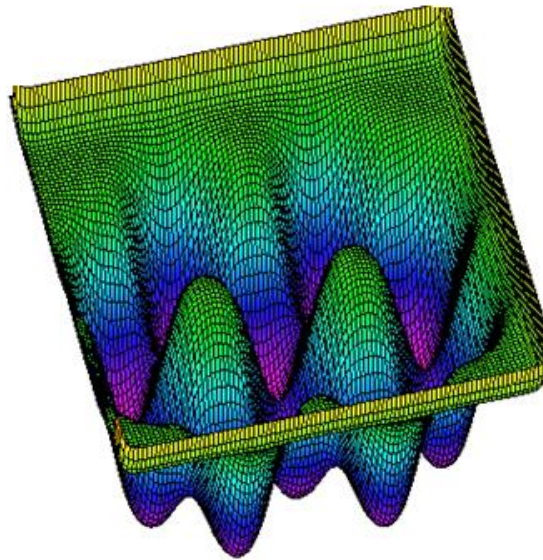


Figura 10: Potencial semi-empírico com acréscimo de uma barreira de potencial nas bordas.

A outra configuração (sistema fechado) servirá para estudar o sistema sem aplicação de um campo elétrico externo. Nesta configuração haverá barreiras de potencial em todas as extremidades da fita, o número de elétrons é constante (um elétron por átomo).

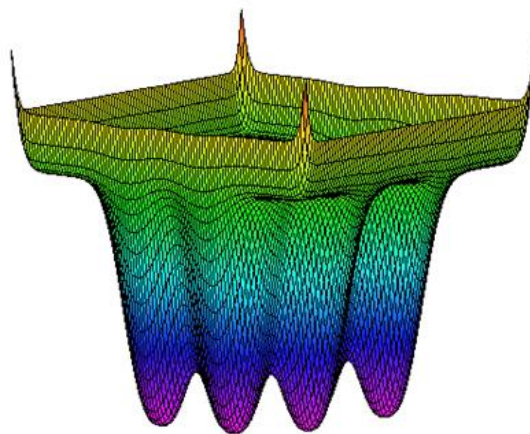


Figura 11: Sistema fechado (sem corrente elétrica) com barreiras de potencial em todas as bordas.

Para cada barreira, a energia potencial U será dada pelas seguintes funções:

$$U_{be}(x) = \frac{\varphi}{1 + e^{\tau(x-x_{min})}} \quad (34)$$

$$U_{bd}(x) = \frac{\varphi}{1 + e^{-\tau(x-x_{max})}} \quad (35)$$

$$U_{bi}(y) = \frac{\varphi}{1 + e^{\tau(y-y_{min})}} \quad (36)$$

$$U_{bs}(y) = \frac{\varphi}{1 + e^{-\tau(y-y_{max})}} \quad (37)$$

onde τ é um parâmetro que determina a declividade da barreira (quanto maior for o seu valor mais a barreira se aproxima de uma parede vertical); x_{max} , x_{min} , y_{max} e y_{min} são as extremidades da fita; φ é a função trabalho do grafeno dada por 4,6 eV [3]. Considerando a fita em um plano cartesiano, as equações (34), (35), (36) e (37) representam, respectivamente, uma barreira na extremidade esquerda (*be*); uma na extremidade direita (*bd*); uma na extremidade inferior (*bi*) e uma na extremidade superior (*bs*).

Do mesmo modo que a interação entre os átomos, a força também é calculada pela equação (33). Assim, a força resultante sobre cada elétron é soma das interações entre outros elétrons, entre átomos e entre as barreiras, ou seja, é a superposição das forças.

$$\vec{F}_R = \vec{F}_{ee} + \vec{F}_{eC} + \vec{F}_{ebarreira} \quad (38)$$

Determinando as forças é possível calcular as acelerações resultantes e assim usá-las no cálculo das novas posições a partir do algoritmo de Verlet.

2.7. Monitoramento da corrente sobre o grafeno

Definindo uma secção transversal sobre o grafeno, a corrente que atravessa o material será a quantidade de carga que a atravessa em um dado intervalo de tempo.

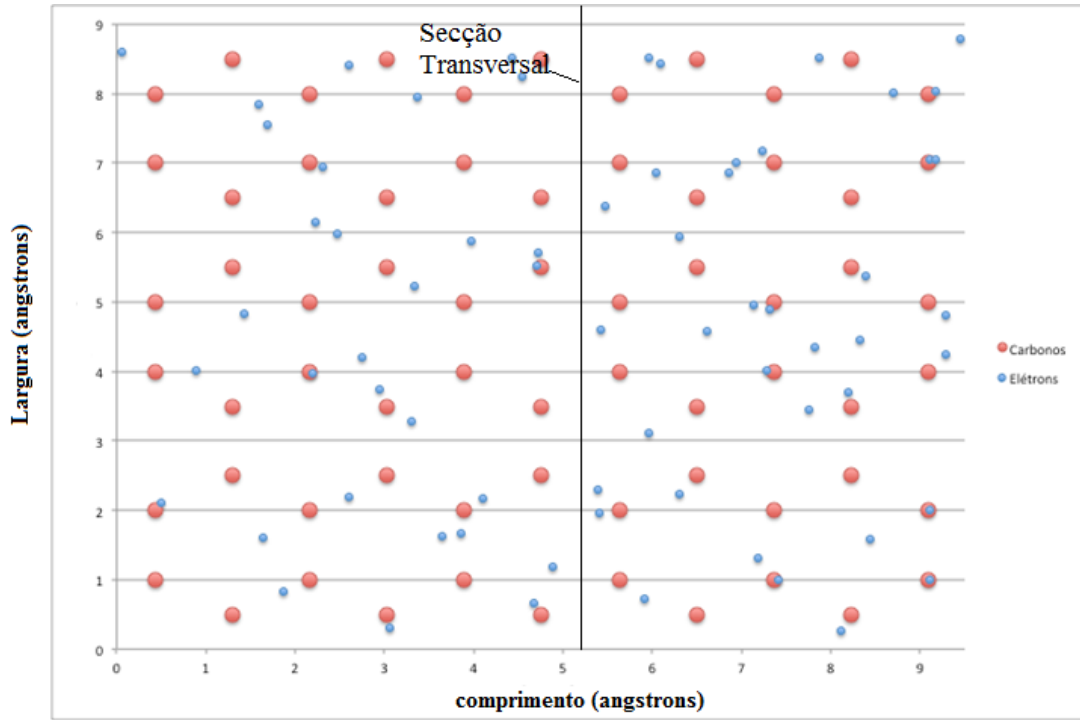


Figura 12: Elétrons atravessando a secção transversal, o movimento deles é da esquerda para a direita.

Cada vez que um elétron atravessa a secção é feita uma contagem. A corrente elétrica total sobre o material será:

$$i = \frac{N \cdot e}{\Delta t} \quad (39)$$

Em que N é o número total de elétrons que atravessaram a secção e Δt é o intervalo de tempo definido durante a simulação. O programa realiza algumas iterações e mostra na tela o estado do sistema a cada Δt . Como as distâncias percorridas pelos elétrons é da ordem de distâncias interatômicas ($r \sim 10^{-10}$ m) e a velocidade dos elétrons no material é da ordem de $v \sim 10^6$ m/s então uma escala de tempo adequada para o sistema será:

$$t = \frac{10^{-10}}{10^6} = 10^{-16} \text{ s} = 0,1 \text{ fs}$$

O que é igual a décimos de femtossegundos. Para quantificar a corrente escolheu-se um intervalo de medição Δt na escala de femtossegundos, ou seja, o programa mostrará na tela o estado do sistema a cada 1 fs.

2.8. Estudo das propriedades elétricas

Para o estudo das propriedades elétricas escolheram-se parâmetros experimentais como campo elétrico, dimensões do material e corrente elétrica medida; o primeiro e o segundo permitem determinar a ddp sobre a fita de grafeno a partir da equação:

$$V = E \cdot L \quad (40)$$

Nesta equação L é o comprimento da fita de grafeno e o campo é dado em unidades de V/m; Com o terceiro parâmetro, obtém-se a resistência fazendo-se $R=V/i$ e pode-se relacioná-la com a condutividade pela seguinte equação [16]:

$$\sigma = \frac{L}{R W h} \quad (41)$$

onde W é a largura da fita, L o mesmo comprimento citado anteriormente e h é a espessura atômica do grafeno igual a 4 \AA [8]. Substituindo em (41) o valor de R pela razão V/i e pela equação (40), a condutividade pode ser reescrita em função dos seguintes parâmetros:

$$\sigma = \frac{i}{E W h} \quad (42)$$

Portanto tem-se como principais parâmetros de simulação o campo elétrico aplicado e a largura da fita de grafeno em estudo.

2.9. Efeitos dissipativos na dinâmica

A força externa que atua no sistema devido à ação do campo elétrico do sistema realiza um trabalho sobre o mesmo. Se o trabalho for positivo há uma transferência de energia para o sistema e, se for negativo há transferência de energia para fora do sistema, ou seja, há dissipação de energia [17]. Portanto o trabalho realizado sobre o sistema será dado por:

$$W_{ext} = \Delta E_{mec} + \Delta E_{diss} \quad (43)$$

A dissipação ocorre quando o trabalho realizado for resistivo ($W_{ext} < 0$) e quando a variação da energia mecânica também é negativa. Assume-se que a energia dissipada é devido a elétrons que são desacelerados e por consequência disto dissipam energia na forma de radiação.

3. Resultados e Discussões

Definidos os parâmetros iniciais (dimensões, campo elétrico e tempo de simulação), o programa fornece dados como densidade de elétrons, corrente elétrica e condutividade em função do tempo. A figura 13 representa um fluxograma simplificado do programa de simulação.

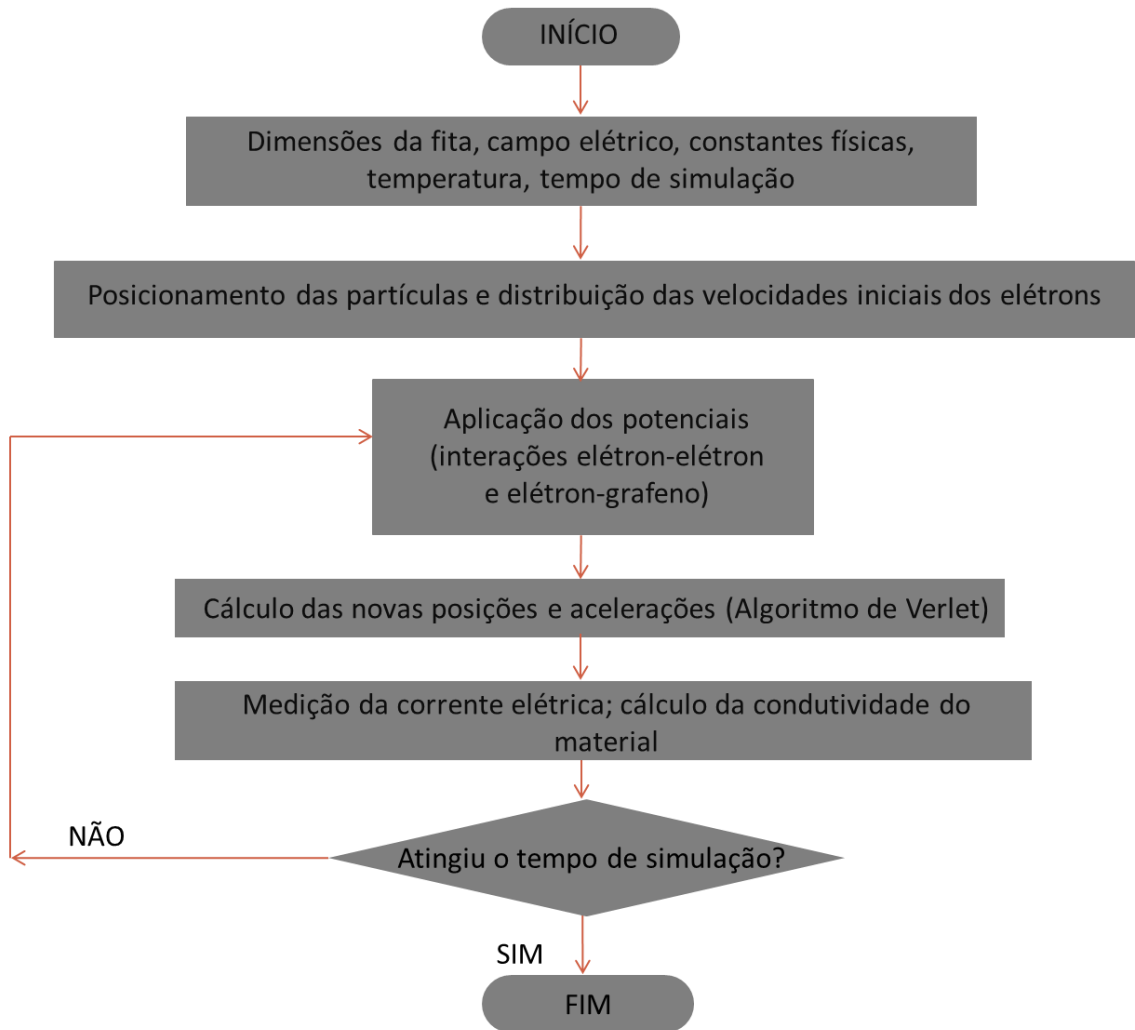
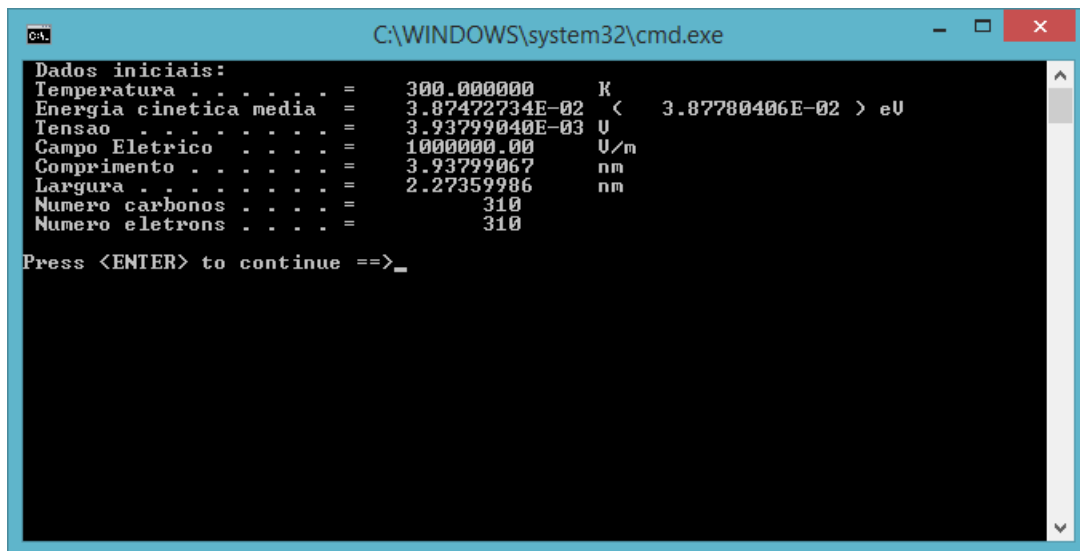


Figura 13: Fluxograma simplificado do programa.

Inicialmente o programa escreve na tela todos os parâmetros definidos pelo usuário, conforme mostra a figura 14.



```
C:\WINDOWS\system32\cmd.exe

Dados iniciais:
Temperatura . . . . . = 300.000000 K
Energia cinetica media . . . . . = 3.87472734E-02 < 3.87780406E-02 > eV
Tensao . . . . . = 3.93799040E-03 U
Campo Eletrico . . . . . = 1000000.00 U/m
Comprimento . . . . . = 3.93799067 nm
Largura . . . . . = 2.27359986 nm
Numero carbonos . . . . . = 310
Numero eletrons . . . . . = 310

Press <ENTER> to continue ==>_
```

Figura 14: Interface gráfica.

3.1. Dinâmica de elétrons (Sem campo elétrico externo)

A figura 15 mostra a simulação de uma dinâmica de elétrons no material sem a aplicação de uma diferença de potencial e por consequência sem a influência de um campo elétrico externo (o sistema está fechado, com as barreiras de potencial nas extremidades da fita), o movimento resultante dos elétrons é aleatório e não constitui uma corrente elétrica sobre o material.

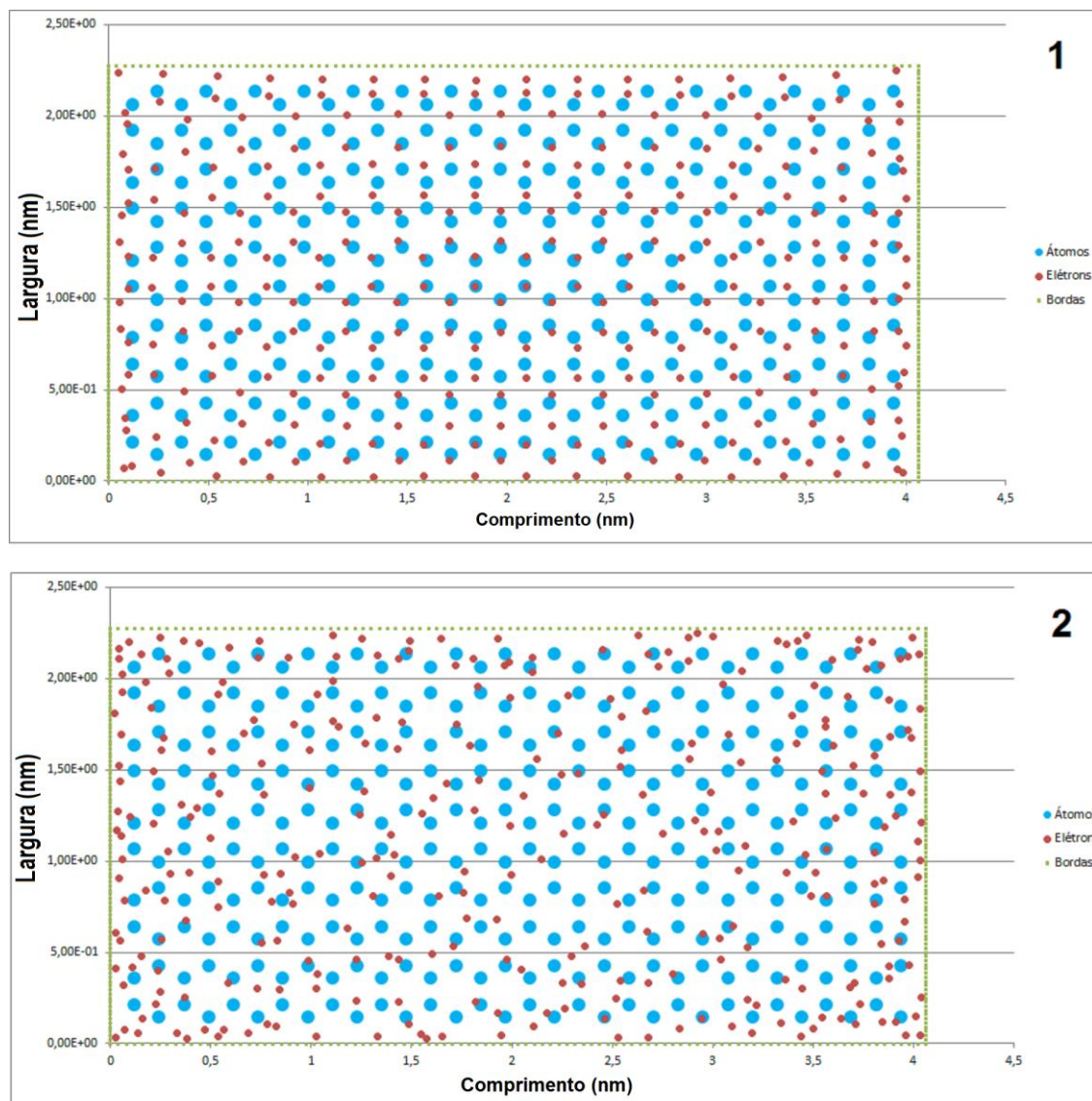


Figura 15: Dinâmica de elétrons sem um campo elétrico externo (bolinhas azuis representam átomos, bolinhas vermelhas os elétrons e as bolinhas verdes as barreiras).

Inicialmente todos os elétrons encontram-se no orbital π e após sucessivas iterações seus movimentos sobre os átomos do material são registrados. O gráfico 2 mostra que, de fato, a corrente medida durante a simulação foi nula.

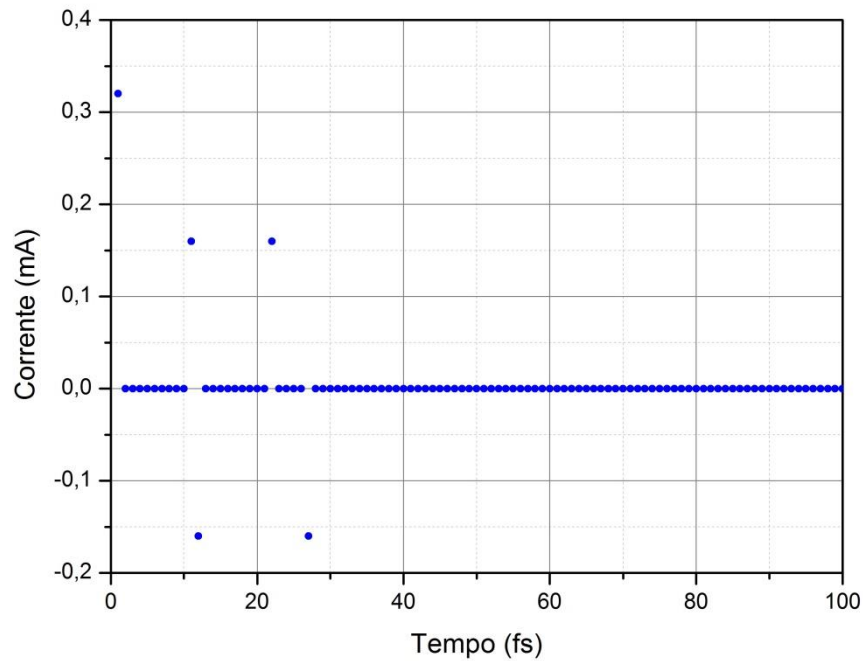


Gráfico 2: Corrente medida durante simulação (sem campo elétrico externo).

Sem o campo elétrico, não há uma diferença de potencial na fita e logo a corrente elétrica pelo material, na média, é nula.

```

C:\MinGW\Programas\grafeno-v17-0711b.exe
oes
Condutividade experimental . =      NaN 1e6*(ohm*cm)-1 (1E6)
Conta carga . . . . . =      0 eletrons

Iteracoes =      15 -->      15.00000000 %
Densidade portadores . . . . =      0.408463448 10^15*#/cm^2      4
Tensao . . . . . =      0.000000000 U
Resistencia experimental . . =      NaN ohm
Corrente experimental . . . =      0.000000000 A a cada      8985 iterac
oes
Condutividade experimental . =      NaN 1e6*(ohm*cm)-1 (1E6)
Conta carga . . . . . =      0 eletrons

Iteracoes =      16 -->      16.00000000 %
Densidade portadores . . . . =      0.408463448 10^15*#/cm^2      4
Tensao . . . . . =      0.000000000 U
Resistencia experimental . . =      NaN ohm
Corrente experimental . . . =      0.000000000 A a cada      8985 iterac
oes
Condutividade experimental . =      NaN 1e6*(ohm*cm)-1 (1E6)
Conta carga . . . . . =      0 eletrons

```

Figura 16: Programa em execução (sem campo elétrico).

3.2. Dinâmica de elétrons (com campo elétrico externo)

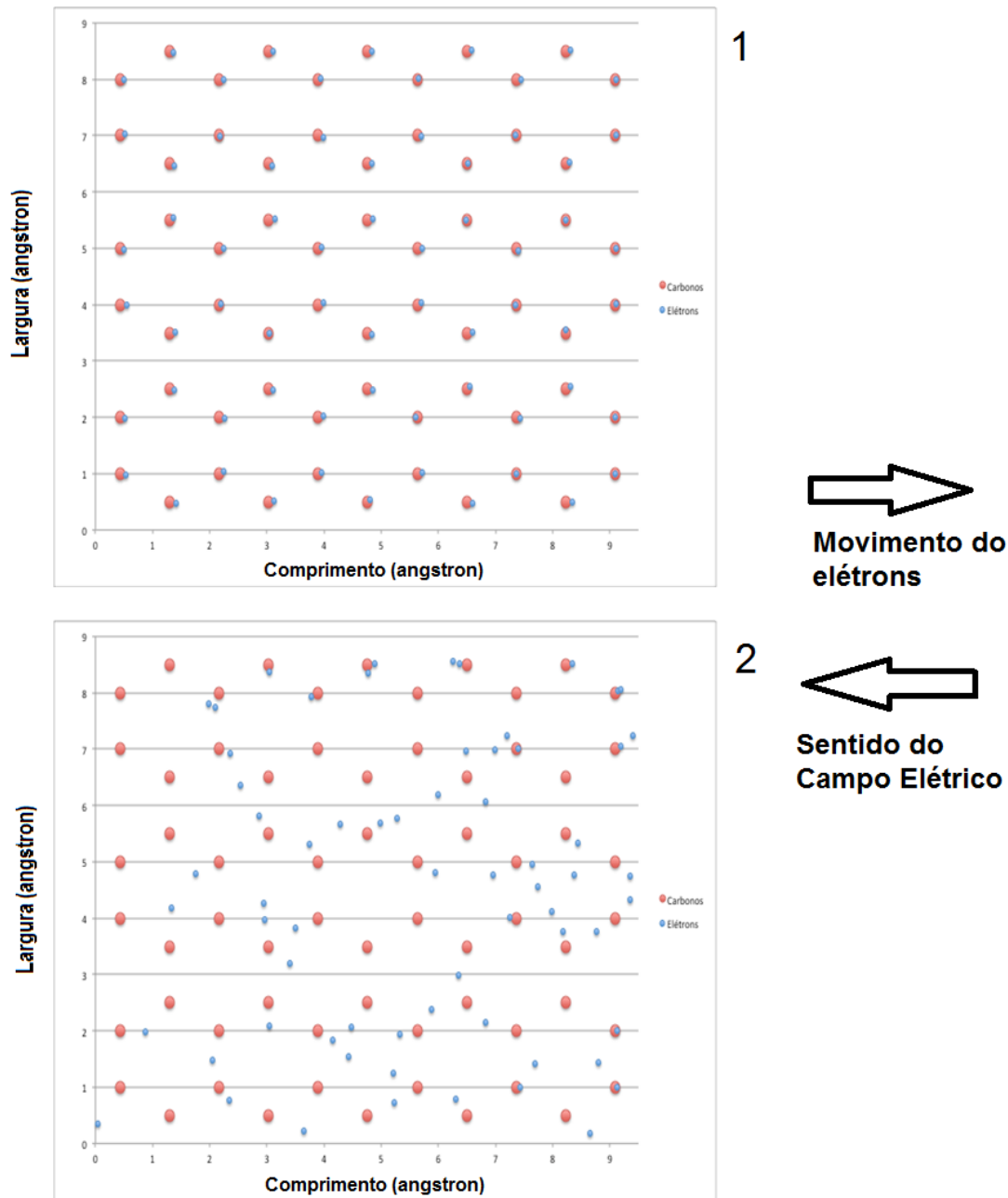


Figura 17: Dinâmica de elétrons com a influência de um campo elétrico externo (bolinhas vermelhas são átomos e as azuis são elétrons).

Nesta simulação foi aplicado um campo elétrico externo de $10\text{V}/\mu\text{m}$ na fita de grafeno e pode-se notar que agora o movimento dos elétrons consiste em um movimento ordenado de cargas constituindo uma corrente elétrica sobre o material. Obtida a corrente elétrica torna-se possível estudar as propriedades elétricas do material durante a simulação. O gráfico 3 mostra os valores desta corrente medida a cada 1 fs.

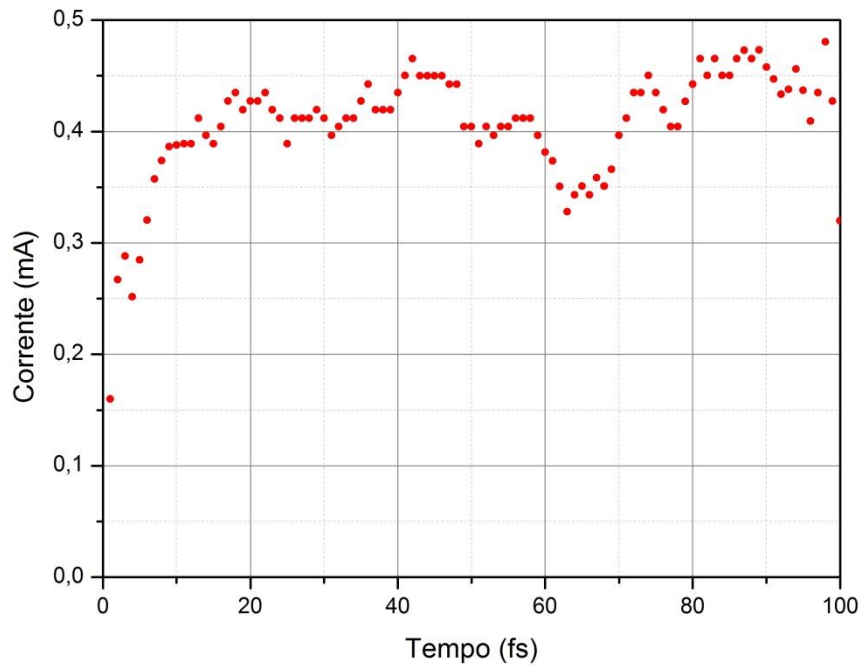


Gráfico 3: Corrente elétrica medida durante a simulação.

Após 10 fs a corrente atinge um patamar, porém com algumas flutuações. O valor médio calculado a partir de 10 fs foi de 0,42 mA.

```

C:\MinGW\Programas\grafeno-v17-0711b.exe

Iteracoes = 2 --> 2.00000000 %
Densidade portadores . . . . = 0.494869173 10^15*#/cm^2 9
Tensao . . . . . = 9.84497648E-03 U
Resistencia experimental . . . = 30.7210541 ohm
Corrente experimental . . . . = 3.20463500E-04 A a cada 8985 iteracoes
Condutividade experimental . . = 0.519391298 1e6*(ohm*cm)-1 (1E6)
Conta carga . . . . . = 2 eletrons

Iteracoes = 3 --> 3.00000000 %
Densidade portadores . . . . = 0.439883709 10^15*#/cm^2 8
Tensao . . . . . = 9.84497648E-03 U
Resistencia experimental . . . = 61.4421082 ohm
Corrente experimental . . . . = 1.60231750E-04 A a cada 8985 iteracoes
Condutividade experimental . . = 0.259695649 1e6*(ohm*cm)-1 (1E6)
Conta carga . . . . . = 1 eletrons

Iteracoes = 4 --> 4.00000000 %
Densidade portadores . . . . = 0.329912782 10^15*#/cm^2 6
Tensao . . . . . = 9.84497648E-03 U
Resistencia experimental . . . = 61.4421082 ohm
  
```

Figura 18: Programa em execução (com aplicação de uma ddp na fita).

A seguir têm-se os dados de simulações realizadas, foram adotados campos elétricos de 10 V/ μm , fitas em escala nanométrica e temperatura inicial de 300 K. Variaram-se apenas as dimensões das fitas e estudou-se a corrente elétrica, a densidade de elétrons sobre o material e a condutividade.

3.3. Simulações realizadas

A tabela 1 mostra os resultados realizados para três simulações com variação do comprimento da fita e campo elétrico constante. O tempo de simulação para cada uma foi de 100 fs.

Tabela 1: Simulação com variação do comprimento.

Fita	Densidade superficial média ($10^{15} \text{ e}^-/\text{cm}^2$)	Corrente média (mA)	Condutividade (10^6 S/cm)
3x4 ¹	2,2	0,87	1,42
4x4 ²	2,3	0,76	1,23
6x4 ³	2,3	0,64	1,03

A partir da equação (42) é possível calcular o valor da corrente teórica substituindo pelo valor da condutividade dada pela literatura ($0,96 \times 10^6 \text{ S/cm}$) [7]. As tabelas 2 e 3 são comparações dos valores medidos com os esperados.

Tabela 2: Comparação dos valores de corrente.

Fita	Corrente (valor teórico) (mA)	Corrente média (mA)	Erro percentual (%)
3x4	0,6	0,87	45
4x4	0,6	0,76	26,7
6x4	0,6	0,64	6,7

Tabela 3: Condutividade média das simulações realizadas.

Fita	Condutividade média (10^6 S/cm)	Erro percentual (%)
3x4	1,42	47,9
4x4	1,23	28,1
6x4	1,03	7,3

O gráfico 4 representa a condutividade medida a cada intervalo de 1 fs do melhor resultado obtido.

¹ 3x4 = 1,00 nm x 1,85 nm

² 4x4 = 1,23 nm x 1,85 nm

³ 6x4 = 1,72 nm x 1,85 nm

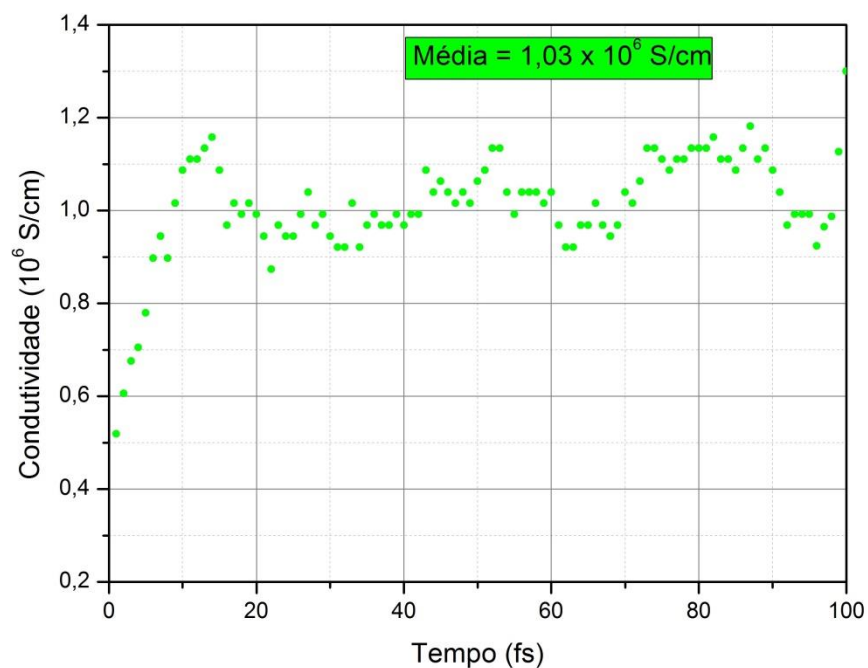


Gráfico 4: Condutividade da fita 6x4, o valor médio foi calculado após 10 fs instante no qual se atinge um patamar.

Realizaram-se também simulações com fitas de grafeno de larguras diferentes, conforme mostra a tabela 4.

Tabela 4: Simulações com largura variável.

Fita	Densidade superficial média (10^{15} e ⁻ /cm ²)	Corrente média (mA)	Condutividade (10^6 S/cm)
3x4	2,4	0,90	1,47
3x6 ⁴	2,2	1,45	1,61

As tabelas 5 e 6 a seguir seguem o mesmo método de comparação das tabelas 2 e 3.

Tabela 5: Comparação da corrente elétrica.

Fita	Corrente (valor teórico) (mA)	Corrente média (mA)	Erro percentual (%)
3x4	0,6	0,90	51,7
3x6	0,87	1,45	66,7

⁴ 3x6 = 1,00 nm x 2,70 nm

Tabela 6: Comparação da condutividade.

Fita	Condutividade média (10^6 S/cm)	Erro percentual (%)
3x4	1,47	53,1
3x6	1,61	67,7

Analisando as tabelas 1 e 4 pode-se notar que durante a simulação o número de elétrons no sistema tende a atingir o mesmo patamar independentemente das dimensões das fitas simuladas, pois a densidade superficial de cargas não variou muito de uma fita para outra. Isto também demonstra a eficiência do modelo de condição de contorno adotado para tratar a dinâmica do sistema.

O programa de simulação apresenta uma melhor precisão quanto maior forem as dimensões das fitas simuladas, conforme indicam as tabelas 2 e 3 para as simulações com variação do comprimento, porém deve-se atentar para o valor da largura das fitas (tabelas 5 e 6); se a largura for muito maior do que o comprimento da fita, o erro nas medições aumenta. A fita 6x4 foi a que apresentou os melhores resultados em relação aos valores teóricos disponíveis na literatura; esta fita é a que possui o maior comprimento em relação às demais. Uma justificativa para essa melhoria é que por se tratar de um material de dimensões finitas, o aumento do comprimento faz com que os elétrons percorram maiores distâncias pelo material e por consequência disto interagem por mais tempo com outros elétrons e com a estrutura do grafeno, promovendo um maior realismo para a dinâmica.

4. Conclusão

O desempenho do programa é promissor e possibilita estudar fitas de grafeno em diversas configurações. Os resultados obtidos mostram ser possível estudar o problema da dinâmica de elétrons em uma fita de grafeno, de forma clássica a partir de um modelo de potencial semi-empírico baseado no potencial *tight-binding*. Como mostraram os gráficos 1 e 2, foi possível quantificar a corrente elétrica para uma dinâmica sem influência de um campo elétrico que resultou numa corrente nula, sem deriva dos elétrons sobre o material e com influência de um campo elétrico de 10 V/ μm , resultando numa deriva destes elétrons. É interessante notar que os resultados se tornam mais precisos conforme se aumentam as dimensões da fita, o que é um indício de que dimensões funcionais podem levar a resultados mais realistas. O aumento do comprimento das fitas reduziu os erros de corrente e condutividade de 45% para 6,7% e de 47,9% para 7,3%, respectivamente. Impressiona o fato das leis da mecânica clássica serem aplicáveis nesta escala, porém fica evidente que há algumas limitações no modelo que devem ser tratadas em trabalhos futuros.

O programa ainda está em fase de aperfeiçoamento. Do ponto de vista de simulações computacionais, é um programa relativamente pequeno (possui cerca de 1100 linhas de programação). A priori, aplicações práticas para o programa envolvem dimensionamento ou caracterização de monocamadas de grafeno para produção de dispositivos eletrônicos. Isto pode ser feito conhecendo-se a corrente média para uma ampla faixa de campos elétricos e em diversas dimensões, desta forma é possível determinar o tamanho ideal para uma monocamada que servirá para a fabricação de um dispositivo. Vale ressaltar também que toda a dinâmica ainda é tratada de uma maneira simplificada, seria interessante para trabalhos futuros também estudar a dinâmica eletrônica na presença de defeitos, de vibrações na rede cristalina, com diferentes dopagens e depositado sobre um substrato de silício.

5. Referências

- [1] M. G. Spencer, *Graphene and the promise of carbon based electronics*, Dept of Electrical and Computer Engineering, Cornell University, Ithaca New York.
- [2] D. L. Mafra. *Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman*. Dissertação de Mestrado, UFMG, Julho 2008.
- [3] T. C. Barbosa. *Emissão de elétrons por efeito de campo em dispositivos de grafeno*. Dissertação de Mestrado, UFMG, Março 2012.
- [4] *Propriedades do grafeno*. Disponível em <http://www.graphene.manchester.ac.uk/> acesso em 2 de abril de 2014.
- [5] M. R. Guassi. *Estrutura eletrônica do grafeno e nanofitas: efeito de spin-órbita e strain*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Julho 2010.
- [6] D. B. de Lima. *Variações do grafeno: uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais*. Tese de Doutorado, EPUSP, Janeiro 2012.
- [7] Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010, *Graphene*, The Royal Swedish Academy of Sciences.
- [8] A. K. Geim, K. S. Novoselov. *The Rise of Graphene*, Nature Materials **6**, p.185 (2007).
- [9] C. Predescu *et al.* *Computationally efficient molecular dynamics integrators with improved sampling accuracy*. Molecular Physics. Vol. 110, Nos. 9-10, 10-20 May 2012, 967-983.
- [10] L. Zhigilei. MSE 4270/6270: *Introduction to Atomistic Simulations*. University of Virginia, 2014.
- [11] *Notas sobre a teoria da condução*. Disponível em <http://plato.if.usp.br/1-2005/fnc0376n/lista11/node3.html> acesso em 2 de março de 2014.
- [12] R. A. C. Amoresi. *Dinâmica Molecular*. Dissertação de Mestrado, UFGD, Agosto 2012.
- [13] *Método de Verlet*. Disponível em <http://www.fisica.ufjf.br/~sjfsato/fiscomp1/node40.html> acesso em 2 de março de 2014.

- [14] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker. *Fundamentos de Física*, Vol. 3 7ªed. Ed. LTC, São Paulo, 2007. Págs. 222-223.
- [15] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejón. Phys. Rev. B **66**, 035412 (2002).
- [16] J. C. Brant. *Transporte elétrico em nanoestruturas de grafeno*. Tese de Doutorado, UFMG, Março 2011.
- [17] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker. *Fundamentos de Física*, Vol. 1 8ªed. Ed. LTC, São Paulo, 2009. Págs.194-195.

6. Apêndice

6.1. Apêndice A

Grandezas Reduzidas

Seguem abaixo as grandezas adotadas em escala reduzida, as grandezas críticas foram obtidas a partir de parâmetros físicos do sistema, a dimensão de cada grandeza crítica está de acordo com a escala real.

$$\text{Espaço: } x_r = \frac{x}{a_{cc}} \quad (\text{A.1})$$

$$y_r = \frac{y}{a_{cc}} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Tempo: } t_r = \frac{t}{\left(a_{cc} \sqrt{\frac{m_e}{E_{2p}}} \right)} \quad (\text{A.3})$$

m_e é a massa do elétron e E_{2p} é a energia do orbital $2p_z$

$$\text{Velocidade: } v_r = \frac{dx_r}{dt_r} = \frac{v}{\left(\sqrt{\frac{E_{2p}}{m_e}} \right)} \quad (\text{A.4})$$

$$\text{Aceleração: } a_r = \frac{dv_r}{dt_r} = \frac{a}{\left(\frac{E_{2p}}{m_e a_{cc}} \right)} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{Força: } F_r = \frac{F}{\left(\frac{E_{2p}}{a_{cc}} \right)} \quad (\text{A.6})$$

$$\text{Força magnética: } F_{mr} = \frac{F_m}{a_{cc} m_e} \quad (\text{A.7})$$

$$\text{Temperatura: } T_r = \frac{T}{\left(\frac{E_{2p}}{k_B} \right)} \quad (\text{A.8})$$

6.2. Apêndice B

Algoritmo de Verlet

Expandindo a posição em série de Taylor e truncando na segunda ordem:

$$r(t + \Delta t) \approx r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (\text{B.1})$$

$$r(t - \Delta t) \approx r(t) - v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (\text{B.2})$$

Somando (B.1) e (B.2)

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)(\Delta t)^2 \quad (\text{B.3})$$

Subtraindo (B.1) e (B.2)

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{B.4})$$

Algoritmo Velocity Verlet

O algoritmo abaixo foi proposto por W. C. Swop *et al.* em 1982⁵.

Retomando a equação (B.1)

$$r(t + \Delta t) \approx r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (\text{B.1})$$

Fazendo $t \rightarrow t + \Delta t$ na equação (B.2) resulta

$$r(t) \approx r(t + \Delta t) - v(t + \Delta t)\Delta t + \frac{a(t + \Delta t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (\text{B.5})$$

Combinando a equação (B.1) e (B.5) resulta

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{a(t) + a(t + \Delta t)}{2} \Delta t \quad (\text{B.6})$$

Ou, fazendo

⁵ Swope, William C.; H.C. Andersen, P.H. Berens, K.R. Wilson (1 January 1982). "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters". *The Journal of Chemical Physics* 76 (1): 648(Appendix).

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{a(t)}{2} \Delta t \quad (\text{B.7})$$

Leva a

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{a(t + \Delta t)}{2} \Delta t \quad (\text{B.8})$$

Finalmente, o passo é dado por

$$r(t + \Delta t) \approx r(t) + v(t) \Delta t + \frac{a(t)}{2} (\Delta t)^2 \quad (\text{B.1})$$

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{a(t)}{2} \Delta t \quad (\text{B.7})$$

$$a(t + \Delta t) = a(r(t + \Delta t)) \quad (\text{B.9})$$

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{a(t + \Delta t)}{2} \Delta t \quad (\text{B.8})$$