



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO CIÊNCIA E TECNOLOGIA
CURSO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

DANIEL SANTOS SILVA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NITRETO DE BORO EM DIFERENTES
TEMPERATURAS**

CARAÚBAS

2024

DANIEL SANTOS SILVA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NITRETO DE BORO EM DIFERENTES
TEMPERATURAS**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em ciência e tecnologia.

Orientador: Zenner Silva Pereira.

CARAÚBAS

2024

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

SS586 Silva, Daniel Santos.
p Propriedades mecânicas do nitreto de boro em
diferentes temperaturas / Daniel Santos Silva. -
2024.
74 f. : il.

Orientador: Zenner Silva Pereira.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2024.

1. nitreto de boro. 2. dinâmica molecular. 3.
materiais bidimensionais. I. Pereira, Zenner
Silva, orient. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Caraúbas
Bibliotecária: Sarah Freire Bezerra
CRB: 15/1052

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

DANIEL SANTOS SILVA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NITRETO DE BORO EM DIFERENTES
TEMPERATURAS**

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como
requisito para obtenção do título de
Bacharel em ciência e tecnologia.

Defendida em: 18/ 10/ 2024.

BANCA EXAMINADORA

Zenner Silva Pereira, Prof. (UFERSA)
Presidente

Francisco César de Medeiros Filho, Prof. (UFERSA)
Membro Examinador

José Júnior Alves da Silva, Prof. (UFERSA)
Membro Examinador

RESUMO

O crescente interesse nas nanotecnologias cria uma demanda por novos materiais com propriedades únicas, em especial materiais bidimensionais (2D) vêm tendo grande atenção em pesquisas nos últimos anos. Nesse trabalho é feito o estudo do nitreto de boro hexagonal (h-BN), um material 2D análogo ao grafeno com propriedades únicas. Foram realizados testes de tensão e deformação uniaxial através de simulações de dinâmica molecular, os testes são realizados em duas direções perpendiculares (armchain e zigzag), além de variar a temperatura de 1 à 1000K, onde foi possível concluir que as propriedades mecânicas do material além de serem anisotrópicas, também possui uma forte relação com a temperatura, onde foi possível encontrar relações aproximadamente lineares entre a tensão máxima (TM) suportada pelo material e o seu modulo de elasticidade (E), em que maiores temperaturas resultam em uma redução tanto em TM quando em E.

Palavras-chave: nitreto de boro; dinâmica molecular; materiais bidimensionais.

ABSTRACT

The increasing interest in nanotechnologies has created a demand for new materials with unique properties, particularly two-dimensional (2D) materials that have garnered significant attention in recent years. This study focuses on hexagonal boron nitride (h-BN), a 2D material similar to graphene, known for its unique properties. Uniaxial stress strain tests were conducted using molecular dynamics simulations in two perpendicular directions (armchair and zigzag) and across a temperature range from 1 to 1000K. The results indicate that the mechanical properties of h-BN are not only anisotropic but also strongly temperature-dependent. We found approximately linear relationships between the ultimate tensile stress (UTS) the material can withstand and its young's modulus (E), with higher temperatures leading to reductions in both UTS and E.

Keywords: boron nitride; molecular dynamics; 2D materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do grafeno	2
Figura 2 – Nitreto de boro na sua estrutura 2D, 1D e 0D respectivamente	3
Figura 3 – Representação da trajetória de uma partícula em intervalos de Δt	11
Figura 4 – Representação da lista de vizinhos com raio $r = r_{cutoff} + r_s$	20
Figura 5 – Representação em 2D da aplicação de bordas periódicas	24
Figura 6 – Célula primitiva do h-BN.....	30
Figura 7 – h-BN com dimensões 15x15nm.....	30
Figura 8 – Direções zigzag e armchair	31

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Solução analítica e soluções aproximadas com diferentes valores de Δt	15
Gráfico 2 – Potencial Lennard-Jones 12-6	27
Gráfico 3 – Função <i>cut-off</i> original do potencial utilizado	32
Gráfico 4 – Temperatura do sistema na fase de estabilização	35
Gráfico 5 – Teste de tensão e deformação uniaxial do <i>h</i> -BN a 300K	37
Gráfico 6 – Resposta elástica não linear	40
Gráfico 7 – Teste de tensão e deformação <i>h</i> -BN em diferentes temperaturas	40
Gráfico 8 – Tensão máxima suportada pelo <i>h</i> -BN em diferentes temperaturas	41
Gráfico 9 – Variação do estresse máximo em relação a temperatura ambiente	Error!
Bookmark not defined.	
Gráfico 10 – Deformação máxima suportada pelo <i>h</i> -BN em diferentes temperaturas	42
Gráfico 11 – Modulo de elasticidade do <i>h</i> -BN em diferentes temperaturas	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores utilizados para a função <i>cutoff</i>	32
Tabela 2 – Modulo de elasticidade (E) e tensão máxima (TM) à 300K	38
Tabela 3 – Modulo de elasticidade (E) e tensão máxima (TM) à 0-1K.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MD	Dinâmica Molecular
h-BN	Nitreto de boro hexagonal
c-BN	Nitreto de boro cúbico
a-BN	Nitreto de boro amorfo
w-BN	Nitreto de boro wurtzita
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
ns	Nanosegundo
ps	Picosegundo
GPa	Gigapascal
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
DFT	Teoria do funcional da densidade
K	Kelvin
kB	Constante de Boltzman
NPT	Ensemble isotérmico-isobárico
NVE	Ensemble microcanônico
NVT	Ensemble canônico

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	NITRETO DE BORO	1
1.1.1	<i>Características e aplicações</i>	<i>3</i>
1.1.2	<i>Estudos teóricos do h-BN com simulações de MD</i>	<i>6</i>
2.	OBJETIVO DE PESQUISA DO TRABALHO	9
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
3.1	MECÂNICA CLÁSSICA.....	12
3.2	MÉTODOS NUMÉRICOS	14
3.2.1	<i>Método de Euler.....</i>	<i>14</i>
3.2.2	<i>Método de Verlet.....</i>	<i>16</i>
3.3	OTIMIZAÇÃO	18
3.3.1	<i>Raio de corte (Cutoff).....</i>	<i>19</i>
3.3.2	<i>Lista de vizinhos (Neighbor list)</i>	<i>19</i>
3.4	MACRO E MICRO	21
3.4.1	<i>Ensemble</i>	<i>23</i>
3.4.2	<i>Periodicidade</i>	<i>23</i>
3.5	POTENCIAIS	24
3.5.1	<i>Lennard Jones</i>	<i>26</i>
3.5.2	<i>Tersoff.....</i>	<i>27</i>
4.	SIMULAÇÕES É MÉTODOS.....	29
4.1	POSIÇÃO DOS ÁTOMOS.....	29
4.2	POTENCIAL E MODIFICAÇÕES	31
4.3	DINÂMICA E TESTES DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1	RESPOSTA EM TEMPERATURA AMBIENTE.....	35
5.2	EFEITO DA TEMPERATURA.....	40

6.	CONCLUSÃO.....	46
7.	REFERÊNCIAS	47
8.	ANEXOS.....	53
8.1	SCRIPT LUMMPS NA DIREÇÃO ARMCHAIN	53
8.2	SCRIPT LUMMPS NA DIREÇÃO ZIGZAG.....	58
8.3	SCRIPT PYTHON PARA FILTRAS APENAS DADOS ÚTEIS DOS OUTPUTS	62

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das novas tecnologias sempre teve forte relação com o conhecimento das propriedades dos materiais a quais utiliza, permitindo o avanço nas mais diversas áreas. Desde a criação dos semicondutores para produção de transistores até uma simples liga de aço para produção de um martelo, a capacidade de manipular a matéria para o desenvolvimento de tecnologias tem forte dependência no conhecimento dos materiais.

A ciência por sua vez e seus métodos também evoluem com o desenvolvimento da tecnologia, experimentos que em um primeiro momento pensados impossíveis de se realizar devido a sua dificuldade, custo ou escala, hoje podem facilmente serem reproduzidos em simulações computacionais, possibilitando um avanço ainda mais acelerado do estudo dos materiais, sendo possível simular até mesmo os átomos dos materiais.

Dessa forma, nesse trabalho é feito um estudo voltado para as propriedades mecânicas de um material bidimensional através de simulações computacionais utilizando o método da dinâmica molecular. Onde é feito uma revisão bibliográfica com os principais tópicos abordados com o material, além de uma introdução aos principais conceitos de dinâmica molecular afim de uma melhor compressão do método abordado.

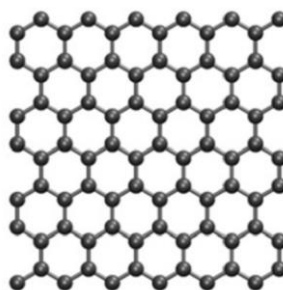
1.1 Nitreto de boro

Atualmente materiais bidimensionais (2D) vem tendo bastante atenção na comunidade científica devido suas intrigantes propriedades em contraparte a materiais volumétricos (3D) tradicionais. Muito do interesse em materiais 2D surge após a descoberta do grafeno por Novoselov em 2004, sendo esse o material mais popular nessa categoria e um dos mais amplamente estudados, onde suas principais características incluem alta condutividade elétrica e excepcional resistência mecânica.

De acordo com Pakdel et al. (2012) os materiais de menores dimensões são

uma nova classe de materiais onde uma ou mais dimensões físicas é restrita a escala nanométrica, como nanofolhas bidimensionais (2D), nanotubos unidimensionais (1D) e fulerenos de dimensão zero (0D). Dessa forma, o grafeno se caracteriza como um material 2D, uma vez que a sua estrutura é composta por átomos de carbono interligados por ligações covalente em um mesmo plano, enquanto sua contraparte volumétrica, o grafite, é formada por múltiplas camadas de grafeno intercaladas, onde essas camadas são interligadas por fracas forças de Van der Waals. Uma representação do material pode ser encontrada na Figura 1.

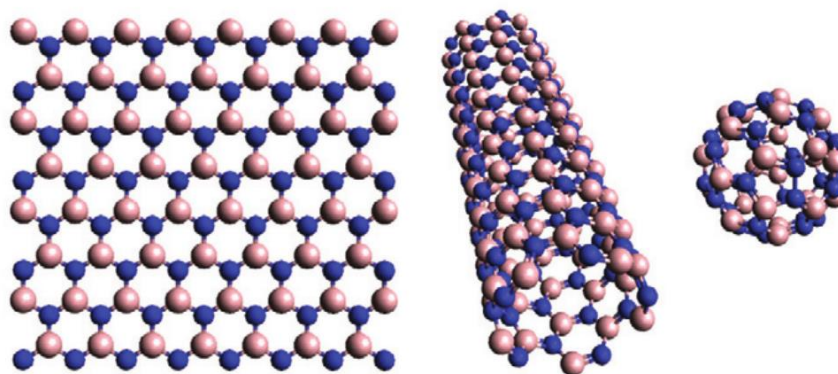
Figura 1 – Representação do grafeno



Fonte: Zhang et al. (2019)

Todavia, dada a necessidade de propriedades particulares, há uma busca por outros materiais 2D como alternativa ao grafeno, um dos principais e estudado nesse trabalho é o nitreto de boro (BN), que também possui uma estrutura 2D com padrão hexagonal (h-BN) análoga ao grafeno, mas o material é composto por átomos de nitrogênio e boro, como representado na Figura 2. O BN também possui a estrutura cúbica (c-BN) análoga ao diamante, amórfica (a-BN) e wurtzita (w-BN), entretanto o h-BN é a estrutura mais estável do nitreto de boro, além de ser mais amplamente estudada, muito por ter propriedades semelhantes ao grafeno, como a excelente resistência mecânica, de forma que também é popularmente conhecido como grafeno branco. Todavia, de acordo com Zhang et al. (2017), devido as suas propriedades únicas, sejam ópticas, elétricas, estabilidade térmica além de ser quimicamente inerte, o h-BN pode ser considerado um dos materiais mais promissores para se integrar com outros materiais 2D.

Figura 2 – Nitreto de boro na sua estrutura 2D, 1D e 0D respectivamente



Fonte: Pakdel *et al.* (2012)

1.1.1 Características e aplicações

Embora possa ser chamado também de grafeno branco, o h-BN apresenta características únicas, que em muitas situações se mostram até mesmo superiores ao grafeno. Em seu trabalho, Li *et al.* (2014) encontra uma alta resistência a oxidação em altas temperaturas para o h-BN, suportando até 850 C°, significativamente superior ao grafeno de 250 C°. Já pra a resistência mecânica, embora comparáveis, o h-BN pode se mostrar superior ao grafeno pra múltiplas camadas, onde Falin *et al.* (2017) faz testes de indentação para múltiplas camadas tanto com o grafeno quando para o h-BN e conclui que embora a resistência mecânica de ambos diminua com o aumento do número de camadas, o h-BN tem uma redução significativamente menor, além de encontra também o módulo de elasticidade (E) para a monocamada de h-BN de 865 GPa e 1,026 TPa para o grafeno. Testes de indentação também são realizados por Song *et al.* (2010) pra 2-5 camadas de h-BN, encontrando E de 668GPa, o que é mais próximo do valor encontrado por Han *et al.* (2020) de 600GPa no teste uniaxial de tensão e deformação para monocamada de h-BN.

Devido sua excelente resistência mecânica a tensão e deformação, diversos trabalhos estudam as propriedades mecânicas do BN e as possíveis implicações da deformação nas propriedades do material e como podem ser utilizadas para calibrar pra funções específicas. Wang e Tabarraei (2016) utilizam de simulações de dinâmica molecular (MD) para confirmar que ao contrário do comportamento típico de

materiais volumétricos, a condutividade térmica do h-BN aumenta com a deformação do material, Wu et al. (2013) também encontra que as propriedades elétricas do h-BN podem variar com a deformação, onde utiliza simulações de teoria do funcional da densidade (DFT) pra demonstrar que o material pode mudar de isolante para semicondutor. Até mesmo a estrutura cristalina do material pode mudar com a deformação, testes de indentação para múltiplas camadas realizado por Cellini et al. (2020) mostram que uma mudança de fase ocorre de h-BN para c-BN na região deformada.

Além das propriedades mecânicas, o h-BN também é amplamente estudando por suas características elétricas. Segundo Ren e Innocenzi (2021) uma das características mais atraentes do h-BN é sua alta condutividade térmica combinada com isolamento elétrico. O material apresenta característica isolante mesmo na sua estrutura amórfica, já Hong et al. (2020) estuda a possibilidade do uso do a-BN em interconexões em dispositivos eletrônicos que exigem não só isolamento elétrico mas também baixa constante dielétrica, ambas características encontradas no material. O h-BN pode também apresentar características de semicondutor do tipo n ou p ao substituir alguns átomos de boron por carbono ou nitrogênio por carbono respectivamente (Sagar e Chinthapenta, 2020). O material apresenta até mesmo a intrigante propriedade de piezoeletricidade, que permite a conversão de deformação mecânica em campo elétrico e vice-versa (Ares et al. 2019).

1.1.1.1 Dispositivos de memória

Dadas as excelentes propriedades elétricas do h-BN e a constante busca por dispositivos eletrônicos cada vez menores e eficientes, o h-BN pode atender a constante demanda e busca por novos componentes eletrônicos. Em particular há um grande esforço no desenvolvimento de dispositivos com propriedades de resistência comutativa, tipicamente para a construção de memória ram resistiva (RRAM). De acordo com Qian et al. (2016) uma grande variedade de materiais apresenta essa característica, como óxidos metálicos, polímeros orgânicos, proteínas, e também nanomateriais 2D, entretanto, devida a baixa adesão entre o material e o substrato ao

qual o dispositivo é construído, uma baixa resistência a flexão é apresentada. Dessa forma, em seu trabalho desenvolve uma memória com propriedade comutativa utilizando h-BN devido sua característica de isolante elétricos e alta resistência mecânica. O autor encontra uma baixa tensão de funcionalmente pra o dispositivo de 0,72V além de excelente resistência mecânica suportando em torno de 750 ciclos de testes de flexão. Também é reportado por Siddiqui et al. (2017) um dispositivo RRAM, onde é utilizado um nanocompósito de um material polimérico junto ao h-BN com excelente flexibilidade ao suportar vários ciclos de flexão sem quaisquer alterações nas suas características, além de tensão de funcionalmente de 0,78V. Mais recentemente Ge et al. (2021) também utilizada h-BN junto a uma camada de polímero para atingir uma tensão de funcionalmente < 500mV. Mais informações sobre o uso do h-BN em novos dispositivos eletrônicos, assim como possíveis aplicações são amplamente discutidas por Liu et al. (2020).

1.1.1.2 Filtros

Materiais 2D são amplamente estudados como uma alternativa para filtros no tratamento de água, onde as suas membradas podem permitir a passagem de algumas moléculas facilmente enquanto bloqueia outras, onde a filtragem pode acontecer seja por defeitos de poros no material e/ou pela absorção na superfície do mesmo. Em particular o BN se sobressai a outros materiais 2D, como o grafeno, devido a sua estabilidade química.

Em seu trabalho, Chen et al. (2018) produz uma membrana ultrafina de BN que apresenta estabilidade em meios ácidos, alcalinos e oxidativos por até um mês, além de alta eficiência (>99%) e rápida filtragem tanto em soluções orgânicas quanto aquosas. A eficiência dos filtros a base de BN são amplas, onde Xue et al. (2016) testa a absorção de diversos tipos de óleos na superfície da água, além do corante Rodamina B e metal pesado Cd(II), encontrando capacidade de absorção de 71% - 98%, já Liu et al. (2015), além de também encontrar alta eficiência na separação água/óleo (>99,99%) para um nanocompósito de BN, também encontra aplicabilidade na filtragem de resíduos farmacêuticos, enquanto Lian et al. (2013), além de confirmar

eficiência na filtragem de compostos orgânicos, também aplica um filtro de nanofibras de BN na separação seletiva de partículas com diferentes tamanhos.

1.1.1.3 Lubrificantes

Materiais 2D também são comumente utilizados para produção de lubrificantes devido a fracas forças de Van der Waals que ligam as camadas, possibilitando um baixo coeficiente de atrito de cisalhamento. Entretanto, segundo Cho et al. (2013), lubrificantes a base de nanoestruturas de carbono utilizam outras moléculas ou polímeros na sua composição para garantir sua estabilidade em soluções aquosas, dessa forma, como alternativa produz um lubrificante aquoso a base de h-BN onde conclui ser uma excelente opção a outras estruturas a base de carbono, uma vez que melhora as propriedades tribológicas da água mesmo em pequenas concentrações, além de ser uma alternativa mais simples, barata e sustentável. Mas os benefícios do BN como lubrificante não se limitam a soluções aquosas, uma vez que Wan et al. (2015) melhora as propriedades de um lubrificante comercial a base de óleo, onde encontra que a adição do BN numa concentração de 0,1wt% reduziu o coeficiente de atrito do lubrificante em 76,9%, além de observa baixa variação de temperatura no sistema de atrito, o que pode ser vantajoso na dissipação de calor no processo.

1.1.2 Estudos teóricos do h-BN com simulações de Dinâmica Molecular (MD)

É possível concluir que há uma grande variedade de aplicações com o BN, especialmente para a monocamada h-BN, onde muitas dessas aplicações se dão em função da resistência mecânica e térmica do material, dessa forma, o estudo do material através de testes mecânicos em diferentes condições de temperatura se torna fundamental. Entretanto, a fabricação de uma única camada de nitreto de boro ainda se mostra um desafio, particularmente quando se pretende estudar o material na sua condição pristina (sem defeitos), ou mesmo com um número de defeitos

controlados. Dessa forma, o estudo das propriedades mecânicas do material para uma única camada é majoritariamente feito de maneira teórica utilizando simulações, tipicamente de MD, tornando os estudos mais amplos e acessíveis uma vez que há um grande controle nas condições em que se pretende estudar o material.

Embora a forma mais acurada de simular materiais numa escala molecular seja por DFT, o custo computacional desse tipo de simulação é muito elevado, dessa forma simulações em MD são feitas como alternativa, especialmente quando se pretende trabalhar com temperatura (Qi-lin, Zhen-huan e Xiao-geng, 2015). Em seu trabalho, Ahmed *et al.* (2019) faz testes mecânicos com h-BN através de simulações tanto de DFT quanto MD e conclui que as simulações em MD concordam bem com as de DFT, especialmente no regime de deformação elástica. Mortazavi e Rémond (2012) também realizam testes mecânicos de tensão e deformação no h-BN assim como na sua estrutura de nanotubo, concluindo que a resistência mecânica do h-BN é próxima a do grafeno e que não há grande diferença entre as propriedades mecânicas do BN na sua estrutura 1D ou 2D.

Comparações entre h-BN e grafeno são muito comuns, além do estudo dos materiais em conjunto. Testes de tensão uniaxial são realizados em um material híbrido de grafeno e h-BN por Zhao e Xue (2013), onde uma determinada concentração de h-BN é adicionada ao grafeno. O híbrido tem sua resistência mecânica diminuída conforme o aumento da concentração de h-BN no grafeno, além de uma diminuição no módulo de elasticidade. Como resultado mais particular, foi possível observar que o híbrido tem característica plástica, enquanto os materiais puros tem quebra frágil. Le e Umeno (2017) também estudam os efeitos das interfaces entre h-BN e grafeno para uma camada, onde concluem que o material híbrido possui significativamente menor resistência mecânica que ambos os materiais puros. Já Zhang *et al.* (2019) estudam as propriedades mecânicas de um material 2D também com padrão hexagonal, mas composto por átomos de C, N e B, chamado h-BCN em diferentes temperaturas, encontrando também excelente resistência mecânica, enquanto Ding *et al.* (2021) estuda as propriedades mecânicas de um dispositivo de memória RRAM composto por uma única camada, onde as bordas são de grafeno e o centro de h-BN, estudando a influência dos diferentes tipos de conexões no material, assim como a temperatura, concluindo que tanto a temperatura como os diferentes

tipos de conexões entre as bordas do material influenciam significativamente nas propriedades mecânicas do dispositivo.

As diferentes conexões formadas pelos grãos do material, assim como outros tipos de defeitos são extensamente estudados por simulações em MD, visto serem inevitáveis no processo de fabricação do material e facilmente reproduzidas na simulação. Abadi et al. (2016) mostra a influência de seis diferentes configurações entre as bordas dos grãos de h-BN e como elas influenciam significativamente as características mecânicas do material, já Paul et al. (2017) estuda os defeitos de vacância, comumente encontrados nos materiais, e como influenciam a resistência mecânica do material, concluindo que o número de átomos ausente pode influenciar significativamente, onde os defeitos de bi-vacância foram mais relevantes do que os de monovacância. Já para defeitos de poros, onde múltiplos átomos estão ausentes em uma região, Pham e Phang (2022) estudam a influência dos diferentes tamanhos desses poros no h-BN, concluindo que não só há uma redução na resistência mecânica do material, mas também na condutividade térmica. Esses mesmos defeitos, quando prolongados também podem formar rachaduras de diversos comprimentos, Li et al. (2017) faz um estudo com esse tipo de defeitos, onde varia o comprimento das rachaduras e conclui que as propriedades mecânicas do material são sensíveis a esse tipo de defeito, resultado também encontrado por Rakib et al. (2017).

2. OBJETIVO DE PESQUISA DO TRABALHO

A revisão da literatura sobre o h-BN nos mostra como o material pode ser utilizado numa grande variedade de aplicações. Muitas dessas aplicações advêm da sua excelente resistência mecânica e térmica em conjunto. Também se torna evidente a validação do estudo do material através de simulações de MD, onde diversos trabalhos já foram realizados para esse fim.

Dessa forma, nesse trabalho estudaremos as propriedades mecânicas do h-BN em diferentes temperaturas, realizando testes de tensão e deformação uniaxial no mesmo. É esperado como resultado obter o comportamento geral da resposta a tensão do material e como ele varia com a temperatura.

2.1 Objetivos específicos

O objetivo principal desse trabalho é estudar a resistência mecânica do material através de simulações de MD, com foco em:

- Compreender os princípios de uma simulação de MD
- Determinar tensão de falha
- Determinar deformação de falha
- Determinar modulo de elasticidade
- Visualizar o comportamento da curva tensão x deformação
- Entender como os parâmetros variam com a temperatura

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

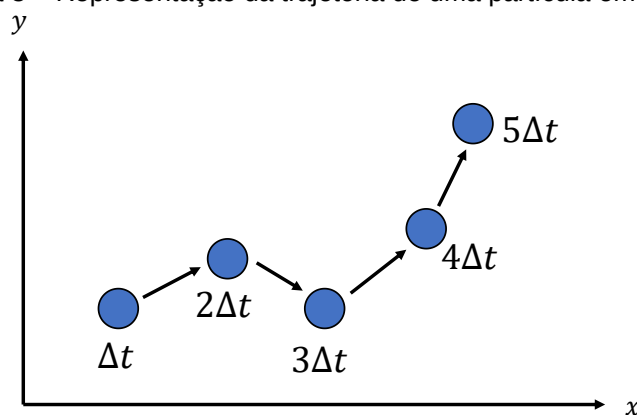
As simulações computacionais são amplamente utilizadas no desenvolvimento de pesquisas, de forma que desde o princípio são essenciais tanto na parte experimental quanto teórica (Rapaport, 2004, p. 2). Uma vez que dão ao pesquisador liberdade para simular e variar as mais diversas condições de um sistema apenas ajustando alguns parâmetros (Tuckerman, 2010, p. 98), essas condições que podem ser muito difíceis de se replicar em um laboratório ou até mesmo impossíveis. Um material sujeito a valores de extrema pressão e temperatura seria em princípio para o computador tão simples quando qualquer outra condição, dessa forma é possível evitar gastos com experimentos custosos, seja devido a sua complexidade ou mesmo matérias caras, onde para o computador é indiferente simular prata ou diamante. É possível também prever propriedades de materiais, sejam eles conhecidos ou mesmo ainda nem existentes, sendo essa a aplicação mais comum das simulações computacionais (Allen e Tildesley, 2017, p. 4), além da grande variedade de medidas que podem ser extraídas, em escalas muito precisas de tempo e tamanho.

No que se refere as simulações de Dinâmica Molecular (MD), essas consistem na aplicação das leis da mecânica clássica para prever a trajetória e energia das moléculas em diferentes condições termodinâmicas (Alavi, 2020, p. 6). Embora tenha em seu nome a palavra “molécula”, o método de MD não se aplica apenas há moléculas, mas sim qualquer sistema que possa ser representado por um conjunto de partículas, que tipicamente são átomos, como no contexto desse trabalho, mas poderiam ser até mesmo estrelas ou partes de galáxias (Griebel e Zumbusch, 2007, p. 6), que embora possuam escalas tão diferentes, representar esses sistemas como um conjunto de partículas com diferentes posições e velocidades comumente é uma boa aproximação e traz boas previsões de como o sistema pode se comportar em diferentes condições.

A simulação de MD é capaz de prevê o deslocamento das partículas no tempo ao integrar as leis de Newton num determinado intervalo de tempo, onde essa integração é feita numericamente, o que significa que a solução é discreta, ou seja, a posição das partículas é definida para apenas alguns valores definidos de tempo. É

escolhido então as posições $r_i(t_0)$ e velocidades $v_i(t_0)$ iniciais de cada partícula, e a partir do gradiente da função de energia potencial é possível determinar a força que atua em cada partícula que conseqüentemente causa seu deslocamento. Também é determinado o passo de integração Δt (conhecido tipicamente como *timestep*), sendo essa a unidade de tempo que separa uma coordenada da outra, uma vez computada a posição das partículas para n passos no tempo, é possível traçar a trajetória de todas as partículas, como representado na Figura 3, de forma que quanto menor o valor de Δt mais precisa se torna a trajetória.

Figura 3 – Representação da trajetória de uma partícula em intervalos de Δt



Fonte: o autor (2024)

Embora sejam de grande utilidade, as simulações também possuem suas limitações, como o tamanho dos sistemas ou escala de tempo a ser simulado, uma vez que há um grande custo computacional para simular um sistema com um número muito grande de partículas ou mesmo por um tempo muito longo. Sendo essa uma das principais limitações das simulações computacionais. Dessa forma, o desenvolvimento da MD sempre esteve diretamente atrelado ao desenvolvimento do computador (Griebel e Zumbusch, 2007, p.12), onde apesar dos computadores digitais já existirem desde o fim da segunda guerra, a primeira publicação de uma simulação de MD só veio ser realizada em 1957 por Alder e Wainwright, simulando um sistema de esferas rígidas. Já a primeira simulação de um material real, foi realizada em 1964 por Rahman com um fluido de argon contendo 864 partículas utilizando o potencial de Lennard Jones. Em 1967 Loup Verlet publica um artigo muito importante na história do desenvolvimento da MD, onde ele apresenta um novo método para tornar as simulações mais rápidas chamado “*neighbor-lists*” que iremos

traduzir aqui como "lista de vizinhos", também sugeriu um método de integração numérico que é amplamente utilizado até os dias atuais. Desde então, com os computadores se tornando cada vez mais poderosos e acessíveis, o número de simulações em MD vem crescendo e também o seu desenvolvimento, onde desde seu início já foram feitos avanços sendo possível realizar simulações de sistemas mais complexos, como polímeros, proteínas, lipídios, ácidos nucleicos e carboidratos (Allen e Tildesley, 2017, p. 2), embora a base dos algoritmos utilizados não tenha mudado muito desde a década de 50 (Frenkel e Smit, 2002, p. 4).

3.1 Mecânica clássica

As leis descobertas por Isaac Newton, considerado o pai da mecânica clássica, descrevem como posição e velocidade mudam em função da força. Leis essas que se aplicam desde objetos na terra até mesmo objetos celestes (Alavi, 2020, p. 5), mas quando se trata de átomos e moléculas, o melhor modelo físico disponível para descrever fenômenos nessa escala é o da mecânica quântica, através da equação de Schrödinger. Entretanto essa equação é tão complexa que soluções analíticas só podem ser encontradas para casos bem específicos e mesmo soluções numéricas utilizando computadores estão limitadas há poucos átomos (Griebel e Zumbusch, 2007, p.16). Dessa forma, apesar de não ser a melhor solução é recorrido a simplificação dos átomos como sendo um sistema clássico de partículas, de forma que as leis da mecânica clássica são aplicadas no lugar da mecânica quântica. Para isso é assumido a aproximação de Born-Oppenheimer, em que a massa dos elétrons por ser muito menor que a do núcleo dos átomos permite que eles se adaptem a nova posição do núcleo instantaneamente, dessa forma, as leis da mecânica clássica podem aproximadamente descrever esses sistemas, sendo essa uma aproximação surpreendentemente boa (Tuckerman, 2010, p. 1).

A aplicação da mecânica clássica na descrição das partículas se dá então resolvendo a tão conhecida segunda lei de Newton $F = ma$, que na sua forma diferencial evidencia a relação entre posição e força, como na equação 1.

$$F_i = m_i \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \quad (1)$$

Aqui o índice i indica a partícula a qual se refere a força e massa, $r(t)$ é a função da posição da partícula no tempo. Já a força por sua vez, pode ser descrita em função da energia potencial, como na equação 2, o que é conveniente uma vez que a equação matemática do potencial é comumente mais fácil de ser determinar do que a da força (Alavi, 2020, p.6).

$$F_i = - \sum_{j \neq i}^N \nabla V(r_{ij}) \quad (2)$$

A função do potencial por sua vez depende apenas da posição dos átomos, em específico a distância entre eles, onde $r_{ij} = r_i - r_j = r$, em que os índices i e j representam um par de átomos nas coordenadas r_i e r_j respectivamente. O somatório indica que é levado em consideração a contribuição de todas as N partículas do sistema, exceto ela mesma, como indicado por $j \neq i$, é possível também utilizar a terceira lei de newton e afirmar que a força que uma partícula exerce na outra são iguais em modulo, mas com sentidos opostos, ou seja $F_{ij} = -F_{ji}$. Dessa forma, dadas as posições e velocidades iniciais de cada átomo, é possível determinar a trajetória de todas as partículas integrando a equação 3.

$$\frac{d^2 r(t)}{dt^2} = -\frac{1}{m} \nabla V(r) \quad (3)$$

A equação diferencial da posição é então integrada numericamente tornando possível determinar a posição das partículas em diferentes momentos no tempo, onde há diversos métodos de integração para solucionar esse problema, como será discutido.

3.2 Métodos numéricos

Comumente quando são realizados estudos de sistemas físicos, modelos matemáticos são desenvolvidos afim de compreender e prever os resultados obtidos experimentalmente, esses modelos normalmente descrevem algumas variáveis como dependente de outras e como elas mudam o com tempo, tipicamente por equações diferenciais (Griebel e Zumbusch, 2007, p.1). Entretanto, muitos desses modelos, quando descrevem bem o fenômeno, acabam se tornando tão complicados que não existem soluções analíticas para as equações (Griebel e Zumbusch, 2007, p.2), dessa forma, algumas aproximações se fazem necessárias. Na verdade, as aproximações são tão comuns para a maior parte dos problemas reais que as soluções exatas podem ser consideradas exceções e o desenvolvimento das teorias tem uma forte dependência em aproximações (Rapaport, 2004, p.2).

As soluções aproximadas das equações são encontradas pelos métodos numéricos, que também são conhecidas como simulações. Um dos problemas mais conhecidos sem solução analítica é o problema dos N corpos, que surgiu inicialmente ao tentar explicar a dinâmica do sistema solar, entretanto, não é possível ser resolvido analiticamente para mais de três corpos (Rapaport, 2004, p. 1), dessa forma, quando se pretende estudar o movimento de mais de três corpos interagindo, nem mesmo as equações de Newton podem ser resolvidas analiticamente (Frenkel e Smit, 2002, p.2), sendo necessário então obter soluções aproximadas por métodos de integração numérica (Pal e Ray, 2020, p. 180), onde há diversos métodos para solucionar esse problema, citaremos alguns dos principais utilizados em MD.

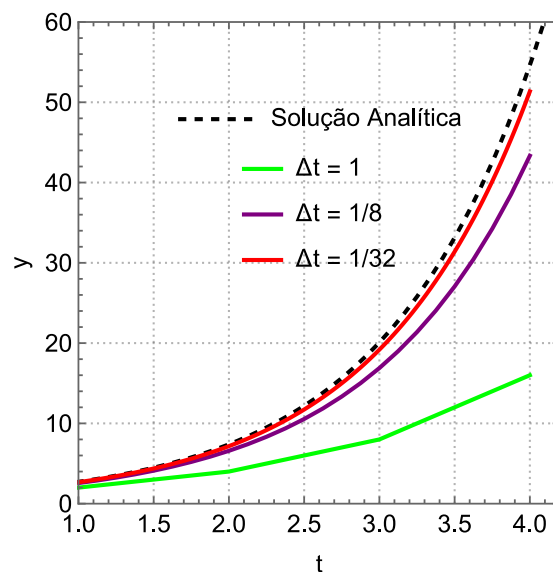
3.2.1 Método de Euler

Um dos métodos mais simples e conhecidos para resolver equações diferenciais é o método de Euler, onde a partir de um ponto inicial conhecido de uma função $y = f(t)$, é possível determinar aproximadamente qualquer outro ponto da

função. Esse método, assim como todos os outros que citaremos, depende de um passo de integração Δt , tipicamente conhecido com *timestep*, onde a solução só nos apresenta valores múltiplos desse passo. Quanto menor for o passo, maior a densidade de valores que podem ser determinados por unidade de tempo e mais preciso se torna a solução, que no contexto de MD se trata do deslocamento das partículas.

Podemos encontrar no Gráfico 1 o exemplo da solução de uma equação diferencial que possui uma solução analítica, onde comparamos algumas soluções aproximadas com a solução real. Sendo $y' = y$, onde $y(0) = 1$, utilizando o método de Euler, podemos demonstrar no Gráfico 1 a relação entre o Δt escolhido e a aproximação da solução real, onde quanto menor o valor de Δt melhor se torna a aproximação.

Gráfico 1 – Solução analítica e soluções aproximadas com diferentes valores de Δt



Quando se trata de resolver as equações de Newton para o problema dos N corpos, para qualquer método numérico que seja aplicado, sempre é assumido que a força permanece constante para um intervalo de tempo Δt (Alavi, 2020, p. 24). A solução pelo método de Euler para esse problema consiste no simples truncamento da expansão de Taylor das funções posição e velocidade, como pode ser encontrado nas equações 4 e 5, respectivamente.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)(\Delta t) + \frac{1}{2}\ddot{r}(t)(\Delta t)^2 \quad (4)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \dot{v}(t)(\Delta t) \quad (5)$$

Esse método de aplicar a expansão de Taylor é bem conveniente uma vez que sabemos a relação entre a função posição e suas primeiras duas derivadas, sendo a primeira nada mais do que a velocidade $\dot{r}(t) = v(t)$, e a segunda a aceleração, $\ddot{r}(t) = \dot{v}(t) = a(t)$, e essa por sua vez pode ser relacionada com a segunda lei de Newton, onde $a(t) = F(t)/m$, e as equações 4 e 5 podem ser reescritas na forma de 6 e 7, respectivamente:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)(\Delta t) + \frac{F(t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (6)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{F(t)}{m}\Delta t \quad (7)$$

Dessa forma, dada as posições $r(t)$ e velocidades $v(t)$ iniciais do sistema, basta calcular a força $F(t)$ pelo gradiente do potencial e é possível então obter as novas posições $r(t + \Delta t)$ e velocidades $v(t + \Delta t)$, onde esses valores por sua vez podem ser usados como os valores iniciais no passo seguinte $2\Delta t$ e assim por diante até $n\Delta t$ onde a simulação é encerrada. Um valor típico para Δt utilizado em MD é de um femtosegundo ($10^{-15}s$).

Soluções analíticas das equações de Newton conservam energia ao longo da trajetória das partículas, entretanto o método de Euler não se sai bem nesse requisito (Alavi, 2020, p. 24). Dessa forma, esse método não é o mais recomendado para simulações em MD, uma vez que a energia total do sistema diverge com o passar do tempo.

3.2.2 Método de Verlet

Em 1967, Verlet propõe um método de integração que hoje é amplamente utilizado em simulações de MD, por ser um dos mais simples e também um dos melhores (Frenkel e Smit, 2002, p. 69), esse método é de fácil aplicação além de

conservar a energia total do sistema, sendo esse um dos principais critérios na escolha de um método numérico (Rapaport, 2004, p. 60).

O algoritmo de Verlet, consiste na aplicação da expansão de Taylor na função posição, tanto no sentido positivo do tempo quanto no sentido negativo, com pode ser encontrado nas equações 8 e 9 respectivamente.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)(\Delta t) + \frac{1}{2!}\ddot{r}(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\dddot{r}(t)(\Delta t)^3 + \dots \quad (8)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)(-\Delta t) + \frac{1}{2!}\ddot{r}(t)(-\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\dddot{r}(t)(-\Delta t)^3 + \dots \quad (9)$$

Somando as equações 8 e 9 os termos ímpares são anulados. É possível fazer também o truncamento dos termos de grau quarto e maiores, uma vez que eles têm uma menor contribuição para a função visto que o valor de Δt é muito pequeno e $(\Delta t)^n$ se torna ainda menor conforme n aumenta. Logo, é possível chegar ao resultado da equação 10.

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \ddot{r}(t)(\Delta t)^2 \quad (10)$$

Onde um passo no sentido positivo do tempo irá depender da sua posição anterior $r(t)$ e anterior a essa $r(t - \Delta t)$, dessa forma, diferente do método de Euler, é necessário o conhecimento de duas posições anteriores para se encontrar uma nova posição. No início da simulação pode ser dada as posições iniciais dos átomos e depois utilizado um outro método, como o de Euler por exemplo, apenas para gerar a as novas posições $r(t + \Delta t)$, e a partir dessa pode ser aplicado o método de Verlet para os demais passos.

É possível observar que o método de Verlet não calcula velocidade diretamente, entretanto, é necessário conhecer as velocidades dos átomos para calcular a energia cinética do sistema e consequentemente temperatura. É possível calcular as velocidades pela relação da equação 11, entretanto, as velocidades e posições são calculadas em momentos distintos, de forma que as posições e velocidades estão “dessincronizadas”.

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (11)$$

Em 1982, Swope et al propõe uma modificação no método de integração de Verlet, que hoje é conhecido como “Velocidade de Verlet”, tem esse nome muito provavelmente por resolver o problema da velocidade, onde esse novo método de fato calcula diretamente as velocidades e no mesmo momento que as posições, como pode ser observado nas equações 12 e 13.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)(\Delta t) + \frac{F(t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (12)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{F(t + \Delta t) + F(t)}{2m}\Delta t \quad (13)$$

Esse método também utiliza para o cálculo da velocidade a força em dois momentos diferentes do tempo, o que reduz erros ao longo do tempo da simulação. Além de precisar apenas das condições de posição e velocidade inicial das partículas para encontrar as futuras, sem a necessidade de utilizar outros métodos como passos intermediários.

3.3 Otimização

Uma das grandes limitações em simulações de MD é o custo computacional das operações matemáticas realizadas para cada partícula, o que limita o número de partículas a serem simuladas. São computadas $N(N - 1)/2$ interações num sistema de N partículas, o que significa que o número de interações cresce num fator proporcional a N^2 , onde dobrar o número de partículas faria a simulação aproximadamente quatro vezes mais custosa. Nessas interações consta o cálculo da distância entre os átomos afim de calcular a energia e consequentemente a força para cada átomos, sendo essa a parte mais cara da simulação (Frenkel e Smit, 2002, p. 67), dessa forma, é essencial para toda simulação de MD que essas interações sejam reduzidas afim de torna-la mais rápida, para solucionar esse problema citaremos dois métodos muito eficiente na redução do custo computacional de uma simulação em MD.

3.3.1 Raio de corte (*Cutoff*)

Tipicamente as funções do potencial de interação entre os átomos tem um valor de distância ao qual se tornam aproximadamente zero, o que reflete a natureza das ligações entre os átomos onde são mais fortes a curtas distâncias. Dessa forma, a partir de uma certa distância r_c em que o potencial tende a zero, essas interações podem ser negligenciadas e o potencial e a força não precisam ser calculados, reduzindo assim o número de cálculos realizados para todas as possíveis interações entre os átomos i e j . Essa aproximação não traz um grande impacto na qualidade dos resultados simulados, mas reduz drasticamente o número de interações que precisariam ser realizadas no sistema (Alavi, 2020, p.79)

Em especial podemos citar o exemplo do potencial de Lennard-Jones, em que a distância *cutoff* é comumente escolhida como $r_c = 2,5\sigma$ onde $V(2,5\sigma) = -0,016\epsilon$. A aplicação da técnica de *cutoff* nesse potencial então pode ser representada pela equação 14.

$$V(r) = \begin{cases} v_{LJ}, & r < 2,5\sigma \\ 0, & r \geq 2,5\sigma \end{cases} \quad (14)$$

Dessa forma, o cálculo da força num átomo i devido a um átomo j numa distância maior que r_c seria negligenciada, reduzindo assim cálculos “desnecessários” e custosos. É muito comum também que seja utilizada uma função intermediária que faça a transição da função do potencial para um valor nulo de forma gradativa, para que não haja uma descontinuidade na função.

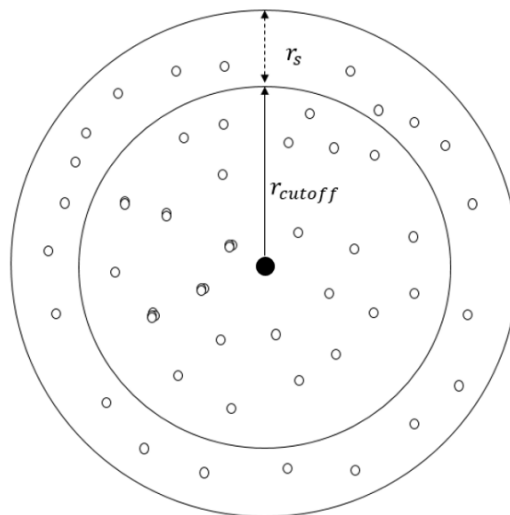
3.3.2 Lista de vizinhos (*Neighbor list*)

Embora a técnica do *cutoff* já reduza em muito o número de interações entre os átomos ao evitar calcular a força para uma determinada distância, ainda se faz necessário para cada *timestep* que seja calculada as distâncias entre todos os átomos, o que por si só é um processo custoso. Como solução para tal problema Verlet propõe em 1967 um método para reduzir o número de vezes em que as

distâncias entre os átomos são calculadas, onde é levado em consideração que para um pequeno intervalo de tempo de poucos *timesteps* os átomos que estão no raio *cutoff* permanecem aproximadamente os mesmos, dessa forma não seria necessário calcular a distância entre o átomo *i* e todos os outros para cada *timestep*, uma vez que os átomos que estão a distâncias muito maiores que o raio *cutoff* não vão entrar no raio no intervalo de um ou poucos *timesteps*.

É criada então uma “lista de vizinhos” para cada átomo, onde nessa lista é considerado todos os átomos que estão a uma distância $r = r_c + r_s$ onde r_c é o raio *cutoff* e r_s é uma distância escolhida para englobar átomos que estão próximos da distância *cutoff*, que apesar de inicialmente não estarem interagindo com o átomo central, podem entrar na distância de interação no intervalo de um *timestep*, o valor de r_s deve ser significativamente maior do que o deslocamento médio dos átomos, ou seja $r_s \gg \langle v \rangle \Delta t$. Dessa forma para cada *timestep* não se faz necessário calcular a distância entre todos os átomos, mas apenas os que estão na lista de vizinhos. Uma representação da lista de vizinhos pode ser encontrada na Figura 4.

Figura 4 – Representação da lista de vizinhos com raio $r = r_{cutoff} + r_s$



Fonte: Alavi (2020)

Eventualmente, átomos que estão fora do raio r podem se deslocar para uma distância menor que r_c o que seria um problema, uma vez que por não estarem na

lista, essa interação não seria calculada. Para isso, as listas precisam ser atualizadas, seja por unidade de tempo ou mesmo deslocamento dos átomos, o que pode ser feito de diversas formas diferentes. Se é conhecido a velocidade média dos átomos, é possível estimar quantos passos são necessários para que as listas sejam atualizadas, valores comumente utilizados em MD estão entre 5 e 10 *timesteps* (Mubin e Li, 2021p.15). Outra prática comum é atualizar as listas uma vez que um átomo se deslocou metade da distância r_s , isso pode ser verificado de mais de uma forma, pode-se criar uma lista com o deslocamento de cada partícula para cada passo, ao momento que o deslocamento de uma partícula for $r_s/2$ as listas devem ser atualizadas, esse deslocamento pode ser calculado como $d_i = v_i \Delta t$ onde esse valor pode ser incrementado a cada passo e pode ser feita a verificação $|d| \geq r_s/2$.

3.4 Macro e micro

Quando se trata do estudo de sistemas físicos, seja no estado gasoso, sólido ou líquido, há duas maneiras distintas de se visualizar o problema. A primeira delas sendo a visão macroscópica que trata de medidas termodinâmicas como temperatura, volume e pressão, medidas essas que podem ser tomadas facilmente e mesmo relacionadas umas com as outras, como na tão conhecida equação do gás ideal $PV = nRT$. A segunda maneira de visualizar o sistema é a microscópica, onde um único sistema macroscópico pode conter diversas configurações microscópicas possíveis, as configurações microscópicas de um gás por exemplo, estão relacionadas as posições e velocidade de cada átomo.

As simulações em MD sempre trabalham com configurações microscópicas, entretanto, é esperado dos resultados dessas simulações computar propriedades macroscópicas como temperatura e pressão, afim de comparar os resultados obtidos por MD com os resultados experimentais, mas a MD só nos fornece informações de posições e velocidade de cada átomo, dessa forma se faz necessário relacionar essas duas visões diferentes de um sistema físico.

As medidas macroscópicas não são sensíveis as configurações microscópicas, o que significa que há muitas configurações diferentes em que os átomos podem estar organizados para ter a mesma propriedade macroscópica, como por exemplo podemos citar a temperatura, que está diretamente relacionada a energia cinética média dos átomos, de forma que é possível atribuir diversas velocidades diferentes para cada átomo e ainda sim obter a mesma energia cinética média, logo mesma temperatura. A relação entre a descrição macro e microscópica de um sistema se dá pela mecânica estatística, que relaciona as propriedades médias dos átomos com as propriedades macroscópicas observáveis (Alavi, 2020, p.2).

Dessa forma, todas as medidas observáveis retiradas de uma MD, são na verdade valores médios das propriedades dos átomos, onde uma função é necessária para relacionar a configuração dos átomos com a medida que se deseja obter. De maneira geral, para uma propriedade macroscópica A que se deseja obter, dada uma função $a(x)$ que relaciona alguma medida microscópica x com a medida A , é feita então uma média para todos os N átomos no sistema para obter o valor observável desejado, como na equação 15.

$$A = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a(x_i) \quad (15)$$

Uma propriedade de extrema importância a ser calculada em qualquer simulação de MD é a temperatura, que pode se relacionada com a velocidade dos átomos pela equação 16.

$$T(t) = \frac{1}{k_B N_f} \sum_i m_i v_i^2(t) \quad (16)$$

Onde v_i representa a velocidade em cada átomo, m_i a massa, N_f o grau de liberdade do sistema e k_B a constante de Boltzmann, essa equação calcula então a temperatura instantânea da simulação para cada *timestep*.

3.4.1 Ensemble

Tipicamente os sistemas macroscópicos tem restrições nas suas propriedades devido ao ambiente (Alavi, 2020, p.3), onde algumas propriedades devem se manter constantes. Para que isso seja atingido em uma MD são aplicados diferentes tipos de ensemble para cada tipo de sistema.

Um ensemble pode ser definido como um grupo de sistemas com diferentes configurações microscópicas que compartilham uma mesma propriedade macroscópica, como energia, temperatura, pressão ou volume (Tuckerman, 2010, p. 61). Exemplos de ensembles tipicamente usado em MD são NVE onde é mantido constante a quantidade de partículas N , volume V e energia E , ou mesmo NVT onde a temperatura é constante e NPT onde a pressão e temperatura são constantes. Esses ensembles normalmente estão ligados a sistemas externos que modificam o estado da simulação, isso pode se dar por uma fonte de calor que fornece temperatura ao sistema, utilizado no caso do NVT, ou mesmo um pistão que pode mudar o volume do sistema afim de modificar a sua pressão, ou mesmo uma combinação dos dois como aplicado em NPT, embora esses métodos modifiquem as equações originalmente propostos como solução para as leis de Newton (Rapaport, 2004, p. 4).

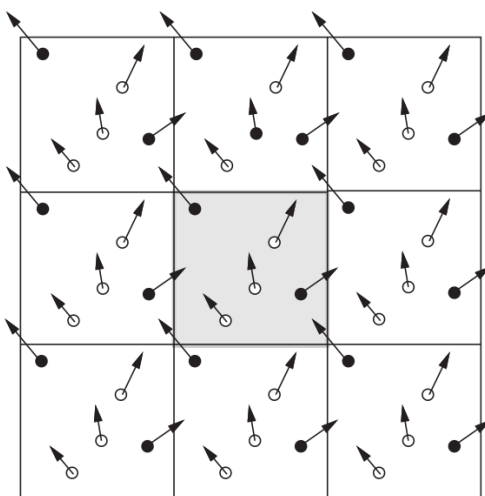
3.4.2 Periodicidade

Outro fator a ser levado em consideração quando comparamos sistemas reais e simulações em MD é a escala. Onde uma simulação tem uma quantidade muito menor de átomos, com valores limitados a tipicamente 10^2 à 10^6 átomos (Mubin e Li, 2021, p. 4) enquanto sistemas reais estão na ordem de 10^{23} partículas. Isso gera um problema na simulação relacionado aos átomos que ficam nas superfícies mais externas do material, onde para um sistema real o número de átomos que fazem parte da superfície externa em relação aos átomos internos é muito pequeno quando comparado com uma MD, que por ter uma quantidade muito menor de partículas uma parte significativa delas está nas superfícies, onde há menos átomos vizinhos, isso pode influenciar negativamente nos resultados das simulações. Dessa forma para resolver

esse problema da escala da simulação é aplicada a condição de bordas periódicas (Alavi, 2020, p.75)

Esse método consiste na replicação da caixa da simulação em todas as direções, como pode ser ilustrado pela Figura 5. Dessa forma os átomos da superfície externa do material agora estão ligados aos átomos da superfície externa contrária, como se o material tivesse dimensões infinitas. Quando um átomo passa pela fronteira da caixa de simulação, como por exemplo o lado esquerdo, ele atravessa a fronteira e sai do lado direito com mesma velocidade. Essa condição de periodicidade limita a distância de *cutoff* para menos da metade do comprimento da caixa de simulação, mas normalmente os valores de cutoff são muito menores (Rapaport, 2004, p. 17), de outra forma, para distâncias maiores seria computado a interação de um átomo com ele mesmo.

Figura 5 – Representação em 2D da aplicação de bordas periódicas



Fonte: Griebel e Zumbusch (2007)

3.5 Potenciais

Em dinâmica molecular, o potencial é uma função que descreve a energia potencial entre as moléculas ou átomos de um sistema, além dos parâmetros necessários para determinar essas energias (Allen e Tildesley, 2017, p. 30). Uma simulação será tão fiel quanto o potencial que é utilizado, onde os parâmetros do

potencial podem ser determinados seja pelo resultado de simulações *ab initio* utilizando princípios de mecânica quântica, ou ajustes para que repliquem resultados experimentais (Griebel e Zumbusch, 2007, p.8). Dessa forma, a depender das condições em que se deseja que o potencial simule, os mesmos parâmetros podem não funcionar para condições diferentes, de forma que pode haver uma limitação de temperatura ao qual seus dados são confiáveis, ou mesmo pode não simular mais de um estado do material, se foi feito para simular o estado sólido é possível que não simule bem o estado líquido, entre outras restrições. Por consequência, existe uma diversidade muito grande de potenciais disponíveis para simular diversos tipos de materiais e as condições em que podem se encontrar, mas de forma geral, todo potencial tem a estrutura apresentada na equação 17.

$$V = \sum_i v_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} v_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (17)$$

Onde o primeiro termo $v_1(r_i)$ está relacionado a interações do sistema externo, enquanto o restante representa as interações entre partículas, sejam eles em pares, trios e etc. O termo mais importante de todos é o segundo, que está relacionado a interação entre os pares de átomos, essa que depende apenas da distância entre os mesmos, comumente representado por $|r_i - r_j| = |r_{ij}| = r$, o terceiro termo está relacionado a interação de moléculas com três átomos, onde os dois átomos das extremidades da molécula formam um ângulo de equilíbrio. Cada um desses termos representa um potencial de dois e três corpos respectivamente, quanto maior o número de corpos levado em consideração, como por exemplo quatro ou mais, menos relevantes se torna a contribuição dos termos, além do aumento no custo computacional. Dessa forma, muitos potenciais fazem a aproximação de apenas dois corpos, onde os termos do terceiro somatório podem ser até mesmo implementados indiretamente no segundo somatório, simplificando então o potencial como na equação 18.

$$V \approx \sum_i v_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(r_{ij}) \quad (18)$$

Potenciais de três corpos são mais complexos e trazem um maior custo computacional, mas a depender do tipo de molécula a qual se pretende simular, essas interações podem se tornar relevantes, esses potenciais também são comumente

chamados de potencias de muitos corpos. Podemos citar exemplos de dois potenciais, um deles sendo um dos primeiros aplicados a MD e outro muito importante para simular ligações covalentes, usado nas simulações desse trabalho.

3.5.1 Lennard Jones

Um dos primeiros potenciais utilizados em simulações de MD foi proposto por Jones em 1924, e mesmo com o desenvolvimento de modelos mais complexos, permanece aplicável até os dias atuais, especialmente devido a sua fácil implementação. Embora seja um modelo simples e limitado a tipicamente simulações de gases com baixa densidade, tem muito em comum com modelos mais complexos (Rapaport, 2004, p. 12).

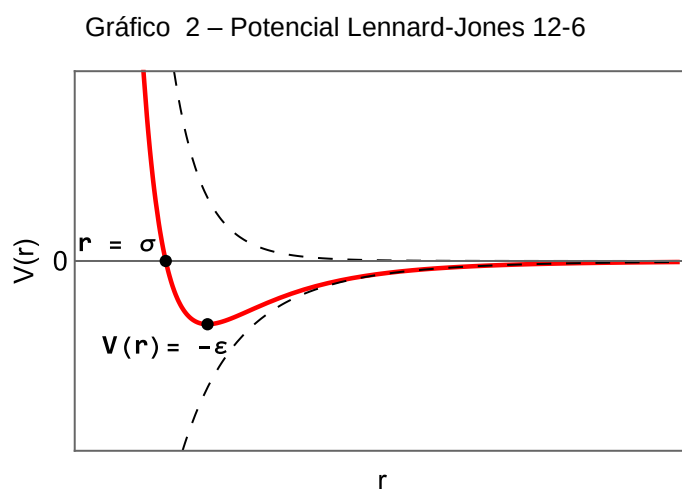
O potencial simula as interações de Van der Waals para as partículas de um sistema real, como um gás por exemplo, onde há uma interação entre as mesmas de atração ou repulsão a depender da distância. A atração entre as moléculas é causada pela dispersão de London, onde dipolos induzidos as moléculas causam uma força de atração entre o núcleo de uma molécula e a nuvem eletrônica da outra, já pra distância menores, há uma força de repulsão devido o princípio de exclusão de Pauli, onde afirma que dois elétrons não podem ter o mesmo número quântico. O somatório dessas duas forças pode ser chamado de interações de Van der Waals e o modelo matemático proposto por Jones para o potencial pode ser encontrado na equação 19, já a força pode ser calculada pelo gradiente, como na equação 20.

$$V(r) = U_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (19)$$

$$F(r) = -\frac{\partial V}{\partial r} = F_{LJ} = \frac{24\varepsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] \quad (20)$$

Onde r é a distância entre as partículas, σ é a distância a qual a função do potencial se torna zero e ε é o menor valor da função, sendo a energia de ligação entre as partículas que ocorre na distância $r = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$. O termo r^{-12} está relacionada a

parte repulsiva enquanto o termo r^{-6} a parte atrativa entre as partículas. Os parâmetros σ e ε podem ser determinados afim de replicar as propriedades do material, os valores de $\varepsilon/k_b = 120K$ e $\sigma = 0,34nm$ trazem resultados que concordam com dados experimentais para o argon líquido. O comportamento desse potencial pode ser visualizado no Gráfico 2.



3.5.2 Tersoff

Potenciais simples como o de Lennard-Jones não reproduzem as propriedades de materiais como metais ou hidrocarbonetos com uma boa acurácia, é necessária a aplicação de potenciais que levem em consideração um maior número de corpos, os chamados potenciais de muitos corpos (many-body) (Griebel e Zumbusch, 2007, p. 151). Em especial para materiais com ligações covalentes, como semicondutores, potenciais de dois corpos não são aplicáveis, pois se faz necessário levar em consideração a ordem de ligação, ou força de cada ligação, onde átomos com muitos vizinhos forma ligações mais fracas do que átomos com poucos vizinhos.

Tendo em vista essa problemática, Tersoff propõe em 1988 um potencial para simular materiais com ligações covalentes, em especial ele trabalha com o silício. A forma explícita do potencial pode ser encontrada nas equações 21 à 23.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (21)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (22)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ 0,5 - 0,5 \cdot \text{Sen} \left[\frac{\pi}{2D}(r - R) \right], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \quad (23)$$

Onde E é a energia total do sistema e V_{ij} é a energia de ligação entre as partículas. Os índices i e j representam os átomos no sistema, onde r_{ij} é a distância do átomo i para o átomo j . Já os termos f_R e f_A representam os potenciais repulsivos e atrativos respectivamente das ligações. O termo mais externo f_c é apenas uma função *cutoff* que irá limitar a interação dos átomos para até uma certa distância, a partir da qual é decrescida de 1 para 0 de maneira contínua, limitando assim o custo computacional da simulação. Já o b_{ij} é o termo que leva em consideração a ordem de ligação.

Esse potencial e modificações no mesmo são amplamente utilizadas nas simulações de materiais com ligações covalentes, assim como utilizado nesse trabalho.

4. SIMULAÇÕES E MÉTODOS

Como já discutido, as pesquisas voltadas para dinâmica molecular são tipicamente realizadas através de simulações. Nesse trabalho, também fizemos a abordagem por simulações, todas realizadas no software LAMMPS (Thompson et al. 2022), amplamente utilizado para esse fim.

No software é possível escrever um *script* que contém todos os detalhes de como será feita a simulação, desde a posição dos átomos até as condições termodinâmicas.

4.1 Posição dos átomos

Inicialmente é necessário definir fisicamente o espaço da simulação, isso inclui as dimensões da simulação, dimensões da *box* de simulação e as coordenadas de todos os átomos.

Foi utilizado uma simulação com dimensão 3d e bordas periódicas em todas as direções (ppp). Já para as coordenadas dos átomos, é necessário fornecer ao lammps os vetores da célula primitiva que forma o material, assim como as coordenadas dos átomos em função desses vetores. As coordenadas dos vetores podem ser encontradas nas equações 23 e 24 e dos átomos nas equações 25 e 26.

$$a = 2,504[\cos(60^\circ)\hat{i} + \sin(60^\circ)\hat{j}] \text{ \AA} \quad (24)$$

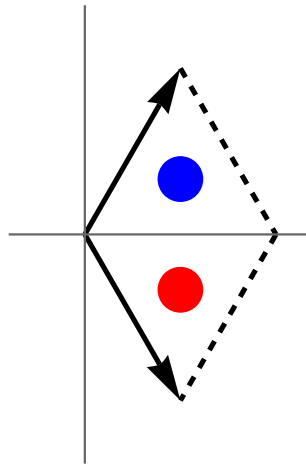
$$b = 2,504[\cos(60^\circ)\hat{i} - \sin(60^\circ)\hat{j}] \text{ \AA} \quad (25)$$

$$\text{Nitrogênio: } \frac{2}{3}a + \frac{1}{3}b \quad (26)$$

$$\text{Boro: } \frac{1}{3}a + \frac{2}{3}b \quad (27)$$

Uma representação da célula primitiva do material com os átomos de Nitrogênio e Boro pode ser encontrada na Figura 6.

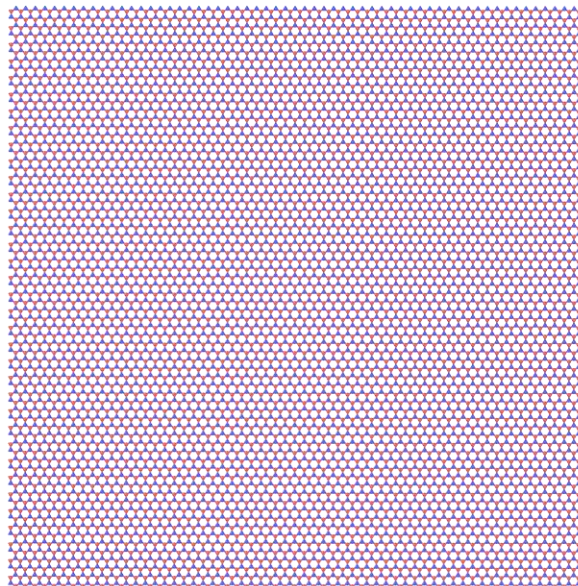
Figura 6 – Célula primitiva do h-BN



Fonte: o autor (2024)

Uma vez determinada a base vetorial do material, foi criado então um *nanosheet* de aproximadamente 15x15nm, como pode ser visualizado na Figura 7.

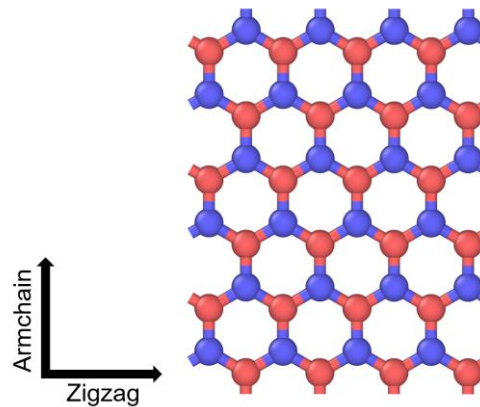
Figura 7 – h-BN com dimensões 15x15nm



Fonte: o autor (2024)

Uma característica particular apresentada nos materiais com padrão hexagonal são as direções *zigzag* e *armchair*, onde é formado no material duas bordas diferentes, uma finalizada no padrão zigzag e outra no armchair, como pode ser encontrado na Figura 8. Essas direções podem influenciar na resistência do material como será discutido.

Figura 8 – Direções zigzag e armchain



Fonte: o autor (2024)

4.2 Potencial e modificações

Nesse trabalho foi utilizado um potencial do tipo tersoff, desenvolvido por Los *et al.* (2017). Onde já foi demonstrado ser um ótimo potencial, capaz de reproduzir as propriedades elásticas do material, especialmente para as estruturas h-BN e c-BN, além de simulações envolvendo reações químicas e mesmo mudanças de fase, como no derretimento do material. Entretanto, potenciais do tipo tersoff apresentam um problema quando se trata de simular a falha do material, uma vez que apresentam valores de tensão e deformação não físicos. A razão de tal problema está na função *cutoff* adotada pelo potencial, que reduz gradativamente a energia potencial entre os pares de átomos a partir de uma certa distância de corte, como representado no Gráfico 3.

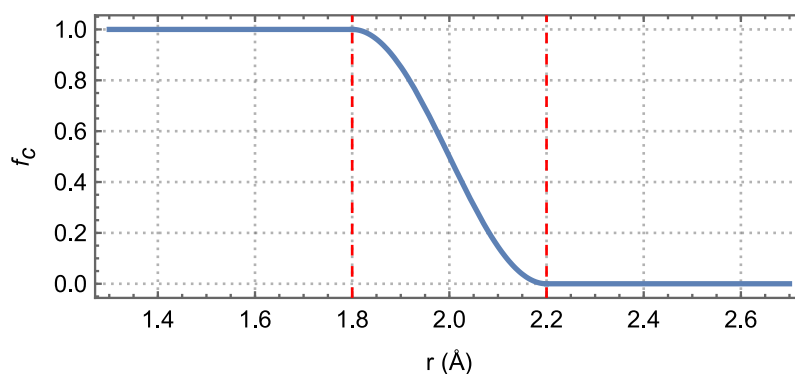
Uma solução amplamente utilizada é a modificação da função *cutoff*. Onde é utilizado um único valor de corte para a função, de forma que $D = 0$ na equação 23, simplificando f_c para uma função degrau. A escolha desse valor consequentemente

pode influenciar nos resultados da simulação, entretanto valores acima de $R = 2,0 \text{ \AA}$ já não trazem grandes alterações nos resultados (Kumar, Rajasekaran, Parashar, 2016). Na Tabela 1 podemos encontrar valores tipicamente utilizados na bibliográfica assim como o valor escolhido nesse trabalho.

Tabela 1 – Valores utilizados para a função *cutoff*

Trabalhos	R ($\text{\AA}$)
Esse trabalho	2,0
Jeong, Lim e Sinnott (2007)	1,95
Huhtala, <i>et al.</i> (2004)	2,2
Sammalkorpi, <i>et al.</i> (2004)	2,05
Yazdani e Hatami (2015)	2,0
Rakib, <i>et al.</i> (2017)	2,0
Min e Aluru (2011)	2,0
Zhang, <i>et al.</i> (2019)	2,1
Ding, <i>et al.</i> (2021)	2,1

Gráfico 3 – Função *cut-off* original do potencial utilizado



Fonte: o autor (2024)

4.3 Dinâmica e testes de tensão e deformação

Antes de iniciar as condições termodinâmicas da simulação, foi realizada uma etapa de minimização da energia do sistema utilizando o método do gradiente conjugado (CG), que ajusta as coordenadas dos átomos afim de reduzir a energia do sistema. Logo após, é escolhido o ensemble NPT para o restante da simulação,

enquanto para a solução das equações é utilizado o método da velocidade de Verlet, com um *timestep* de 1 femtossegundo ($10^{-15}s$).

Para todas as simulações, antes de realizar os testes de tensão e deformação é feita uma etapa de relaxamento do material, onde é escolhida a respectiva temperatura do teste e as pressões nas direções x e y são configuradas para 0, de forma que o material esteja completamente relaxado, sem qualquer expansão ou compressão na sua forma. A simulação é então realizada por 50 picosegundos nessas condições para que a temperatura e pressão no material fiquem estáveis.

Finamente, após a etapa de relaxamento é iniciado o teste de tensão e deformação uniaxial. Esses testes são realizados tanto nas direções *armchain* quanto *zigzag* com uma taxa de deformação (*strain rate*) de $10^7 s^{-1}$. Os testes são realizados em 11 temperaturas diferentes para cada direção (1k, 100k, 200k, 300k, 400k, 500k, 600k, 700k, 800k, 900k, 1000k).

Os dados de deformação são calculados de acordo com a equação 28, onde L_0 e L são o comprimento do material antes e depois da deformação, respectivamente. Já o estresse é calculado pelo Lammmps utilizando o método do estresse viral, onde é necessário levar em consideração o volume do material, para tal é necessário definir a espessura do *nanosheet*, entretanto tal definição é debatível uma vez que também envolve definição do volume de um átomo, dessa forma é utilizado tipicamente na literatura a distância média entre as camadas do material de 3,33 – 3,34 Å (Guo et al. 2020). Para esse trabalho foi utilizado um valor de espessura de 3,34 Å.

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (28)$$

Para o cálculo do modulo de elasticidade é levando em consideração a lei de Hooke de acordo com a equação 29, de forma que num intervalo linear da curva de estresse e deformação, o estresse σ é proporcional a deformação ε por uma constante E conhecida como modulo de Young ou módulo de elasticidade. Para o cálculo dessa constante foi utilizado o intervalo de deformação de 0,5 – 2%.

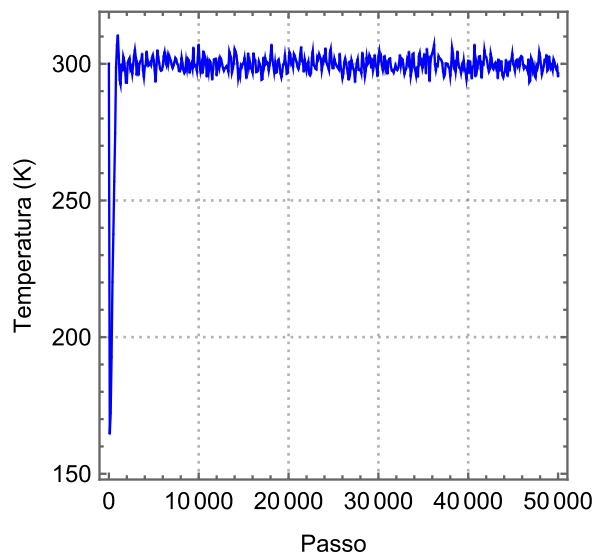
$$\sigma = E\varepsilon \quad (29)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resposta em temperatura ambiente

Primeiramente analisamos a resposta ao teste uniaxial de tensão e deformação para o h-BN na temperatura ambiente (300K), levando em consideração também as duas direções perpendiculares AM e ZZ, mas antes de iniciar a análise, logo na fase inicial da simulação um fator importante para testar a estabilidade do sistema é medir sua temperatura. No Gráfico 4 pode ser visualizado a temperatura do sistema na sua fase inicial de estabilização, onde foi possível observar uma oscilação significativa logo nos primeiros passos da simulação, mas rapidamente se estabilizando em menos de $10 \cdot 10^3$ passos, a partir do ponto ao qual se mantem aproximadamente constante com pequenas flutuações já esperadas para um sistema dinâmico.

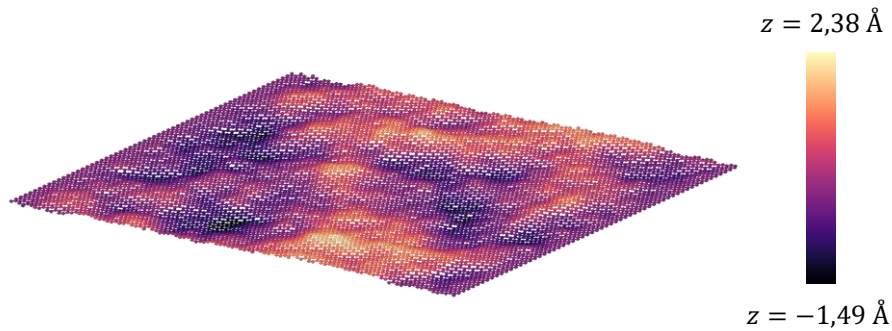
Gráfico 4 – Temperatura do sistema na fase de estabilização



Além da verificação da temperatura, também foi feita a análise visual da estrutura no software *Ovito* onde não foi possível constatar nem uma anomalia. Como resultado dessa análise também foi possível observar que o material apesar de ser 2D, possui ondulações na sua estrutura, sendo esse um fenômeno intrínseco dos materiais 2D (Tian et al. 2014). Na Imagem 1 é possível observar um passo da

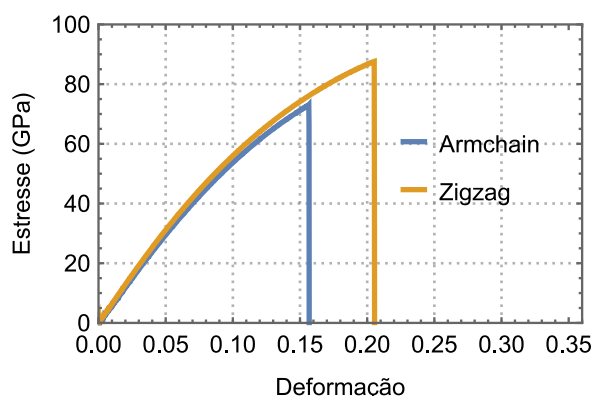
simulação em que os átomos por estarem livres de qualquer ligação fora do plano xy, tem sua coordenadas z variável como uma consequência da temperatura, o que causa consequentemente as ondulações observadas.

Imagem 1 – Ondulações no *nanosheet* do *h*-BN



Fonte: o autor (2024)

Já no Gráfico 5 pode ser encontrada a resposta do material ao teste uniaxial na temperatura ambiente, onde é possível observar uma curva não linear exceto no pequeno intervalo em que $\varepsilon < 2\%$. Também se conclui que o material tem a característica de uma falha frágil, uma vez que a falha acontece repentinamente após o valor de tensão máxima. Além de possuir característica anisotrópica, visto que a direção a qual foi realizado o teste influenciou significativamente na sua resposta, onde o material apresenta maior resistência mecânica quanto o teste é realizado na direção ZZ, resultando em um estresse máximo de $\sigma_{ZZ} = 87,66 \text{ GPa}$ enquanto na direção AM foi de $\sigma_{AM} = 73,04 \text{ GPa}$. De maneira semelhante, a deformação também foi maior na direção ZZ, ocorrendo a falha em $\varepsilon_{ZZ} = 20,53\%$ já na direção AM ocorrendo em $\varepsilon_{AM} = 15,66\%$. Não diferente, o módulo de elasticidade também apresentou característica anisotrópica, com $E_{ZZ} = 653,45 \text{ GPa}$ e $E_{AM} = 685,90 \text{ GPa}$, entretanto uma diferença proporcionalmente não tão significativa quanto as outras medidas, esse fato pode ser entendido também no Gráfico 5 ao observar que no regime linear as curvas são aproximadamente iguais.

Gráfico 5 – Teste de tensão e deformação uniaxial do *h*-BN a 300K

Esses resultados estão de acordo com os valores típicos encontradas na literatura para simulações em MD além de concordarem bem com dados experimentais. Para o módulo de elasticidade experimental é possível comparar com valores obtidos por Han, et al. (2020) de 600 GPa para o teste uniaxial de tensão e deformação no *h*-BN puro, e também Song, et al. (2010) que encontra o valor de 668 GPa para o teste experimental de nanoindentação. Já os valores de tensão máxima, tipicamente calculados em simulações de MD também estão próximos de valores encontrados na literatura, obtendo valores um pouco menores que podem ser influenciados a depender do potencial utilizado, entretanto, alguns trabalhos como de Li, et, al. (2017) e Mortazavi e Rémond (2012) divergem uma vez que utilizam potenciais do tipo tersoff na sua forma original, obtendo valores de tensão superestimados. Na

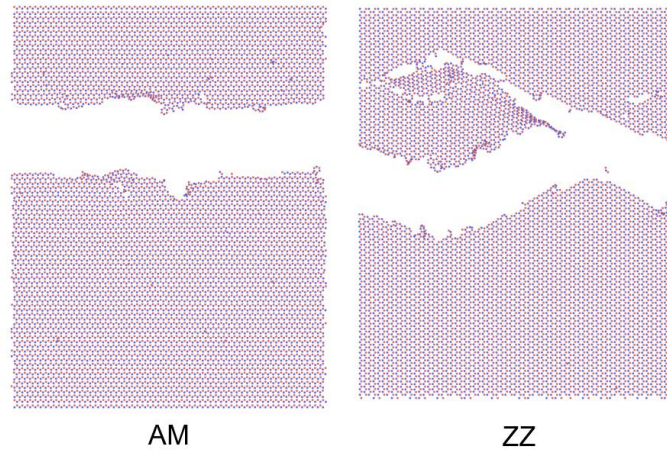
pode ser encontrado um resumo dos resultados obtidos nesse trabalho assim como outros da literatura.

Tabela 2 – Modulo de elasticidade (E) e tensão máxima (TM) à 300K

Trabalho	E (GPa)	TM (GPa)	Método
Este trabalho	686 AM e 653 ZZ	73 AM e 88 ZZ	Simulação
Han, <i>et al.</i> (2020)	600	-	Experimental
Falin, <i>et al.</i> (2017)	865	71	Experimental
Song, <i>et al.</i> (2010)	668	-	Experimental
Pham e Phang (2022)	719 AM e 724 ZZ	109 AM e 113 ZZ	Simulação
Paul, <i>et al.</i> (2017)	-	101 AM	Simulação
Li, <i>et al.</i> (2017)	642 AM e 666 ZZ	118 AM e 136 ZZ	Simulação
Qi-lin, Zhen-huan e Xiao-geng (2015)	-	116 AM e 114 ZZ	Simulação
Zhao e Xue (2013)	740 AM e 693 ZZ	127 AM e 114 ZZ	Simulação
Mortazavi e Rémond (2012)	850 AM e 800 ZZ	170 AM 158 ZZ	Simulação

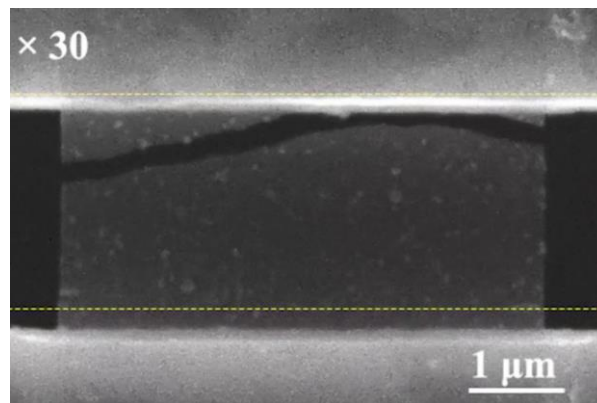
Além dos valores de tensão e deformação de falha, também é possível visualizar como se comporta fisicamente a falha do material em ambas as direções na Imagem 2. De maneira que a falha não ocorre no centro do material, mas sim próximo as bordas com uma tendência a se propagar na direção ZZ, esse fonômetro também é amplamente relatado em simulações em MD além de concordar com resultados experimentais como pode ser observado na Imagem 3 em que a falha ocorre também nas bordas do material.

Imagem 2 – Falha do material nas duas direções



Fonte: o autor (2024)

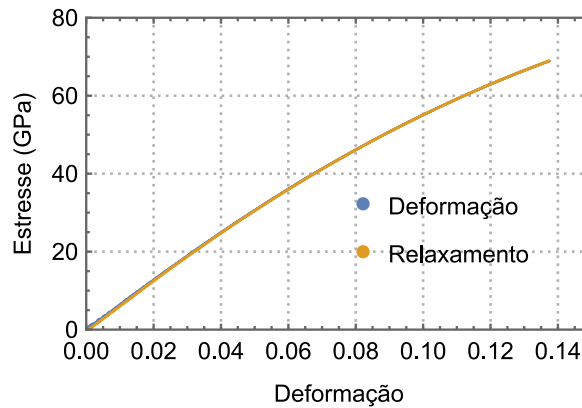
Imagem 3 – Falha do h-BN experimental



Fonte: Han, et al. (2020)

Outra característica intrigante apresentado pelo material foi a de elasticidade não linear, também conhecido como hiperelasticidade, o que significa que o material tem uma deformação completamente elástica mesmo em regiões em que a curva não é linear. Foi realizado o teste em que o material foi deformado até próximo o valor de falha e logo após foi relaxado gradativamente, como resultado foi possível obter o formato inicial do material sem qualquer deformação permanente, em contraste a materiais tradicionais. A curva de tensão e deformação no Gráfico 6 mostra tanto a fase de deformação quando de relaxamento da deformação, onde é possível concluir que a resposta do material foi completamente elástica, visto que as duas curvas se sobrepõem perfeitamente.

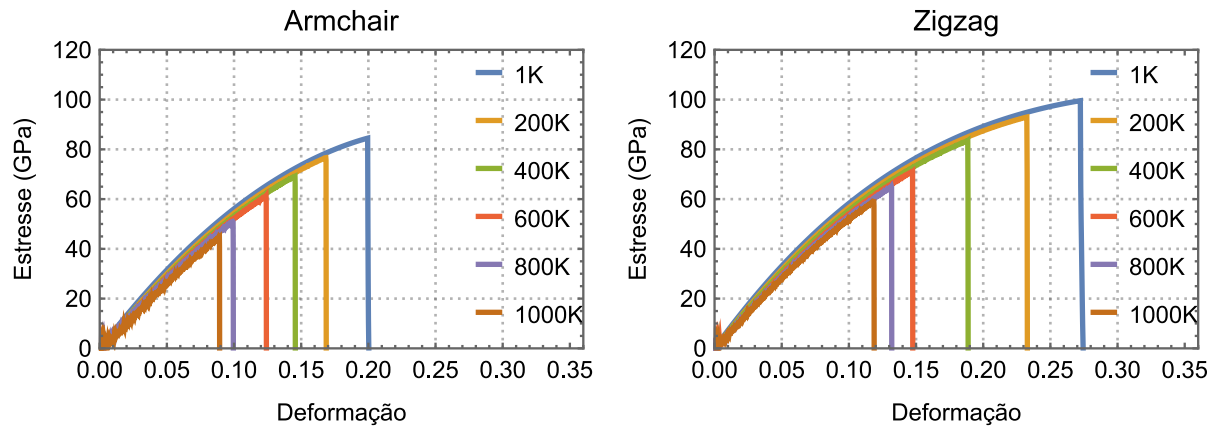
Gráfico 6 – Resposta elástica não linear



5.2 Efeito da temperatura

Em seguida foi analisado os efeitos da temperatura no comportamento do material aos testes de tensão e deformação. No Gráfico 7 é possível visualizar as curvas para ambas as direções nas temperaturas desde 1K à 1000K, nem toda as temperaturas constam nesse gráfico para uma melhor visualização. É possível observar para todas as temperaturas o mesmo comportamento da temperatura ambiente. Há um regime linear para pequenos valões de deformação ($< 2\%$), uma resposta não linear e uma falha repentina após o valor de tensão máxima. Da mesma maneira também é possível concluir que em todos os casos a resistência mecânica na direção ZZ é mais elevada que na direção AM.

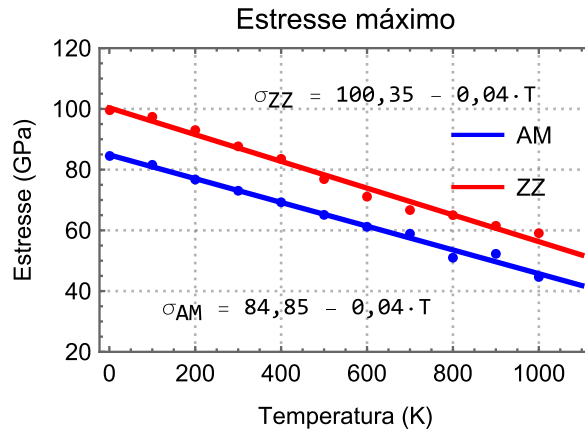
Gráfico 7 – Teste de tensão e deformação *h*-BN em diferentes temperaturas



A resposta do material as diferentes temperaturas seguem um comportamento tipicamente encontrados nos materiais, em que o aumento da temperatura diminui as características mecânicas do material, de forma que sua falha acontece de maneira antecipada, no inglês chamado de “*softening*” (amolecimento). É possível observar no Gráfico 7 que para ambas as direções há um decréscimo na resistência mecânica conforme se aumenta a temperatura, onde o estresse máximo suportado pelo material ocorre na temperatura de 1K com valores de 99,57GPa e 84,50GPa para as direções ZZ e AM respectivamente, já os menores valores ocorrem na temperatura 1000K com valores de 59,08GPa e 44,65GPa para as direções ZZ e AM respectivamente.

A relação entre o estresse máximo e a temperatura segue um comportamento aproximadamente linear como pode ser visualizado no Gráfico 8. As funções que descrevem essa relação se encontram nas equações 30 e 31 para as direções ZZ e AM respectivamente, onde é possível concluir que embora as duas direções tenham valores distintos, a variação $d\sigma/dT$ para ambas as direções é aproximadamente a mesma, além do mais, a diferença entre as tensões nas duas direções $\sigma_{ZZ} - \sigma_{AM}$ se mantém aproximadamente constante para todas as temperaturas, essas conclusões podem ser facilmente visualizadas no Gráfico 8 ao observar que as retas são aproximadamente paralelas.

Gráfico 8 – Tensão máxima suportada pelo *h*-BN em diferentes temperaturas

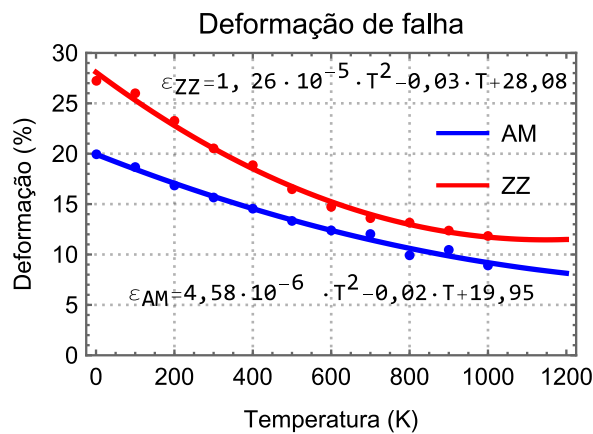


$$\sigma_{ZZ} = 100,3455 - 0,0441T \text{ (GPa)} \quad (30)$$

$$\sigma_{AM} = 84,8490 - 0,0391T \text{ (GPa)} \quad (31)$$

Já para a deformação, há um comportamento semelhante, em que o aumento da temperatura também reduz a deformação máxima suportada pelo material, entretanto esse comportamento não segue uma relação linear mas quadrática, embora para ambas as direções o termo quadrático tenha menor influência que o termo linear. No Gráfico 9 podemos encontrar as curvas que representam o comportamento da deformação em função da temperatura, assim como as equações 32 e 31 para as direções ZZ e AM respectivamente.

Gráfico 9 – Deformação máxima suportada pelo h-BN em diferentes temperaturas

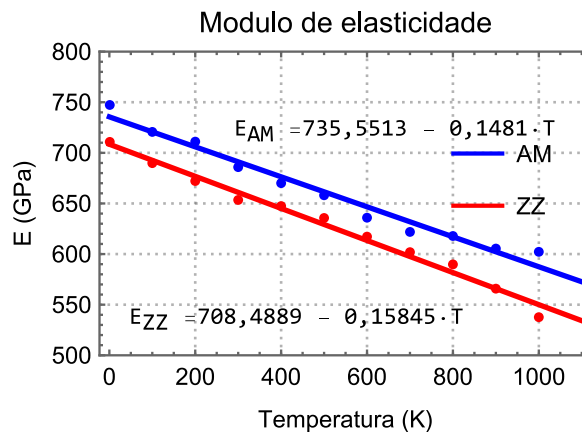


$$\varepsilon_{ZZ} = 1,2641 \cdot 10^{-5}T^2 - 0,0290T + 28,0826 \quad (32)$$

$$\varepsilon_{AM} = 4,5746 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,0153T + 19,9478 \quad (33)$$

Por fim, para o módulo de elasticidade também é possível observar a sua redução conforme o aumento da temperatura. Assim como a tensão máxima, também há uma relação aproximadamente linear entre o módulo de elasticidade e a temperatura, como pode ser observado no Gráfico 10, assim como as suas funções nas equações 34 e 35. As duas retas também são aproximadamente paralelas e a diferença entre os módulos nas duas direções permanece aproximadamente constante para todas as temperaturas.

Gráfico 10 – Módulo de elasticidade do *h*-BN em diferentes temperaturas



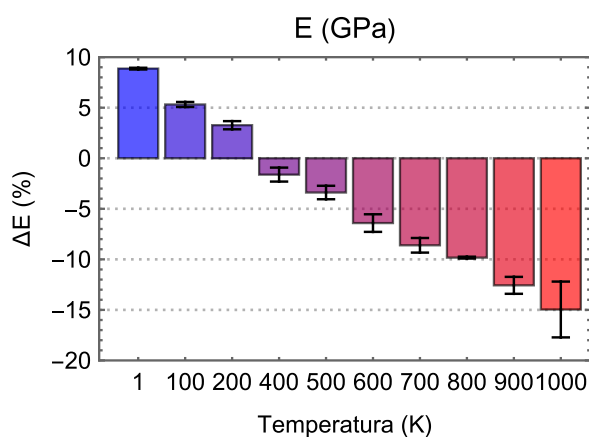
$$E_{ZZ} = 708,4889 - 0,1585T \text{ (GPa)} \quad (34)$$

$$E_{AM} = 735,5513 - 0,1481T \text{ (GPa)} \quad (35)$$

Para uma melhor compreensão da resposta mecânica do material a variação de temperatura, é também foi feita uma análise da variação do módulo de elasticidade em relação a temperatura ambiente, dividindo os módulos de cada temperatura pelo módulo em temperatura ambiente como sendo um valor base. Dessa forma podemos saber como varia a resposta linear do material a partir da temperatura ambiente, os resultados podem ser encontrados no Gráfico 11. Onde concluímos que embora a temperatura tenha um efeito significativo na resposta do material a tensão, no que se

refere ao regime linear, as variações proporcionalmente não são tão elevadas, onde uma temperatura 1000K reduz o módulo de elasticidade do material em média apenas 15%.

Gráfico 11 - Variação do módulo de elasticidade em relação a temperatura ambiente



Também é possível comparar alguns dos dados obtidos nessa etapa com valores encontrados na bibliográfica, em especial, é muito comum encontrar trabalhos com simulações em condição estática (0K), especialmente quando se trata de DFT, dessa forma, foi possível validar nossas simulações em condição aproximadamente estática (1K) com alguns trabalhos de DFT, obtendo valores de tensão máxima muito próximos aos encontrados por Ahmed, et al. (2019) e Wu, et al. (2013) já o modulo de elasticidade comumente é mais elevado para simulações de DFT, entretanto a metodologia adotada para esses cálculos é diferentes da adotada nesse trabalho. Todavia, os valores de modulo encontrados concordam com os de Le e Umeno (2017). Na Tabela 3 pode ser encontrado um resumo dos resultados obtidos nesse trabalho assim como outros da literatura.

Tabela 3 – Modulo de elasticidade (E) e tensão máxima (TM) à 0-1K

Trabalho	<i>E</i> (GPa)	<i>TM</i> (GPa)	Método
Este trabalho	747 AM e 711 ZZ	85 AM e 100 ZZ	MD
Ahmed, <i>et al.</i> (2019)	814 AM e 811 ZZ	87 AM e 100 ZZ	DFT

Peng, Ji e Di (2012)	836	-	DFT
Wu, <i>et al.</i> (2013)	773 AM e 780 ZZ	88 AM e 102 ZZ	DFT
Le e Umeno (2017)	743 AM e 752 ZZ	104 AM e 115 ZZ	MD

6. CONCLUSÃO

Foi possível determinar as principais características mecânicas do h-BN em função da temperatura. Onde o material apresente excelente resistência mecânica para todas as temperaturas, embora o aumento da temperatura tenda a diminuir a resistência mecânica do material, de forma que há uma redução da sua tensão e deformação máxima, além de uma redução também no módulo de elasticidade.

Entretanto, embora a resistência mecânica do material tenha diminuído com o aumento da temperatura, foi possível concluir que o regime linear do material se mantém aproximadamente constante em relação a temperatura ambiente, havendo uma aumento do módulo de elasticidade de apenas 10 % para a temperatura 1K e uma redução de 15% para 1000K em média, o que significa que o material possui não só uma excelente resistência mecânica e térmica mas também um regime linear aproximadamente igual para diferentes temperaturas. O material também apresenta característica anisotrópica, obtendo uma maior resistência mecânica quando a tensão é aplicada na direção zigzag, em média 15% maior que a direção armchain, essa relação também se mostrou independente da temperatura.

7. REFERÊNCIAS

- ABADI, Rouzbeh; UMA, Raahul Palanivel; IZADIFAR, Mohammadreza; *et al.* The effect of temperature and topological defects on fracture strength of grain boundaries in single-layer polycrystalline boron-nitride nanosheet. **Computational Materials Science**, v. 123, p. 277–286, 2016.
- AHMED, Tousif; PROCAK, Allison; HAO, Tengyuan; *et al.* Strong anisotropy in strength and toughness in defective hexagonal boron nitride. **Physical review**, v. 99, n. 13, 2019.
- ALAVI, Saman. **Molecular Simulations**. John Wiley & Sons, 2020.
- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System. **The Journal of Chemical Physics**, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957.
- ALLEN, Michael P; TILDESLEY, Dominic J. **Computer simulation of liquids**. Oxford: Oxford University Press, 2017.
- ARES, Pablo; CEA, Tommaso; HOLWILL, Matthew; *et al.* Piezoelectricity in Monolayer Hexagonal Boron Nitride. **Advanced materials**, v. 32, n. 1, 2019.
- CELLINI, Filippo; LAVINI, Francesco; CHEN, Elton; *et al.* Pressure-Induced Formation and Mechanical Properties of 2D Diamond Boron Nitride. **Advanced science**, v. 8, n. 2, 2020.
- CHEN, Cheng; WANG, Jiemin; LIU, Dan; *et al.* Functionalized boron nitride membranes with ultrafast solvent transport performance for molecular separation. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, 2018.
- CHO, Dae-Hyun; KIM, Jin-Seon; KWON, Sang-Hyuk; *et al.* Evaluation of hexagonal boron nitride nano-sheets as a lubricant additive in water. **Wear**, v. 302, n. 1-2, p. 981–986, 2013.
- DING, Cheng; DAI, Yuehua; YANG, Fei; *et al.* A molecular dynamics study of the mechanical properties of the graphene/hexagonal boron nitride planar heterojunction for RRAM. **Materials today communications**, v. 26, p. 101653–101653, 2021.
- MUBIN, Shafat; LI, Jichen; PLIMPTON, Steven. **Extending and Modifying LAMMPS Writing Your Own Source Code**. Packt Publishing Ltd, 2021.
- FALIN, Aleksey; CAI, Qiran; SANTOS, Elton J.G.; *et al.* Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, 2017.

FRENKEL, Daan; SMIT, Berend. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. San Diego: Academic Press, 2002.

GE, Jun; HUANG, Haiming; MA, Zelin; *et al.* A sub-500 mV monolayer hexagonal boron nitride based memory device. **Materials & design**, v. 198, p. 109366–109366, 2021.

GRIEBEL, Michael; KNAPEK, Stephan; ZUMBUSCH, Gerhard, **Numerical Simulation in Molecular Dynamics**. Springer Science & Business Media, 2007.

GUO, H F *et al.*, Predicting tensile properties of monolayer white graphene involving edge effect, **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 42, n. 9, 2020.

HAN, Ying; FENG, Shizhe; CAO, Ke; *et al.* Large Elastic Deformation and Defect Tolerance of Hexagonal Boron Nitride Monolayers. **Cell Reports Physical Science**, v. 1, n. 8, p. 100172, 2020.

HONG, Seokmo; LEE, Chang-Seok; LEE, Min-Hyun; *et al.* Ultralow-dielectric-constant amorphous boron nitride. **Nature**, v. 582, n. 7813, p. 511–514, 2020.

HUHTALA, M *et al.*, Improved mechanical load transfer between shells of multiwalled carbon nanotubes, **Physical review. B, Condensed matter and materials physics**, v. 70, n. 4, 2004.

J. E., Jones. On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 106, n. 738, p. 463–477, 1924.

JEONG, Byeong-Woo; LIM, Jang-Keun; SINNOTT, Susan B. Tensile mechanical behavior of hollow and filled carbon nanotubes under tension or combined tension-torsion. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 2, p. 023102, 2007.

KUMAR, Rajesh; RAJASEKARAN, G; PARASHAR, Avinash. Optimised cut-off function for Tersoff-like potentials for a BN nanosheet: a molecular dynamics study. **Nanotechnology**, v. 27, n. 8, p. 085706, 2016.

LE, Minh-Quy; UMENO, Yoshitaka. Fracture of monolayer boronitrene and its interface with graphene. **International Journal of Fracture**, v. 205, n. 2, p. 151–168, 2017.

LI, Lu Hua; CERVENKA, Jiri; WATANABE, Kenji; *et al.* Strong Oxidation Resistance of Atomically Thin Boron Nitride Nanosheets. **ACS Nano**, v. 8, n. 2, p. 1457–1462, 2014.

- LI, Nan; DING, Ning; QU, Shen; *et al.* Mechanical properties and failure behavior of hexagonal boron nitride sheets with nano-cracks. **Computational Materials Science**, v. 140, p. 356–366, 2017.
- LIAN, Gang; ZHANG, Xiao; SI, Haibin; *et al.* Boron Nitride Ultrathin Fibrous Nanonets: One-Step Synthesis and Applications for Ultrafast Adsorption for Water Treatment and Selective Filtration of Nanoparticles. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 24, p. 12773–12778, 2013.
- LIU, Dan; HE, Li; LEI, Weiwei; *et al.* Multifunctional Polymer/Porous Boron Nitride Nanosheet Membranes for Superior Trapping Emulsified Oils and Organic Molecules. **Advanced Materials Interfaces**, v. 2, n. 12, p. 1500228–1500228, 2015.
- LIU, Xiao-Tong; CHEN, Jin-Rui; WANG, Yan; *et al.* Building Functional Memories and Logic Circuits with 2D Boron Nitride. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 4, 2020.
- LOS, J. H.; KROES, J. M. H.; ALBE, K.; *et al.* Extended Tersoff potential for boron nitride: Energetics and elastic properties of pristine and defective h-BN. **Physical Review B**, v. 96, n. 18, 2017.
- MIN, K.; ALURU, N. R. Mechanical properties of graphene under shear deformation. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 1, p. 013113, 2011.
- MORTAZAVI, Bohayra; RÉMOND, Yves. Investigation of tensile response and thermal conductivity of boron-nitride nanosheets using molecular dynamics simulations. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 44, n. 9, p. 1846–1852, 2012.
- NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- PAKDEL, Amir; ZHI, Chunyi; BANDO, Yoshio; *et al.* Low-dimensional boron nitride nanomaterials. **Materials Today**, v. 15, n. 6, p. 256–265, 2012.
- PAL, Snehanthu; BANKIM CHANDRA RAY. **Molecular Dynamics Simulation of Nanostructured Materials**. CRC Press, 2020.
- PAUL, Ratul; TAMANNA TASNIM; DHAR, Rajkumar; *et al.* Study of uniaxial tensile properties of hexagonal boron nitride nanoribbons. **arXiv (Cornell University)**, 2017.
- PENG, Qing; JI, Wei; DE, Suvranu. Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study. **Computational Materials Science**, v. 56, p. 11–17, 2012.
- PHAM, Van-Trung; FANG, Te-Hua. Mechanical and thermal characterizations of

nanoporous two-dimensional boron nitride membranes. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 6306, 2022.

QI-LIN, Xiong; ZHEN-HUAN, Li; XIAO-GENG, Tian. The defect-induced fracture behaviors of hexagonal boron-nitride monolayer nanosheets under uniaxial tension. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 48, n. 37, p. 375502, 2015.

QIAN, Kai; TAY, Roland Yingjie; NGUYEN, Viet Cuong; *et al.* Hexagonal Boron Nitride Thin Film for Flexible Resistive Memory Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 13, p. 2176–2184, 2016.

RAHMAN, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. **Physical Review**, v. 136, n. 2A, p. A405–A411, 1964.

RAKIB, Tawfiqur; MOJUMDER, Satyajit; DAS, Sourav; *et al.* Graphene and its elemental analogue: A molecular dynamics view of fracture phenomenon. **Physica B: Condensed Matter**, v. 515, p. 67–74, 2017.

RAPAPORT, Dennis C. **The art of molecular dynamics simulation**. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004.

REN, Junkai; INNOCENZI, Plinio. 2D Boron Nitride Heterostructures: Recent Advances and Future Challenges. **Small Structures**, v. 2, n. 11, p. 2100068, 2021.

SAGAR, T. Chaitanya; CHINTHAPENTA, Viswanath. Effect of substitutional and vacancy defects on the electrical and mechanical properties of 2D-hexagonal boron nitride. **Journal of Molecular Modeling**, v. 26, n. 8, 2020.

SAMMALKORPI, Maria; KRASHENINNIKOV, Arkady V; ANTTI KURONEN; *et al.* Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects. **Physical Review B**, v. 70, n. 24, 2004.

SIDDIQUI, Ghayas Uddin; REHMAN, Muhammad Muqees; YANG, Young-Jin; *et al.* A two-dimensional hexagonal boron nitride/polymer nanocomposite for flexible resistive switching devices. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 4, p. 862–871, 2017.

SONG, Li; CI, Lijie; LU, Hao; *et al.* Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. **Nano Letters**, v. 10, n. 8, p. 3209–3215, 2010.

SWOPE, William C.; ANDERSEN, Hans C.; BERENS, Peter H.; *et al.* 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**, v. 76, n. 1, p. 637–649, 1982.

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

- THOMPSON, Aidan P.; AKTULGA, H. Metin; BERGER, Richard; *et al.* LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. **Computer Physics Communications**, v. 271, p. 108171, 2022.
- TIAN, Y.; LI, Z.; GAO, W.; *et al.* Mechanical properties investigation of monolayer h-BN sheet under in-plane shear displacement using molecular dynamics simulations. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 1, p. 014308, 2014.
- TUCKERMAN, Mark E. **Statistical mechanics: theory and molecular simulation**. Oxford England; New York: Oxford University Press, 2010.
- VERLET, Loup. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Physical Review**, v. 159, n. 1, p. 98–103, 1967.
- WAN, Qingming; JIN, Yi; SUN, Pengcheng; *et al.* Tribological Behaviour of a Lubricant Oil Containing Boron Nitride Nanoparticles. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 1038–1045, 2015.
- WANG, Xiaonan; TABARRAEI, Alireza. Strain Engineering of Thermal Conductivity of Two-Dimensional MoS₂ and h-BN. **MRS Advances**, v. 1, n. 32, p. 2297–2302, 2016.
- WU, Jiangtao; WANG, Baolin; WEI, Yujie; *et al.* Mechanics and Mechanically Tunable Band Gap in Single-Layer Hexagonal Boron-Nitride. **Materials Research Letters**, v. 1, n. 4, p. 200–206, 2013.
- XUE, Yanming; DAI, Pengcheng; JIANG, Xiangfen; *et al.* Template-free synthesis of boron nitride foam-like porous monoliths and their high-end applications in water purification. **Journal of materials chemistry. A**, v. 4, n. 4, p. 1469–1478, 2016.
- YAZDANI, Hessam; HATAMI, Kianoosh. Failure criterion for graphene in biaxial loading—a molecular dynamics study. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 23, n. 6, p. 065004–065004, 2015.
- ZHANG, Kailiang; FENG, Yulin; WANG, Fang; *et al.* Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 46, p. 11992–12022, 2017.
- ZHANG, Ying-Yan; PEI, Qing-Xiang; SHA, Zhen-Dong; *et al.* A molecular dynamics study of the mechanical properties of h-BCN monolayer using a modified Tersoff interatomic potential. **Physics Letters A**, v. 383, n. 23, p. 2821–2827, 2019.
- ZHAO, Shijun; XUE, Jianming. Mechanical properties of hybrid graphene and hexagonal boron nitride sheets as revealed by molecular dynamic simulations. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 13, p. 135303, 2013.

8. ANEXOS

8.1 Script lumps na direção armchain

```

units metal
dimension 3
boundary p p p
atom_style atomic

variable k equal 1
variable temp equal 100*$k

#-----CONFIGURANDO A ESTRUTURA-----

variable a equal 2.504      # parâmetros de acordo com o potencial
variable b equal 2.504
variable c equal 10
variable x equal $a*(1/2)
variable y equal $b*(sqrt(3)/2)
variable third equal 1/3
variable 2third equal 2/3
variable xe equal 2.51
variable ye equal 4.34745

#      Base dos átomos B
lattice custom 1.0 a1 $x $y 0 a2 $x -$y 0 a3 0.0 0.0 $c &
      basis ${2third} ${third} 0.5

#      Regiões
region box block 0 60 0 37 -5 5

```

```
create_box 2 box
region sheet block 0 60 0 37 0 1
```

```
#      Adicionando átomos de B
```

```
create_atoms 1 region sheet &
      basis 1 1
mass 1 10.811
```

```
#      Báse dos átomos N
```

```
lattice custom 1.0 a1 $x $y 0 a2 $x -$y 0 a3 0.0 0.0 $c &
      basis  $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{3}$  0.5
```

```
#      Adicionando átomos de N
```

```
create_atoms 2 region sheet &
      basis 1 2
mass 2 14.0067
```

```
variable Lx equal lx  $-(lx-2*\frac{1}{3})$ 
variable Ly equal  $(ly-2*\frac{2}{3})$ 
variable Lz equal lz
variable Vol equal vol
variable thickn equal 3.34
variable ts equal 0.001
```

```
region rtop block INF INF 36 INF INF INF
region rbot block INF INF INF 1 INF INF
region rmid block INF INF 1 36 INF INF
```

```
group gtop region rtop
group gbot region rbot
group gmid region rmid
```

```

#-----COMPUTE-----

compute Tmid gmid temp
compute potencial gmid pe/atom
compute cinetica all ke/atom
compute 1 gmid stress/atom NULL
compute 2 gmid reduce sum c_1[1] c_1[2] c_1[3] c_potencial c_cinetica

#-----RELAXANDO A ESTRUTURA-----

variable n equal 5

timestep ${ts}
pair_style extep
pair_coeff * * BN_mod.extep B N
min_style cg
minimize 1.0e-12 1.0e-12 1000 1000
velocity gmid create ${temp} 12345 mom yes rot yes
fix 1 gmid npt temp ${temp} ${temp} 0.1 x 0 0 1 y 0 0 1
fix_modify 1 temp Tmid

#      Outputs

thermo 100
thermo_style custom step c_Tmid v_Lx v_Ly v_Lz

run 50000

# Store final cell length for strain calculations
variable tmpy equal "v_Ly"
variable L0y equal ${tmpy}
variable tmpx equal "v_Lx"
variable L0x equal ${tmpx}

```

```

##-----DEFORMAÇÃO-----
reset_timestep      0

fix 1 gmid npt temp ${temp} ${temp} 0.1 x 0 0 1
fix_modify 1 temp Tmid

fix 2 all ave/time 1 100 100 c_2[1] c_2[2] c_2[3] c_2[4] c_2[5]
fix 3 all ave/time 1 100 100 v_Lx v_Ly v_Lz v_Vol

run 100

variable  srate1 equal 0.0001
fix 4 all deform 1 y erate ${srate1} units box remap x

##-----THERMO-OUTPUTS-----
variable  CorVol equal "f_3[4]*v_thickn/(f_3[3])"
variable  ConvoFac equal 1/1.0e4
variable  sigmaxx equal "f_2[1]*v_ConvoFac/v_CorVol"
variable  sigmayy equal "f_2[2]*v_ConvoFac/v_CorVol"
variable  sigmazz equal "f_2[3]*v_ConvoFac/v_CorVol"
variable  U      equal "f_2[4]"
variable  K      equal "f_2[5]"
variable  total  equal "(v_U+v_K)*1.60218e-19" # in J
variable  press  equal "v_sigmaxx + v_sigmayy"
variable  sigmaxx2D equal "v_sigmaxx*v_thickn"
variable  sigmayy2D equal "v_sigmayy*v_thickn"
variable  deltay equal "(v_Ly - v_L0y)"
variable  deltax equal "(v_Lx - v_L0x)"
variable  strainy equal "v_deltay/v_L0y"
variable  strainx equal "v_deltax/v_L0x"

thermo 1000

thermo_style custom step c_Tmid v_strainy v_sigmayy v_press v_Lx v_Ly

```

```
fix p2 all print 100 "${strainx} ${strainy} ${sigmaxx} ${sigmayy} ${press}  
${sigmaxx2D} ${sigmayy2D} ${U} ${K} ${total}" file  
strees_x_strain_${temp}_AM.txt screen no
```

```
dump 1 all custom 5000 strees_x_strain_${temp}_AM.cfg id type xs ys zs fx fy  
c_potencial c_1[2]
```

```
run 2000000
```

8.2 Script lummeps na direção zigzag

```

units metal
dimension 3
boundary p p p
atom_style atomic

variable k equal 10
variable temp equal 100*$k

#-----CONFIGURANDO A ESTRUTURA-----

variable a equal 2.504 # parâmetros de acordo com o potencial
variable b equal 2.504
variable c equal 10
variable x equal $a*(1/2)
variable y equal $b*(sqrt(3)/2)
variable third equal 1/3
variable 2third equal 2/3
variable xe equal 2.51
variable ye equal 4.34745

#      Base dos átomos B
lattice custom 1.0 a1 $x $y 0 a2 $x -$y 0 a3 0.0 0.0 $c &
      basis ${2third} ${third} 0.5

#      Regiões
region box block 0 62 0 35 -5 5
create_box 2 box
region sheet block 0 62 0 35 0 1

#      Adicionando átomos de B
create_atoms 1 region sheet &
      basis 1 1
mass 1 10.811

#      Base dos átomos N

```

```
lattice custom 1.0 a1 $x $y 0 a2 $x -$y 0 a3 0.0 0.0 $c &
      basis ${third} ${2third} 0.5
```

```
#      Adicionando átomos de N
create_atoms 2 region sheet &
      basis 1 2
mass 2 14.0067
```

```
variable Lx equal (lx-2*${xe})
variable Ly equal ly #(ly-2*${ye})
variable Lz equal lz
variable Vol equal vol
variable thickn equal 3.34
variable ts equal 0.001
```

```
region rtop block 60 INF INF INF INF INF
region rbot block INF 1 INF INF INF INF
region rmid block 1 60 INF INF INF INF
```

```
group gtop region rtop
group gbot region rbot
group gmid region rmid
```

```
#-----COMPUTE-----
```

```
compute Tmid gmid temp
compute potencial gmid pe/atom
compute cinetica all ke/atom
compute 1 gmid stress/atom NULL
compute 2 gmid reduce sum c_1[1] c_1[2] c_1[3] c_potencial c_cinetica
```

```
#-----RELAXANDO A ESTRUTURA-----
```

```
variable n equal 5
```

```
timestep ${ts}
pair_style extep
pair_coeff * * BN_mod.extep B N
min_style cg
```

```

minimize 1.0e-12 1.0e-12 1000 1000
velocity gmid create ${temp} 12345 mom yes rot yes
fix 1 gmid npt temp ${temp} ${temp} 0.1 x 0 0 1 y 0 0 1
fix_modify 1 temp Tmid

#      Outputs
thermo 100
thermo_style custom step c_Tmid v_Lx v_Ly v_Lz

run 50000

# Store final cell length for strain calculations
variable tmpy equal "v_Ly"
variable L0y equal ${tmpy}
variable tmpx equal "v_Lx"
variable L0x equal ${tmpx}

##-----DEFORMAÇÃO-----
reset_timestep      0

fix 1 gmid npt temp ${temp} ${temp} 0.1 y 0 0 1
fix_modify 1 temp Tmid

fix 2 all ave/time 1 100 100 c_2[1] c_2[2] c_2[3] c_2[4] c_2[5]
fix 3 all ave/time 1 100 100 v_Lx v_Ly v_Lz v_Vol

run 100

variable  srate1 equal 0.0001
fix 4 all deform 1 x erate ${srate1} units box remap x

##-----THERMO-OUTPUTS-----
variable  CorVol equal "f_3[4]*v_thickn/(f_3[3])"
variable  ConvoFac equal 1/1.0e4
variable  sigmaxx equal "f_2[1]*v_ConvoFac/v_CorVol"
variable  sigmayy equal "f_2[2]*v_ConvoFac/v_CorVol"
variable  sigmazz equal "f_2[3]*v_ConvoFac/v_CorVol"
variable  U      equal "f_2[4]"

```



```

variable K equal "f_2[5]"
variable total equal "(v_U+v_K)*1.60218e-19" # in J
variable press equal "v_sigmaxx + v_sigmayy"
variable sigmaxx2D equal "v_sigmaxx*v_thickn"
variable sigmayy2D equal "v_sigmayy*v_thickn"
variable deltay equal "(v_Ly - v_L0y)"
variable deltax equal "(v_Lx - v_L0x)"
variable strainy equal "v_deltay/v_L0y"
variable strainx equal "v_deltax/v_L0x"
thermo 1000
thermo_style custom step c_Tmid v_strainx v_sigmaxx v_press v_Lx v_Ly

fix p2 all print 100 "${strainx} ${strainy} ${sigmaxx} ${sigmayy} ${press}
${sigmaxx2D} ${sigmayy2D} ${U} ${K} ${total}" file
streess_x_strain_${temp}_ZZ.txt screen no

dump 1 all custom 5000 streess_x_strain_${temp}_ZZ.cfg id type xs ys zs fx fy
c_potencial c_1[1]

run 3000000

```

8.3 Script python para filtrar apenas dados úteis dos outputs

```
import numpy as np

#Esse script lê os arquivos strees_x_strain e elimina todos os valores após a
falha do material.

temperaturas = [1, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000]
out_dir = '' #diretório com os outputs das simulações

for n in temperaturas:
    file = np.loadtxt(f'{out_dir}\\strees_x_strain_{n}_AM.txt', comments='#',
delimeter=' ')

    count = 999 # começa da linha 1000 (evita as oscilações iniciais)
    for i in file[1000:, 3]: #pega somente a coluna com o stress
        count+=1
        if i < 0:
            break

    new = file[:count+1, :] #pega somente até a linha com stresses positivos
    np.savetxt(f'strees_x_strain_{n}_AM.txt', new)

for n in temperaturas:
    file = np.loadtxt(f'{out_dir}\\strees_x_strain_{n}_ZZ.txt', comments='#',
delimeter=' ')

    count = 999
    for i in file[1000:, 2]:
        count+=1
        if i < 0:
            break

    new = file[:count+1, :]
    np.savetxt(f'strees_x_strain_{n}_ZZ.txt', new)
```