

Modelo de fuerzas interatómicas para el grafeno a partir del potencial AIREBO

M.P. Ariza · C. Ventura · M. Ortiz

Recibido: Septiembre 2010, Aceptado: Marzo 2011
©Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España 2011

Resumen Dado que las propiedades eléctricas y térmicas del grafeno están influenciadas por la presencia de defectos topológicos en el material y que éstos condicionan así las futuras aplicaciones del grafeno como material base de componentes nanoelectrónicos, es necesario disponer de un modelo de comportamiento del grafeno que permita incluir dichos defectos. En este trabajo se ha obtenido un modelo de fuerzas interatómicas a partir del potencial AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order), desarrollado por Stuart *et al.* [1], que incluye interacciones atómicas hasta vecinos de orden cuarto. Se presentan, tanto expresiones explícitas de las derivadas del potencial, como los valores de las constantes de fuerza. Hemos verificado que el modelo de fuerzas cumple con las simetrías del cristal y las curvas de dispersión de fonones del correspondiente modelo dinámico presentan un buen acuerdo con las obtenidas por otros autores. Además, hemos verificado que las interacciones con vecinos terceros y cuartos no modifican, ni la estructura del campo de desplazamientos alrededor de los núcleos de dislocación, ni sus correspondientes energías de formación que se predicen a partir de la teoría discreta de dislocaciones de Ariza y Ortiz [2].

Pilar Ariza
Universidad de Sevilla
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Camino de los Descubrimientos s/n, Sevilla, España
Tel.: 34 954486079; Tel-Fax: 34 954487295
e-mail: mpariza@us.es

Michael Ortiz
California Institute of Technology
Graduate Aeronautical Laboratories
1200 E. California Blvd., Pasadena, USA
Tel.: 1 6263954530
e-mail: ortiz@aero.caltech.edu

FORCE CONSTANTS MODEL FOR GRAPHENE FROM AIREBO POTENTIAL

Summary In view of the influence that topological defects have on the thermal and electrical properties of graphene, and given the pivotal role that such properties play in potential applications of graphene as a building block for nano-electronic components, models of graphene behavior that allow for the consideration of such defects are of the essence. In the present work, we have obtained an atomic force-constant model from the AIREBO potential (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order), of Stuart *et al.* [1], that accounts for interatomic interactions up to fourth neighbors. We present explicit expressions of the potential derivatives as well as the force-constant values. We have verified that the force-constant model is invariant under the crystal symmetries and that the phonon-dispersion curves of the corresponding dynamic model are in good agreement with those obtained by other authors. In addition, we have verified that the third- and fourth-neighbor interactions affect neither the displacement field in the vicinity of dislocation cores nor the corresponding formation energies predicted by the theory of discrete dislocations of Ariza and Ortiz [2].

1. Introducción

El grafeno es un cristal bidimensional de átomos de carbono organizados en forma hexagonal [3,4]. Sus propiedades, tanto mecánicas, como magnéticas y eléctricas, son excepcionales y han despertado un interés general por su estudio y el desarrollo de aplicaciones muy prometedoras en diversos campos [5,6,7], principalmente en el área de los componentes nanoelectrónicos. Sin

embargo, dichas propiedades pueden verse modificadas por la estructura geométrica de la lámina y la presencia de defectos topológicos en el material [8,9]. Por lo tanto, resulta necesario disponer de un modelo del comportamiento mecánico del grafeno y sus defectos [10]. Además, dado que el tamaño de los dispositivos electrónicos se hace cada vez más pequeño, el estudio de la estabilidad térmica de la estructura atómica y la movilidad de los defectos en la red, adquiere mayor relevancia dado el acoplamiento térmico-eléctrico [11].

Los materiales con base de carbono, en general, y el grafeno, en particular, se han estudiado utilizando cálculos basados en primeros principios y una gran variedad de potenciales interatómicos [12,13,14,15,16,17,18,1,19]. Los potenciales más sencillos son lineales y se definen en términos de constantes de fuerza [16,18,12,19]. Los potenciales interatómicos dependientes del orden de los enlaces más generales incluyen el potencial REBO (Reactive Empirical Bond-Order) desarrollado por Brenner en 1990 [17] para hidrocarburos. Éste fue modificado posteriormente [1] para incluir efectos de torsión, dispersión y repulsión entre átomos más alejados que los primeros vecinos, dando lugar a un nuevo potencial denominado AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order).

En relación con las constantes de fuerzas interatómicas, una cuestión debatida ampliamente ha sido ¿cuál es el número mínimo y necesario de interacciones a tener en cuenta en las nanoestructuras de carbono? La respuesta más ampliamente aceptada ha sido: es necesario considerar interacciones hasta vecinos cuartos [15,12]. Sin embargo, en un trabajo previo [10] hemos estudiado y predicho adecuadamente las estructuras alrededor de los núcleos de dislocación en grafeno y sus energías, basándonos en un modelo de constantes de fuerzas con interacciones hasta segundos vecinos obtenido a partir del potencial lineal en diferencias de desplazamiento desarrollado por Aizawa *et al.* [18]. Posteriormente, hemos analizado la estabilidad de los defectos [11] añadiendo a los resultados del modelo discreto cálculos de dinámica molecular de relajación a distintas temperaturas, usando el código LAMMPS que tiene implementado el potencial AIREBO completo. Cabe preguntarse si el hecho de utilizar en primer lugar la parte lineal de un potencial, considerando además interacciones hasta vecinos segundos, y en segundo lugar un potencial completo distinto, con además interacciones de largo alcance, es o no adecuado. Los resultados de este trabajo resuelven esas posibles dudas y demuestran que en una primera aproximación es suficiente considerar interacciones hasta vecinos segundos y que además la linealización de ambos potenciales son totalmente equivalentes.

En este trabajo, se presenta un modelo de fuerzas interatómicas para el grafeno que incluye interacciones atómicas hasta vecinos cuartos y que se ha obtenido por linealización de los términos del potencial AIREBO. Se presentan, tanto expresiones explícitas de las derivadas del potencial, como los valores de las constantes de fuerza. En el apartado 2 describimos brevemente algunos elementos básicos de la teoría discreta de redes, necesarios para ilustrar la construcción de modelo de fuerzas en el apartado 3. Por último, en el apartado 4 hemos validado el modelo, verificando que el modelo de fuerzas cumple con las simetrías del cristal y las curvas de dispersión de fonones del correspondiente modelo dinámico presentan un buen acuerdo con resultados experimentales, las correspondientes a cálculos basados en primeros principios y las obtenidas previamente por los autores. Además, hemos verificado que las interacciones con vecinos terceros y cuartos no modifican ni la estructura del campo de desplazamiento alrededor de los núcleos de dislocación, ni sus correspondientes energías de formación que se predicen a partir de la teoría discreta de dislocaciones de Ariza y Ortiz [2].

2. Teoría discreta de redes y complejo de red para el grafeno

Con anterioridad a este trabajo, los autores hemos desarrollado una teoría general discreta de dislocaciones en redes cristalinas [2] y la hemos extendido al grafeno [10,11]. Presentamos en este apartado los elementos básicos de dicha teoría y el complejo de red del grafeno.

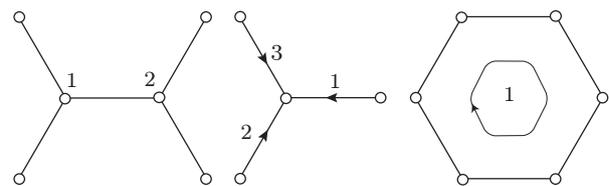


Figura 1. Celdas-0, 1 y 2 del grafeno agrupadas por tipo

Siguiendo [2], consideramos la red de grafeno como una colección de celdas \mathcal{C} de distintas dimensiones, dotadas con operadores diferenciales discretos y una integral discreta. En concreto, el complejo para el grafeno (Figura 1) es bidimensional y consta de: átomos, o celdas-0, enlaces atómicos, o celdas-1, y celdas hexagonales, o celdas-2. Para facilitar la notación, llamamos $E_p(\mathcal{C})$ el conjunto de todas las celdas de dimensión $p = 0, 1, 2$ en el complejo de celdas \mathcal{C} en el grafeno.

Estas celdas proporcionan el soporte para la definición de funciones, o *formas*, de distintas dimensiones. De esta forma, a las funciones definidas sobre los átomos las llamamos una forma-0, a las funciones definidas sobre los enlaces atómicos las llamamos una forma-1 y las funciones definidas sobre las celdas hexagonales las llamamos una forma-2. Así, las formas proporcionan el instrumento para describir el comportamiento de la red del grafeno, tanto desplazamientos, como autodeformaciones y densidades de dislocación.

Para definir los *operadores diferenciales discretos* de la red, es preciso empezar definiendo la orientación de todas las celdas (Figura 1). Supongamos que ω es una forma-0 definida en los átomos de la red y e_{ab} es un enlace atómico definido entre los átomos a y b , véase 2. Además, supongamos que e_{ab} está orientado desde a hasta b . De esta forma, el diferencial $d\omega(e_{ab})$ de ω en e_{ab} es

$$d\omega(e_{ab}) = \omega(e_a) - \omega(e_b). \quad (1)$$

Supongamos también que ω es una forma-1 definida en los enlaces atómicos y sea e_{abcdef} una celda hexagonal con los enlaces atómicos e_{ab} , e_{bc} , e_{cd} , e_{de} , e_{ef} and e_{fa} a lo largo de su contorno, véase 2. Entonces, el diferencial $d\omega(e_{ab})$ de ω en e_{abcdef} es

$$\begin{aligned} d\omega(e_{abcdef}) &= -\omega(e_{ab}) + \omega(e_{bc}) \\ &+ -\omega(e_{cd}) + \omega(e_{de}) \\ &+ -\omega(e_{ef}) + \omega(e_{fa}) \end{aligned} \quad (2)$$

Por último, si ω es una forma-2 definida en las celdas hexagonales, entonces su diferencial es el vector

$$d\omega = \sum_{e_2 \in E_2(C)} \omega(e_2) \quad (3)$$

Por lo tanto, el operador diferencial extiende: formas-0, definidas en los átomos, a formas-1, definidas en los enlaces atómicos; formas-1, definidas en los enlaces atómicos, a formas-2, definidas en las celdas hexagonales; y formas-2, definidas en las celdas hexagonales, a vectores. Los operadores diferenciales discretos pueden entenderse como los equivalentes discretos del grad, rot y div del cálculo vectorial. En concreto, el diferencial de formas-0 es el equivalente discreto del operador grad, el diferencial de formas-1 es el equivalente discreto del operador rot y el diferencial de formas-2 es el equivalente discreto del operador div del cálculo vectorial. Puede comprobarse a partir de la definición de los operadores discretos [20] que

$$d^2 = 0 \quad (4)$$

que representa el equivalente discreto de las identidades $\text{rot} \circ \text{grad} = 0$ y $\text{div} \circ \text{rot} = 0$.

Agrupando por tipos las celdas \mathcal{C} de la red de grafeno, podemos ver que dentro de un mismo *tipo* las celdas son traslaciones unas de otras y tienen los mismos vecinos, por lo tanto forman redes de Bravais simples [11]. Grafeno tiene dos tipos de átomos, tres tipos de enlaces atómicos y un tipo de celda hexagonal (Figura 2). Consecuentemente es posible aplicar al estudio de las formas discretas que hemos descrito anteriormente la Transformada Discreta de Fourier (TDF) y sus propiedades, que incluyen la identidad de Parseval discreta y un teorema de convolución discreto (véase para más detalles [21, 2]).

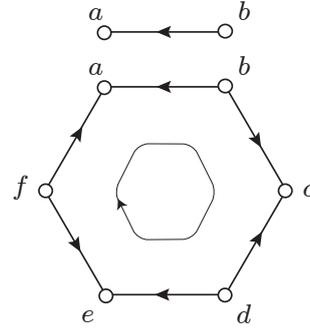


Figura 2. Diagrama para la definición de los operadores diferenciales discretos en grafeno

Así, la transformada discreta de Fourier de una forma- p ω es

$$\hat{\omega}(\theta, \alpha) = \sum_{l \in \mathbb{Z}^2} \omega(l, \alpha) e^{-i\theta \cdot l} \quad (5)$$

donde $l \in \mathbb{Z}^2$ son las coordenadas enteras de la red de Bravais y α puede tomar los valores 1 o 2 para formas-0, 1, 2 o 3 para formas-1 y 1 para formas-2. Igualmente, la TDF del diferencial $d\omega$ es

$$\widehat{d\omega}(\theta, \alpha) = \sum_{\beta=1}^{N_p} Q \begin{pmatrix} \theta \\ \alpha \ \beta \end{pmatrix} \hat{\omega}(\theta, \beta) \quad (6)$$

donde los coeficientes $Q \begin{pmatrix} \theta \\ \alpha \ \beta \end{pmatrix}$ representan la estructura diferencial de la red. Para la estructura diferencial del grafeno definida en (1) y (2) tenemos

$$Q_1(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & -e^{i\theta_2} \\ 1 & -1 \\ 1 & -e^{-i\theta_3} \end{pmatrix} \quad (7a)$$

$$Q_2(\theta) = (e^{i\theta_3} - 1, 1 - e^{i\theta_1}, e^{i\theta_1} - e^{i\theta_3}) \quad (7b)$$

siendo

$$\theta_3 = \theta_2 - \theta_1, \quad (8)$$

que definen las representaciones en el dominio de Fourier de los diferenciales de formas-0 y formas-1, respectivamente.

En el contexto de los operadores discretos y dada la invariancia de la energía de un cristal frente a traslaciones, la energía de una red perfecta puede escribirse en término del diferencial del campo de desplazamientos du y unas constantes de fuerza entre enlaces atómicos \mathbf{B} , en lugar de la representación clásica en término del campo de desplazamientos \mathbf{u} y unas constantes de fuerzas entre átomos \mathbf{A} . De esta forma tenemos

$$\begin{aligned} E(u) &= \frac{1}{2} \sum_{e_1 \in E_1} \sum_{e'_1 \in E_1} B_{ij}(e_1, e'_1) du_i(e_1) du_j(e'_1) \\ &\equiv \frac{1}{2} \langle \mathbf{B} du, du \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

donde $B_{ij}(e_1, e'_1)$ representa la energía de interacción dado un diferencial de desplazamiento unidad en la dirección de la coordenada j en el enlace e'_1 y un diferencial de desplazamiento unidad en la dirección de la coordenada i en el enlace e_1 . Dado que el operador diferencial es lineal, la energía (9) puede escribirse alternativamente como

$$\begin{aligned} E(u) &= \frac{1}{2} \sum_{e_0 \in E_0} \sum_{e'_0 \in E_0} A_{ij}(e_0, e'_0) u_i(e_0) u_j(e'_0) \\ &\equiv \frac{1}{2} \langle \mathbf{A} u, u \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

donde $A_{ij}(e_0, e'_0)$ representa la energía de interacción dado un desplazamiento unidad en la dirección de la coordenada j en el átomo e'_0 y un desplazamiento unidad en la dirección de la coordenada i en el átomo e_0 .

Además, por la invariancia ante traslaciones de la red, podemos escribir $\mathbf{B} du$ y $\mathbf{A} u$ en forma de convolución y tras aplicar la identidad de Parseval podemos obtener la representación de la TDF de la energía armónica como

$$E(u) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{[-\pi, \pi]^2} \frac{1}{2} \langle \hat{\Psi}(\theta) \widehat{du}(\theta), \widehat{du}^*(\theta) \rangle d^2\theta \quad (11a)$$

$$E(u) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{[-\pi, \pi]^2} \frac{1}{2} \langle \hat{\Phi}(\theta) \hat{u}(\theta), \hat{u}^*(\theta) \rangle d^2\theta \quad (11b)$$

Las representaciones anteriores indican que los campos de constantes de fuerzas entre enlaces atómicos, Ψ , y entre átomos, Φ , están relacionados por

$$\hat{\Phi}_{ij} = Q_1^T \hat{\Psi}_{ij} Q_1 \quad (12)$$

En este punto es fácil disponer de la energía de un cristal con dislocaciones sin más que incluir en la expresión (9) las autodeformaciones [22] correspondientes a deslizamientos en el cristal

$$E(u) = \frac{1}{2} \langle \mathbf{B}(du - \beta), (du\beta) \rangle \quad (13)$$

donde β representa el campo de autodeformaciones definido en los enlaces atómicos. Minimizando la energía (13) con respecto a los desplazamientos podemos obtener la energía almacenada en el cristal y el campo de desplazamientos debidos a la presencia de dislocaciones en el cristal [10].

3. Modelo de fuerzas interatómicas

La utilización de potenciales tipo Tersoff [16] se ha convertido en un método muy popular de modelizar computacionalmente materiales con base de carbono, entre otros muchos. El potencial REBO [17] forma parte de este tipo de potenciales y, aunque no es válido para estudiar cualquier hidrocarburo, sucesivas modificaciones han permitido utilizarlo con éxito para modelizar por ejemplo, grafito y fullereno. Sin embargo, no considera efectos de torsión de los enlaces ni interacciones entre átomos no enlazados, necesarias para modelizar adecuadamente el comportamiento del grafeno. El potencial AIREBO [1], basado en el potencial desarrollado por Brenner, incluye estos últimos efectos añadiendo al potencial original dos nuevos términos,

$$E^{AIREBO} = E^{REBO} + E^{LJ} + E^{tors} \quad (14)$$

un potencial Lennard-Jones, E^{LJ} , tipo 12 – 6 y un término de torsión, E^{tors} , que depende de los ángulos diedros. En este apartado describimos brevemente los términos del potencial AIREBO

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kijl}^{tors} \right] \quad (15)$$

particularizados para el grafeno y la linealización del mismo con el fin de obtener un modelo de constantes de fuerza en la forma descrita en el Apartado 2. Hemos considerado interacciones hasta vecinos de orden cuarto (Figura 3), aunque los términos E^{LJ} y E^{tors} describen interacciones a partir de vecinos terceros.

3.1. Potencial AIREBO

El término E^{REBO} incluye efectos de repulsión y atracción, asociados a los términos V_{ij}^R y V_{ij}^A , respectivamente

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^R(r_{ij}) + b_{ij} V_{ij}^A(r_{ij}) \quad (16)$$

donde b_{ij} es función del tipo de enlace entre los átomos i y j y sus vecinos,

$$b_{ij} = \frac{1}{2} [p_{ij}^{\sigma\pi} + p_{ji}^{\sigma\pi}] + \pi_{ij}^{rc} + \pi_{ij}^{dh} \quad (17)$$

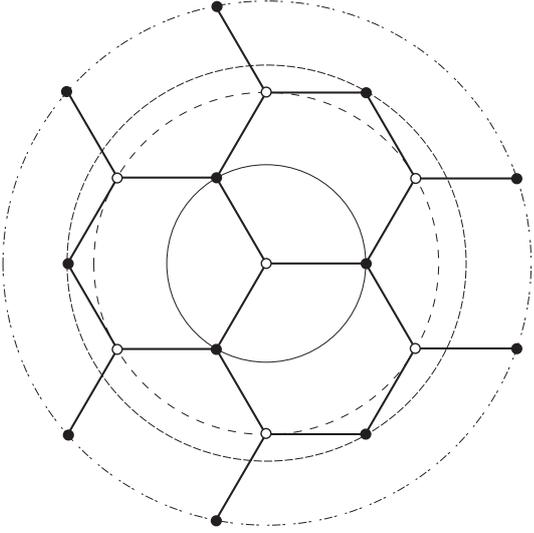


Figura 3. Modelo de vecinos hasta orden cuarto en grafeno. Hay dos tipos de átomos en grafeno, átomo de referencia y segundos vecinos (\circ) y vecinos primeros, terceros y cuartos (\bullet)

es decir, depende del ángulo que forman los vecinos de los átomos i y j con el enlace ij , y es una función monótonamente decreciente con el número de coordinación N , de la forma $b \sim N^{-1/2}$.

El término repulsivo depende únicamente del tipo de átomos i y j

$$V_{ij}^R = w_{ij}(r_{ij}) \left[1 + \frac{Q_{ij}}{r_{ij}} \right] A_{ij} e^{-\alpha_{ij} r_{ij}} \quad (18)$$

a través de los parámetros Q_{ij} , A_{ij} y α_{ij} (Tabla 1). Obsérvese como la repulsión tiende a infinito cuando la separación entre átomos tiende a 0. Por otra parte, el término de atracción V_{ij}^A

$$V_{ij}^A = -w_{ij} \sum_{n=1}^3 B_{ij}^{(n)} e^{-\beta_{ij}^{(n)} r_{ij}} \quad (19)$$

disminuye su efecto con la distancia entre átomos mediante la función w_{ij}

$$w_{ij}(r_{ij}) = S'(t_c(r_{ij})) \quad (20)$$

donde $S'(t)$ se expresa como

$$S'(t) = \Theta(-t) + \frac{1}{2} \Theta(t) \Theta(1-t) [1 + \cos \pi t] \quad (21)$$

y $t_c(r_{ij})$ es función de unas distancias máxima y mínima entre átomos (Tabla 2).

$$t_c(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{\min}}{r_{ij}^{\max} - r_{ij}^{\min}} \quad (22)$$

Tabla 1. Parámetros AIREBO para los términos de atracción, repulsión, LJ y torsión

Parámetro	CC
Q_{ij}	0.313460 Å
α_{ij}	4.7465391 Å ⁻¹
A_{ij}	10953.544 eV
$B_{ij}^{(1)}$	12388.792 eV
$B_{ij}^{(2)}$	17.567065 eV
$B_{ij}^{(3)}$	30.714932 eV
$\beta_{ij}^{(1)}$	4.7204523 Å ⁻¹
$\beta_{ij}^{(2)}$	1.4332132 Å ⁻¹
$\beta_{ij}^{(3)}$	1.3826913 Å ⁻¹
ϵ_{ij}	0.00284 eV
$\sigma_{ij}^{(2)}$	3.40 Å
ϵ_{iccj}	0.3079 eV

Tabla 2. Parámetros de corte. Enlaces CC

Parámetro	Mín	Máx
r_{cc} (Å)	1.7	2
N_c	3.2	3.7
N	2	3
s	0.1	0.1
r'_{cc} (Å)	1.7	2
r_{cc}^{LJ} (Å)	σ_{cc}	$2^{1/6} \sigma_{cc}$
b_{cc}	0.77	0.81

Los términos $p_{ij}^{\sigma\pi}$ y $p_{ji}^{\sigma\pi}$ de la ecuación (17), introducen en el modelo la interacción entre enlaces covalentes. El primero es función de los enlaces del átomo i distintos del ij , mientras que el segundo depende de los enlaces del átomo j distintos del ji . Para el grafeno tenemos

$$p_{ij}^{\sigma\pi} = \frac{1}{\sqrt{1 + \sum_{k \neq i,j} w_k(r_k) g_i(\cos \theta_{jik}) + P_{ij}(N_{ij}^C)}} \quad (23)$$

$$p_{ji}^{\sigma\pi} = \frac{1}{\sqrt{1 + \sum_{l \neq i,j} w_l(r_l) g_i(\cos \theta_{ijl}) + P_{ji}(N_{ij}^C)}} \quad (24)$$

siendo g_i una función de penalización para enlaces muy próximos entre si, que toma la siguiente forma

$$g_C(\cos \theta_{jik}) = g_C^{(1)}(\cos \theta_{jik}) + S'(t_N(N_{ij})) \left[g_C^{(2)}(\cos \theta_{jik}) - g_C^{(1)}(\cos \theta_{jik}) \right] \quad (25)$$

θ_{jik} y θ_{ijl} se corresponden con los ángulos formados por los vectores $(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k)$ y $(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_l)$, respectivamente (Figura 4)

$$\cos \theta_{jik} = \frac{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_k}{r_i r_k} \quad (26)$$

$$\cos \theta_{ijl} = \frac{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_l}{r_i r_l} \quad (27)$$

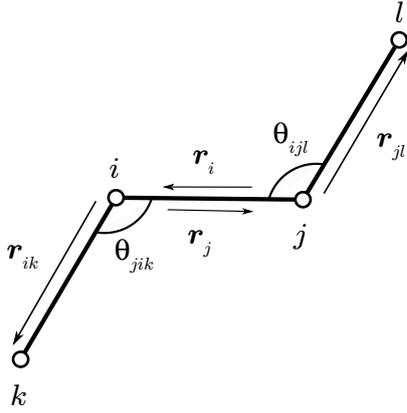


Figura 4. Convenio de ángulos adoptado

Tabla 3. Valores de la función g_C y sus derivadas

	$\cos \theta$	g_i	$\partial g_i / \partial \cos \theta$	$\partial^2 g_i / \partial (\cos \theta)^2$
$g_C^{(1)}$	-1	-0.010000	0.104000	0.000000
	-2/3	0.028207	0.131443	0.140229
	-1/2	0.052804	0.170000	0.370000
	-1/3	0.097321	0.400000	1.98000
	1	1.00000	2.83457	10.2647
$g_C^{(2)}$	-1	-0.010000	0.104000	0.000000
	-2/3	0.028207	0.131443	0.140229
	-1/2	0.052804	0.170000	0.370000
	-1/3	0.097321	0.400000	1.98000
	1	8.00000	20.2436	43.9336

El factor de escalado $t_N(N_{ij})$ de la ecuación (25)

$$t_N(N_{ij}) = \frac{N_{ij} - N_{ij}^{min}}{N_{ij}^{max} - N_{ij}^{min}} \quad (28)$$

es función del número de coordinación local, N_{ij} , y de unos valores máximos y mínimos del mismo que dependen del material. Para el caso particular del grafeno se tiene

$$N_{ij} = N_{ij}^C = \left(\sum_{k \neq i} \delta_{kC} w_k(r_k) \right) - \delta_{jC} w_i(r_i) \quad (29)$$

Los valores $g_C^{(1)}(\cos \theta_{jik})$ y $g_C^{(2)}(\cos \theta_{jik})$ y sus derivadas primera y segunda respecto del ángulo que aparecen en (25) son valores conocidos (Tabla 3).

El tercer término en la ecuación (17), π_{ij}^{rc} , depende de los números de coordinación atómicos y es nulo para la red de grafeno con condiciones de contorno periódicas. Por último, el cuarto término π_{ij}^{dh} de (17),

está vinculado con los giros de torsión de los enlaces

$$\begin{aligned} \pi_{ij}^{dh} = & T_{ij}(N_{ij}, N_{ji}, N_{ij}^{conj}) \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j} (1 - \cos^2 \omega_{kijl}) \\ & w'_{ik}(r_{ik}) w'_{jl}(r_{jl}) \Theta(\sin \theta_{jik} - s^{min}) \\ & \Theta(\sin \theta_{ijl} - s^{min}) \end{aligned} \quad (30)$$

con

$$w'_{ij}(r_{ij}) = S'(t'_c(r_{ij})) \quad (31)$$

y

$$t'_c(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{min}}{r_{ij}^{max} - r_{ij}^{min}} \quad (32)$$

En este caso w_{kijl} define el ángulo entre los planos formados por los vectores (r_{ji}, r_{ik}) y (r_{ij}, r_{jl})

$$\cos \omega_{kijl} = \frac{\mathbf{r}_{ji} \wedge \mathbf{r}_{ik} \cdot \mathbf{r}_{ij} \wedge \mathbf{r}_{jl}}{r_{ji} r_{ik} r_{ij} r_{jl}} \quad (33)$$

Las interacciones de largo alcance entre pares de átomos se tienen en cuenta en el término E_{ij}^{LJ} del potencial

$$\begin{aligned} E_{ij}^{LJ} = & S(t_r(r_{ij})) S(t_b(b_{ij}^*)) \\ & + [1 - S(t_r(r_{ij}))] C_{ij}^{LJ}(r_{ij}) V_{ij}^{LJ} \end{aligned} \quad (34)$$

donde V_{ij}^{LJ} no es más que un potencial de Lennar-Jones tipo 6-12

$$V_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (35)$$

y $S(t)$ son funciones de corte

$$S(t) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t) [1 - t^2(3-2t)] \quad (36)$$

que dependen de las distancias entre pares de átomos i y j , y de unos parámetros elegidos de forma definen la región en la que E_{ij}^{LJ} es distinto de cero y además garantizan que sus segundas derivadas son continuas. Las expresiones de t_i y C_{ij}^{LJ} , así como los parámetros, pueden consultarse en [1].

Por último, el término E^{tors} de 14 tiene en cuenta las interacciones de largo alcance tipo torsión como función del ángulo diedro ω_{ijkl} entre los átomos i, j, k y l

$$E_{ij}^{tors} = \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} w_{ij}(r_{ij}) w_{jk}(r_{jk}) w_{kl}(r_{kl}) V_{ijkl}^{tors} \quad (37)$$

donde

$$V_{ijkl}^{tors} = \epsilon_{ijkl} \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega_{ijkl}}{2} \right) - \frac{1}{10} \right] \quad (38)$$

3.2. Linealización del potencial AIREBO

Como demostramos en el Apartado 2, la energía de un cristal puede expresarse en términos de constantes de fuerzas entre enlaces Ψ_{ij} o constantes de fuerza interatómicas Φ_{ij} . Las primeras podemos obtenerlas por linealización de un potencial y las segundas a partir de las primeras mediante la relación (12). En general, dado un potencial E , se tiene que

$$\Psi_{ij} \begin{pmatrix} l-l' \\ ab \ cd \end{pmatrix} = \frac{\partial^2 E}{\partial d\mathbf{x}(l, ab)_i \partial d\mathbf{x}(l', cd)_j} \quad (39)$$

siendo $d\mathbf{x}(l, ab)_i$ la componente i del vector correspondiente al enlace atómico ab con etiqueta de red l

$$d\mathbf{x}(l-l', ab) = \mathbf{x}(l, b) - \mathbf{x}(l', a) \quad (40)$$

definido desde el átomo a hasta el átomo b . Es preciso obtener las derivadas segundas de todos los términos del potencial AIREBO con respecto a los vectores correspondientes a las direcciones de los enlaces entre los átomos cuyas interacciones estamos teniendo en cuenta (Figura 5). Es decir, interacciones entre primeros y segundos vecinos para el término REBO e interacciones hasta cuartos vecinos para los términos LJ y torsión. En el Apéndice se han incluido algunas expresiones analíticas de estas derivadas segundas.

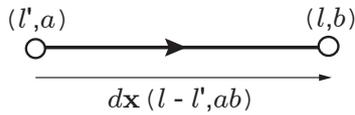


Figura 5. Vector $d\mathbf{x}(l-l', ab)$

Conocidas las constantes de fuerza entre enlaces hasta vecinos de orden cuarto $\Psi_{ij} \begin{pmatrix} l \\ \alpha\beta \end{pmatrix}$ en el espacio real, es posible determinar a partir de (5) la matriz de constantes de fuerza entre enlaces en el dominio de Fourier, $\hat{\Psi}$, y a su vez mediante la relación (12), la matriz de constantes de fuerzas interatómicas, $\hat{\Phi}$.

En general, la simetría del cristal nos permite a su vez determinar la forma que deben cumplir las matrices de constantes de fuerza interatómicas $\Phi_i(l)$ entre vecinos de orden i . Para el grafeno, el modelo hasta vecinos de orden cuarto es el siguiente

$$\Phi_i = - \begin{pmatrix} \alpha_i & 0 & 0 \\ 0 & \beta_i & 0 \\ 0 & 0 & \delta_i \end{pmatrix} \quad (41)$$

$$\Phi_j = - \begin{pmatrix} \alpha_j & \gamma_j & 0 \\ -\gamma_j & \beta_j & 0 \\ 0 & 0 & \delta_j \end{pmatrix} \quad (42)$$

para $i = 1, 3$ y $j = 2, 4$. Los valores de los parámetros α_i , β_i , γ_i y δ_i obtenidos a partir de la linealización del potencial AIREBO se presentan en la Tabla 4 junto con los obtenidos por Ariza y Ortiz [10] para interacciones hasta vecinos segundos a partir del potencial de Aizawa, por Tewary y Yang [19] a partir de un potencial parametrizado construido a partir de un potencial tipo Tersoff más un término de energía de interacción radial y por Wirtz y Rubio [12] a partir de cálculos basados en primeros principios.

Tabla 4. Parámetros de los modelos de constantes de fuerzas hasta vecinos segundos obtenidos por Ariza y Ortiz [10] y hasta vecinos cuartos obtenidos por Tewary y Yang [19], Wirtz y Rubio [12] y en este trabajo

	[10]	este trabajo	[19]	[12]
α_1	364.0	527.7	409.7	399.0
β_1	247.0	68.1	145.0	135.7
δ_1	100.5	118.3	98.9	292.8
α_2	-30.8	5.8	-40.8	-79.6
β_2	72.3	32.7	74.2	67.8
γ_2	-17.8	26.7	-9.1	39.2
δ_2	-11.5	-16.9	-8.2	0.9
α_3		0.0	-33.2	0.0
β_3		0.0	50.1	0.0
δ_3		3.7	5.8	-34.3
α_4		0.0	10.5	0.0
β_4		0.0	5.0	0.0
γ_4		0.0	2.2	0.0
δ_4		-1.8	-5.2	17.1

4. Validación del modelo

Una forma convencional de demostrar la estabilidad y validez de los modelos de constantes de fuerza es compararlos con curvas de dispersión de fonones obtenidas experimentalmente. En este sentido, los valores experimentales disponibles en la literatura para el grafeno se han representado en la Figura 6, junto con las curvas de dispersión de fonones correspondientes al modelo de constantes de fuerza obtenido en este trabajo y al obtenido previamente por los autores a partir del potencial de Aizawa [10]. Estos últimos fueron validados en su momento mediante una segunda comparación con curvas de dispersión obtenidas a partir de cálculos basados en primeros principios [12]. Por lo tanto, en aras de la claridad no hemos considerado necesario incluir aquí esta otra comparación de nuestro nuevo modelo de fuerzas interatómicas.

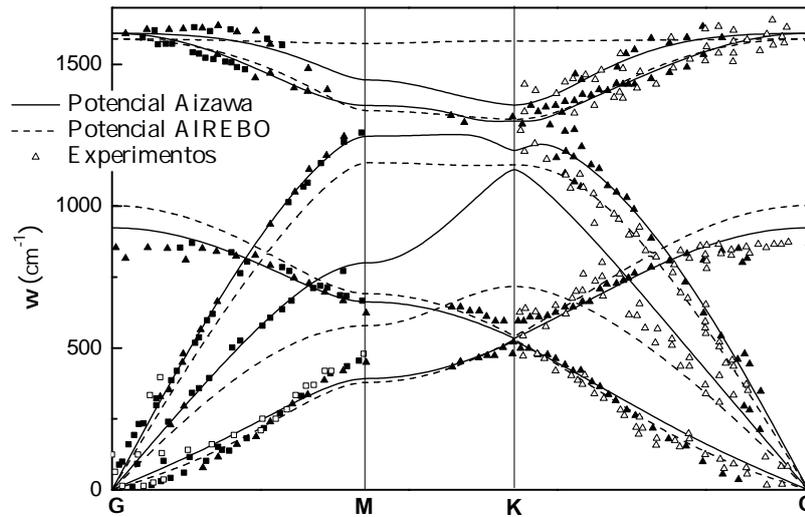


Figura 6. Comparación entre los valores puntuales de dispersión de fonones experimentales (obtenidos por Siebentritt *et al.* [23] (triángulos vacíos), Oshima *et al.* [24] (cuadrados llenos), Nicklow *et al.* [25] (cuadrados vacíos) and Yanagisawa *et al.* [26] (triángulos llenos)) y las curvas de dispersión de fonones calculadas a partir del potencial de Aizawa *et al.* [18] y las calculadas a partir del potencial AIREBO [1]

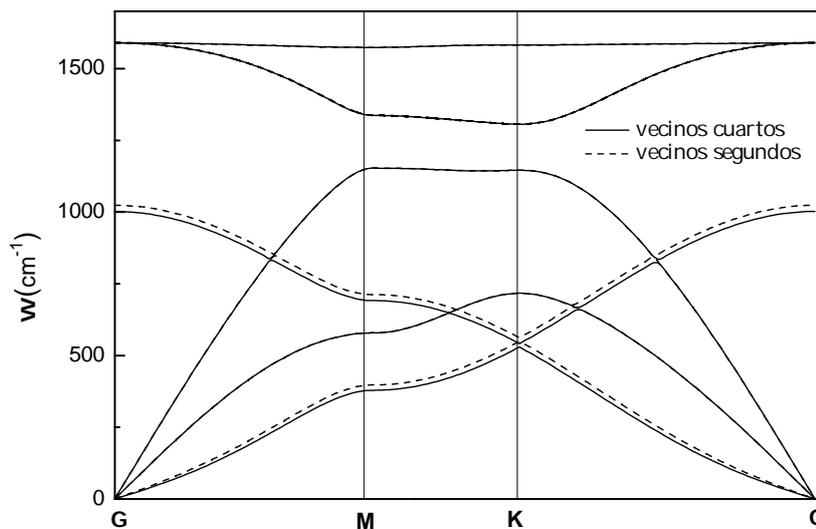


Figura 7. Comparación curvas de dispersión de fonones a partir de modelo de constantes de fuerza con interacciones hasta vecinos segundos y cuartos

En la Figura 6 puede verse que el modelo de constantes de fuerza obtenido linealizando el potencial AIREBO reproduce aproximadamente en su conjunto la estructura de los datos de dispersión de fonones experimentales. Por otro lado, la comparación con las curvas de dispersión obtenidas del modelo de constantes de fuerza a partir del potencial de Aizawa, muestra que los valores de frecuencias de vibración son bastante similares salvo los tramos entre los puntos M y K . Las discrepancias

en estos tramos son habituales en las curvas de dispersión de fonones que se encuentran en la literatura específica. Una segunda confirmación de la estabilidad del modelo de fuerzas y de que, en particular, las velocidades de los fonones están bien definidas para todas las longitudes de onda puede verse en la Figura 7. Se han representado en esta figura las curvas de dispersión para un modelo de constantes de fuerzas con interacciones hasta vecinos segundos y otro con interacciones

hasta vecinos cuartos. Puede verse que las diferencias son mínimas para todas las curvas y longitudes de onda. La mecánica discreta de redes presentada brevemente en el Apartado 2, representa de forma exacta la elasticidad lineal de redes. Por lo tanto, es importante comprobar la capacidad de la teoría de predecir las estructuras de los núcleos de defectos. Esta habilidad de la teoría discreta ya ha sido demostrada por los autores anteriormente para el caso del grafeno [10]. En este trabajo comparamos la estructura de los núcleos que se obtienen a partir del modelo de constantes de fuerza actual y la obtenida previamente [10] para una distribución periódica de dipolos de dislocación. El campo de deslizamientos, definido en los enlaces de la red, adecuado para generar una configuración de dipolos puede consultarse en [10]. Las Figuras 8 y 9 presentan una gran similitud en la estructura del núcleo del defecto, conteniendo ambas el anillo heptágono-pentágono (7-5-5-7) conocido como defecto Stone-Wales (SW). El campo de desplazamientos obtenido a partir del modelo de fuerzas del potencial AIREBO es más relajado que el obtenido a partir del modelo de fuerzas del potencial de Aizawa. Estas diferencias son razonables y motivadas por el hecho de que el potencial de Aizawa es lineal en diferencias de desplazamientos atómicos mientras que el potencial AIREBO es más completo y contiene interacciones de mayor orden. La Figura 10, en la que se comparan los campos de desplazamiento obtenidos a partir de ambos potenciales para un dipolo de mayor longitud, confirma la observación anterior.

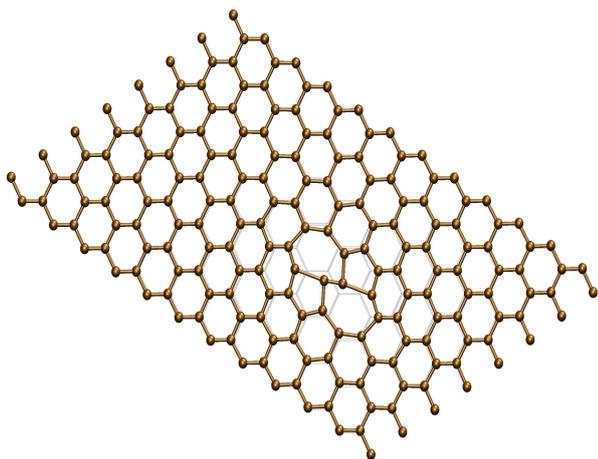


Figura 8. Estructura del núcleo correspondiente al dipolo de menor longitud obtenido a partir del modelo de constantes de fuerza del potencial AIREBO, representado sobre la red sin defectos

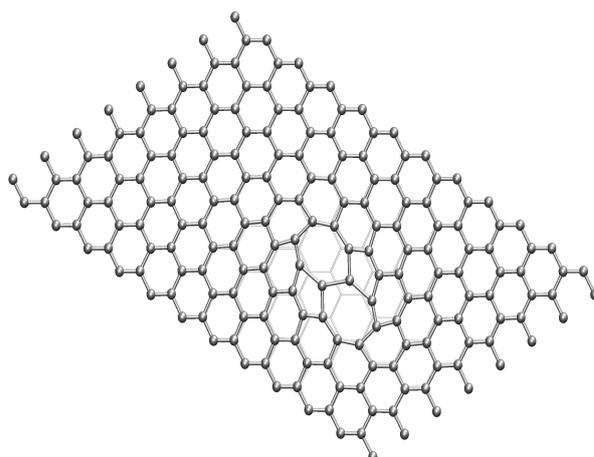


Figura 9. Estructura del núcleo correspondiente al dipolo de menor longitud obtenido a partir del modelo de constantes de fuerza del potencial de Aizawa, representado sobre la red sin defectos

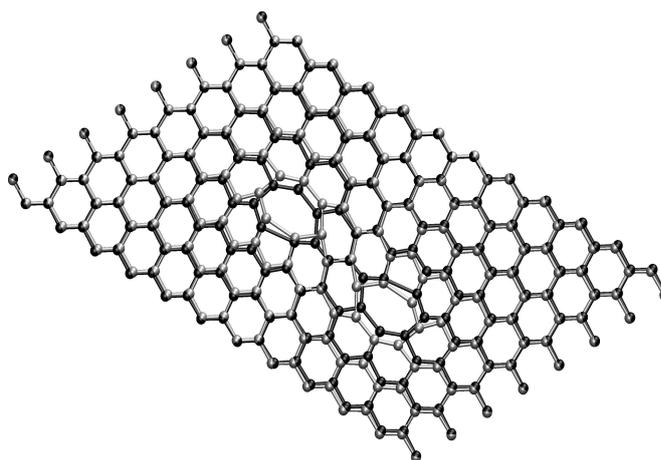


Figura 10. Campos de desplazamientos alrededor de un dipolo, obtenidos a partir del potencial AIREBO (negro) y del potencial de Aizawa (gris)

5. Conclusiones

Hemos obtenido un modelo de constantes de fuerza interatómicas para el grafeno a partir de la linealización del potencial AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order), desarrollado por Stuart *et al.* [1]. El modelo cumple con las simetrías del cristal y las curvas de dispersión de fonones del correspondiente modelo dinámico se ajustan razonablemente tanto a los resultados experimentales, como a las correspondientes a cálculos basados en primeros principios. Se han comparado favorablemente las estructuras de los núcleos de defectos, obtenidos a partir del modelo actual y el

presentado en [10], para distintas longitudes de dipolos de dislocación contenidos en celdas con condiciones de contorno periódicas. Igualmente, se ha confirmado la presencia del anillo heptágono-pentágono (7-5-5-7) como fruto de una dislocación.

La equivalencia entre el modelo actual, que considera interacciones hasta vecinos cuartos, y el modelo de fuerzas obtenido previamente por Ariza and Ortiz [10] que incluía interacciones hasta vecinos segundos, ha quedado demostrada.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento por el apoyo recibido al US Department of Energy a través del proyecto Caltech's ASC/PSAAP Center for the Predictive Modeling and Simulation of High Energy Density Dynamic Response of Materials, al Ministerio de Ciencia e Innovación a través del proyecto DPI2009-14305-C02-01 y a la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía a través del proyecto P09-TEP-4493.

Apéndice

Derivadas primeras de E_{ij}

$$E_{ij} = V_{ij}^R + b_{ij}V_{ij}^A \quad (43)$$

$$\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial V_{ij}^R}{\partial r_i} \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} + \frac{\partial V_{ij}^A}{\partial r_i} \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} b_{ij} + V_{ij}^A \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (44)$$

$$\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} = V_{ij}^A \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \quad (45)$$

Derivadas segundas de E_{ij}

Derivadas segundas en \mathbf{r}_i

$$\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i^2} = \left(\frac{\partial^2 V_{ij}^R}{\partial r_i^2} + \frac{\partial^2 V_{ij}^A}{\partial r_i^2} b_{ij} \right) \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \otimes \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \quad (46)$$

$$+ \frac{1}{r_i} \left(\frac{\partial V_{ij}^R}{\partial r_i} + \frac{\partial V_{ij}^A}{\partial r_i} b_{ij} \right) \left(\mathbf{I}_{ii} - \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \otimes \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \right) + \frac{\partial V_{ij}^A}{\partial r_i} \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \otimes \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial V_{ij}^A}{\partial r_i} \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \otimes \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} + V_{ij}^A \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i^2}$$

$$\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} = \frac{\partial V_{ij}^A}{\partial r_i} \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} + V_{ij}^A \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} \quad (47)$$

$$\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{l_n}} = \frac{\partial V_{ij}^A}{\partial r_i} \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} \otimes \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} + V_{ij}^A \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{l_n}} \quad (48)$$

Derivadas segundas en \mathbf{r}_k

$$\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial V_{ij}^A}{\partial r_i} \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \otimes \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} + V_{ij}^A \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_i} \quad (49)$$

$$\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} = V_{ij}^A \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} \quad (50)$$

$$\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{l_n}} = V_{ij}^A \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{l_n}} \quad (51)$$

Derivadas segundas en \mathbf{r}_l

$$\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial V_{ij}^A}{\partial r_i} \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \otimes \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} + V_{ij}^A \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_i} \quad (52)$$

$$\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_{k_m}} = V_{ij}^A \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_{k_m}} \quad (53)$$

$$\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_{l_q}} = V_{ij}^A \frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n} \partial \mathbf{r}_{l_q}} \quad (54)$$

Derivadas primeras de b_{ij}

$$\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial p_{ji}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) + \frac{\partial \pi_{ij}^{dh}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (55)$$

$$\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} = \frac{1}{2} \frac{\partial p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} + \frac{\partial \pi_{ij}^{dh}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \quad (56)$$

$$\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} = \frac{1}{2} \frac{\partial p_{ji}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} + \frac{\partial \pi_{ij}^{dh}}{\partial \mathbf{r}_{l_n}} \quad (57)$$

Derivadas segundas de b_{ij}

Derivadas segundas en \mathbf{r}_i

$$\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{\partial^2 p_{ji}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_i^2} \right) + \frac{\partial^2 \pi_{ij}^{dh}}{\partial \mathbf{r}_i^2} \quad (58)$$

$$\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} + \frac{\partial^2 \pi_{ij}^{dh}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} \quad (59)$$

$$\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{l_n}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p_{ji}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{l_n}} + \frac{\partial^2 \pi_{ij}^{dh}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{l_n}} \quad (60)$$

Derivadas segundas en \mathbf{r}_{k_m}

$$\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_i} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial^2 \pi_{ij}^{dh}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_i} \quad (61)$$

$$\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} + \frac{\partial^2 \pi_{ij}^{dh}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} \quad (62)$$

$$\frac{\partial^2 b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{l_n}} = \frac{\partial^2 \pi_{ij}^{dh}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{l_n}} \quad (63)$$

Derivadas de $p_{ij}^{\sigma\pi}$ Derivadas primeras de $p_{ij}^{\sigma\pi}$

$$\frac{\partial p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{1}{2} (p_{ij}^{\sigma\pi})^3 \sum_{\alpha=1,2} w_{k_\alpha} \frac{\partial g_{c_{k_\alpha}}}{\partial \cos \theta_{k_\alpha}} \frac{\partial \cos \theta_{k_\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (64)$$

$$\frac{\partial p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} = -\frac{1}{2} (p_{ij}^{\sigma\pi})^3 \left[\frac{\partial w_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} g_{c_{k_m}} + w_{k_m} \frac{\partial g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}} \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \right] \quad (65)$$

Derivadas segundas en \mathbf{r}_i

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_i^2} &= \frac{3}{4} (p_{ij}^{\sigma\pi})^5 \left[\sum_{\alpha=1,2} w_{k_\alpha} \frac{\partial g_{c_{k_\alpha}}}{\partial \cos \theta_{k_\alpha}} \frac{\partial \cos \theta_{k_\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \right]^2 \\ &- \frac{1}{2} (p_{ij}^{\sigma\pi})^3 \sum_{\alpha=1,2} w_{k_\alpha} \frac{\partial^2 g_{c_{k_\alpha}}}{\partial \cos \theta_{k_\alpha}^2} \frac{\partial \cos \theta_{k_\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{k_\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \\ &- \frac{1}{2} (p_{ij}^{\sigma\pi})^3 \sum_{\alpha=1,2} w_{k_\alpha} \frac{\partial g_{c_{k_\alpha}}}{\partial \cos \theta_{k_\alpha}} \frac{\partial^2 \cos \theta_{k_\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i^2} \end{aligned} \quad (66)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} &= \frac{3}{4} (p_{ij}^{\sigma\pi})^5 \left[g_{c_{k_m}} \frac{\partial w_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} + w_{k_m} \frac{\partial g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}} \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \right] \\ &\otimes \left[w_{k_1} \frac{\partial g_{c_{k_1}}}{\partial \cos \theta_{k_1}} \frac{\partial \cos \theta_{k_1}}{\partial \mathbf{r}_i} + w_{k_2} \frac{\partial g_{c_{k_2}}}{\partial \cos \theta_{k_2}} \frac{\partial \cos \theta_{k_2}}{\partial \mathbf{r}_i} \right] - \\ &- \frac{1}{2} (p_{ij}^{\sigma\pi})^3 \left[\frac{\partial g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}} \frac{\partial w_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_i} + w_{k_m} \frac{\partial^2 g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}^2} \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \\ &- \frac{1}{2} (p_{ij}^{\sigma\pi})^3 \left[w_{k_m} \frac{\partial g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}} \frac{\partial^2 \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_{k_m}} \right] \end{aligned} \quad (67)$$

Derivadas segundas en \mathbf{r}_{k_m}

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_i} &= \frac{3}{4} (p_{ij}^{\sigma\pi})^5 \left[\sum_{\alpha=1,2} w_{k_\alpha} \frac{\partial g_{c_{k_\alpha}}}{\partial \cos \theta_{k_\alpha}} \frac{\partial \cos \theta_{k_\alpha}}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \\ &\otimes \left[\frac{\partial w_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} g_{c_{k_m}} + w_{k_m} \frac{\partial g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}} \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \right] \\ &- \frac{1}{2} (p_{ij}^{\sigma\pi})^3 \left[\frac{\partial g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}} \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_i} \otimes \frac{\partial w_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} + w_{k_m} \frac{\partial^2 g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}^2} \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_i} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \right] \\ &- \frac{1}{2} (p_{ij}^{\sigma\pi})^3 \left[w_{k_m} \frac{\partial g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}} \frac{\partial^2 \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_i} \right] \end{aligned} \quad (68)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_{k_m} \partial \mathbf{r}_{k_p}} &= \frac{3}{4} (p_{ij}^{\sigma\pi})^5 \left[\frac{\partial w_{k_p}}{\partial \mathbf{r}_{k_p}} g_{c_{k_p}} + w_{k_p} \frac{\partial g_{c_{k_p}}}{\partial \cos \theta_{k_p}} \frac{\partial \cos \theta_{k_p}}{\partial \mathbf{r}_{k_p}} \right] \\ &\otimes \left[\frac{\partial w_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} g_{c_{k_m}} + w_{k_m} \frac{\partial g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}} \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \right] \end{aligned} \quad (69)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 p_{ij}^{\sigma\pi}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}^2} &= \frac{3}{4} (p_{ij}^{\sigma\pi})^5 \left[\frac{\partial w_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} g_{c_{k_m}} + w_{k_m} \frac{\partial g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}} \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \right]^2 \\ &- \frac{1}{2} (p_{ij}^{\sigma\pi})^3 \left[\frac{\partial^2 w_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}^2} g_{c_{k_m}} + \frac{\partial g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}} \left(\frac{\partial w_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} + \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial w_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \right) \right] \\ &- \frac{1}{2} (p_{ij}^{\sigma\pi})^3 \left[w_{k_m} \frac{\partial^2 g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}^2} \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \otimes \frac{\partial \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}} \right] - \\ &- \frac{1}{2} (p_{ij}^{\sigma\pi})^3 \left[w_{k_m} \frac{\partial g_{c_{k_m}}}{\partial \cos \theta_{k_m}} \frac{\partial^2 \cos \theta_{k_m}}{\partial \mathbf{r}_{k_m}^2} \right] \end{aligned} \quad (70)$$

Referencias

1. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. (2000) A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem Phys.* 112(14):6472–6486
2. Ariza M.P., Ortiz M. (2005) Discrete crystal elasticity and discrete dislocations in crystals. *Archive for Rational Mechanics and Analysis.* 178:149–226

3. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firso A (2004) Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306:666
4. Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., J B.T., S R. (2007) The structure of suspended graphene sheets. *Nature*. 446:60
5. Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. (2007) Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials* 6(9):652–655
6. Heersche H.B., Jarillo-Herrero P., Oostinga JB, Vandersypen LMK, Morpurgo AF (2007) Bipolar supercurrent in graphene. *Nature* 446:56–59
7. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. (2009) The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* 81(1):109
8. Bi K., Chen Y., Chen M., Wang Y. (2010) The influence of structure on the thermal conductivities of low-dimensional carbon materials. *Solid State Communications*. 150:1321–1324
9. Rutter J.N., Mand Crain G , Guisinger N.P., Li P.N., Tand First, Stroscio J.A. (2007) Scattering and interference in epitaxial graphene. *Science* 317(5835):219–222
10. Ariza M.P., Ortiz M. (2010) Discrete dislocations in graphene. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 58(5):710–734
11. Ariza M.P., Serrano R., Ortiz M. (2010) Long-term dynamic stability of discrete dislocations in graphene at finite temperature. *International Journal of Fracture*. 166(1-2):215–223
12. Wirtz L., Rubio A. (2004) The phonon dispersion of graphite revisited. *Solid State Communications*. 131(3-4):141–152
13. Falkovsky L.A. (2008) Symmetry constraints on phonon dispersion in graphene. *Physics Letters A*. 372(31):5189–5192
14. Mounet N., Marzari N. (2005) First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. *Phys. Rev. B*. 71:205–214
15. Grüneis A., Saito R., Kimura T., Cançado L.G., Pimenta M.A., Jorio A., Souza Filho A.G., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. (2002) Determination of two-dimensional phonon dispersion relation of graphite by raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*. 65(15):155–405
16. Tersoff J. (1988) New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*. 37(12):6991–7000
17. Brenner D.W. (1990) Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*. 42(15):9458–9471
18. Aizawa T., Souda R., Otani S., Ishizawa Y., Oshima C. (1990) Bond softening in monolayer graphite formed on transition-metal carbide surfaces. *Phys. Rev. B*. 42(18):11,469–11,478
19. Tewary V.K., Yang B. (2009) Parametric interatomic potential for graphene. *Phys. Rev. B*. 79(7):075442
20. Munkres, J.R., (1984) *Elements of Algebraic Topology*. Perseus Publishing.
21. Babuska I., Vitasek E., Kroupa F. (1960) Some applications of the discrete fourier transform to problems of crystal lattice deformation, parts I and II. *Czech. J. Phys. B*. 10
22. Mura T. (1987) *Micromechanics of defects in solids*. Kluwer Academic Publishers. Boston
23. Siebentritt S., Pues R., Rieder K., Shikin A. (1997) Surface phonon dispersion in graphite and in a lanthanum graphite intercalation compound. *Phys. Rev. B*. 55(12):7927–7934.
24. Oshima C., Aizawa T., Souda R., Ishizawa Y., Sumiyoshi Y. (1988) Surface phonon-dispersion curves of graphite(0001) over the entire energy region. *Solid State Communications*. 65(12):1601–1604.
25. Nicklow R., Smith H., Wakabayasi N. (1972) Lattice-dynamics of pyrolytic-graphite. *Phys. Rev. B*. 5(12):4951
26. Yanagisawa H., Tanaka T., Ishida Y., Matsue M., Rokuta E., Otani S., Oshima C. (2005) Analysis of phonons in graphene sheets by means of hreels measurement and ab initio calculation. *Surface and Interface Analysis*. 37(2):133–136.