



**UnB**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

Instituto de Física - IF

Programa de Pós-Graduação em Física

**TESE DE DOUTORADO**

**Hudson Rodrigues Armando**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior

**Dinâmica Molecular Clássica Aplicada ao  
Estudo das Propriedades Térmicas e  
Mecânicas de Nanotubos Baseados em  
Carbono**

**Brasília**

**2024**

Hudson Rodrigues Armando

**Dinâmica Molecular Clássica Aplicada ao Estudo das  
Propriedades Térmicas e Mecânicas de Nanotubos  
Baseados em Carbono**

Tese apresentada em cumprimento parcial às exigências do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília, como pré-requisito à obtenção do título de Doutor em Física.

Universidade de Brasília - UnB

Instituto de Física - IF

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Brasília

Dezembro / 2024

---

Hudson Rodrigues Armando

Dinâmica Molecular Clássica Aplicada ao Estudo das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Nanotubos Baseados em Carbono/ Hudson Rodrigues Armando.  
– Brasília, Dezembro / 2024.

170 p.: il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília - UnB

Instituto de Física - IF

Programa de Pós-Graduação em Física , Dezembro / 2024.

1. Palavra Chave 1. 2. Palavra Chave 2. 3. Palavra Chave 3. 4. Palavra Chave  
5. 5. Palavra Chave 6. I. Nome do Orientador. II. Universidade de Brasília - UnB.  
III. Instituto de Física - IF. IV. Título.

---

Hudson Rodrigues Armando

# **Dinâmica Molecular Clássica Aplicada ao Estudo das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Nanotubos Baseados em Carbono**

Tese apresentada em cumprimento parcial às exigências do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília, como pré-requisito à obtenção do título de Doutor em Física.

Trabalho aprovado. Brasília, 16 de Dezembro de 2024:

---

**Luiz Antônio Ribeiro Júnior**  
Orientador (IF/UnB)

---

**Leonardo José Amaral de Siqueira**  
Membro Externo (DQ/UNIFESP)

---

**Rodrigo Maia Dias Ledo**  
Membro Externo (IFB)

---

**Raphael Matozo Tromer**  
Membro Interno (IF/UnB)

---

**William Ferreira da Cunha**  
Suplente (IF/UnB)

Brasília  
Dezembro / 2024

*Dedico este trabalho a todos aqueles que  
fazem da Ciência uma espada para romper suas correntes  
em vez de um instrumento vulgar para afiar os seus egos...*



---

# Agradecimentos

A conclusão desta tese representa a etapa final de um trabalho árduo, que só foi possível graças ao apoio, orientação e dedicação de muitas pessoas. Primeiramente, expresso minha gratidão ao meu orientador, Luiz Antônio Ribeir, pela sugestão do tema, sábios conselhos e direcionamentos durante todas as etapas deste trabalho.

Também registro meus sinceros agradecimentos ao meu coorientador, Marcelo Lopes Pereira Júnior, por sua valiosa colaboração, *insights* técnicos e contribuições fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa. Sua visão crítica e disponibilidade em momentos decisivos foram de extrema importância para a qualidade e o aprofundamento deste estudo.

Aos colegas de curso, manifesto meu reconhecimento pelo apoio e pelas trocas de experiências ao longo da jornada acadêmica. As discussões, sugestões e momentos compartilhados, tanto nos desafios quanto nas conquistas, enriqueceram minha formação e tornaram este percurso um pouco mais leve e inspirador. Agradeço especialmente àqueles que estiveram diretamente envolvidos em debates e análises que contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, deixo meu mais sincero agradecimento pelo tempo dedicado à leitura e análise deste trabalho, bem como pelas valiosas sugestões e críticas construtivas apresentadas. Suas observações foram fundamentais para enriquecer a qualidade deste estudo e proporcionar novas perspectivas para futuros desdobramentos da pesquisa.

Por fim, sou grato a todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização desta tese. Seja por meio de palavras de incentivo, suporte técnico ou amizade, cada contribuição teve um impacto significativo e será sempre lembrada com apreço e respeito.

*“Não há estrada real para a ciência  
e só tem possibilidade de chegar aos seus cumes luminosos  
aqueles que não temem fatigar-se a escalar as suas veredas.”*

**Karl Marx (1818–1883)**

# Resumo

Os nanomateriais bidimensionais (2D) estão na vanguarda dos potenciais avanços tecnológicos. Os materiais à base de carbono têm sido extensivamente estudados desde a síntese do grafeno, que revelou propriedades de grande interesse para novas aplicações em diversos domínios científicos e tecnológicos. Novos alótropos de carbono continuam a ser explorados teoricamente, com vários processos de síntese bem-sucedidos para materiais à base de carbono recentemente alcançados. Neste contexto, usamos simulações de Dinâmica Molecular (MD) com o Campo de Força Relativo (ReaxFF) para nos aprofundarmos nas propriedades termomecânicas e padrões de fratura de nanotubos à base de bifenileno (BPN-NTs) exibindo quiralidades armchair (AC-BPN-NT) e zigzague (ZZ-BPN-NT). Em seguida, investigamos as propriedades mecânicas e térmicas de monocamadas e nanotubos baseados em DHQ, um alótropo de carbono caracterizado por anéis de carbono de 4, 6 e 10 membros, com uma rota de síntese potencial usando naftaleno como um precursor molecular. Ao longo do processo de deformação longitudinal dos BPN-NTs, observamos transformações morfológicas significativas precedendo a fratura estrutural do sistema. Essas transformações se desdobraram em fases inelásticas distintas. Em ambos os casos, AC- e ZZ-BPN-NT, o acúmulo de tensão em anéis de quatro membros levou à criação de estruturas octogonais; no entanto, em AC, isso ocorre na região de fratura, causando subsequentemente a presença de nanoporos. Por outro lado, para ZZ-BPN-NT, o acúmulo de tensões nos anéis retangulares ocorreu em ligações paralelas à deformação, com estruturas octogonais alongadas. O módulo de Young desses nanotubos variou de 746 a 1259 GPa, com um ponto de fusão em torno de 4000 K. Nossos resultados também exploram a influência do diâmetro e da curvatura, traçando comparações com monocamadas de BPN. Quanto ao DHQ, um potencial interatômico aprendido por máquina (MLIP) foi desenvolvido para explorar o comportamento mecânico e térmico deste nanomaterial em escalas maiores do que aquelas acessíveis por meio de cálculos de primeiros princípios. O MLIP foi treinado em dados derivados da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) usando dinâmica molecular ab initio (AIMD). Simulações de Dinâmica Molecular Clássica (CMD), empregando o MLIP treinado, revelaram que o módulo de Young de nanotubos baseados em DHQ varia de 127 a 243 N/m, dependendo da quiralidade e do diâmetro, com fratura ocorrendo em tensões entre 13,6% e 17,4% do comprimento inicial. Em relação à resposta térmica, uma temperatura crítica de 2200 K foi identificada, marcando o início de uma transição para uma fase amorfa em temperaturas mais altas.

**Palavras-chaves:** BPN-NT. DHQ. ReaxFF. MLIP. Dinâmica Molecular Clássica.

# Abstract

Two-dimensional (2D) nanomaterials are at the forefront of technological advances. Carbon-based materials have been extensively studied since the description of graphene, which has uncovered properties of great interest for new applications in several scientific and technological domains. New carbon allotropes continue to be theoretically explored, with several successful synthesis processes for carbon-based materials recently developed. In this context, we use Molecular Dynamics (MD) simulations with the Reactive Force Field (ReaxFF) to delve deeper into the thermomechanical properties and fracture patterns of biphenylene-based nanotubes (BPN-NTs) exhibiting armchair (AC-BPN-NT) and zigzag (ZZ-BPN-NT) chiralities. We then investigated the mechanical and thermal properties of monolayers and nanotubes based on DHQ, a carbon allotrope characterized by 4-, 6-, and 10-membered carbon rings, with a potential synthesis route using naphthalene as a molecular precursor. Throughout the longitudinal deformation process of BPN-NTs, we observed significant morphological transformations preceding the structural fracture of the system. These transformations unfolded in distinct inelastic phases. In both cases, AC- and ZZ-BPN-NT, the accumulation of strain in four-membered rings led to the creation of octagonal structures; however, in AC, this occurs in the fracture region, provoking the presence of nanopores. On the other hand, for ZZ-BPN-NT, the accumulation of rectangular stretches occurred in bonds parallel to the deformation, with elongated octagonal structures. The Young's modulus of these nanotubes ranged from 746 to 1259 GPa, with a melting point of around 4000 K. Our results also explored the influence of diameter and curvature, drawing comparisons with BPN monolayers. As for DHQ, a machine-learned interatomic potential (MLIP) was developed to explore the mechanical and thermal behavior of this nanomaterial at scales larger than those accessible through first-principles calculations. The MLIP was trained on data derived from Density Functional Theory (DFT) using ab initio molecular dynamics (AIMD). Classical Molecular Dynamics (CMD) simulations employing the trained MLIP revealed that Young's modulus of DHQ-based nanotubes ranges from 127 to 243 N/m, depending on the chirality and ceramic, with specific fractures between 13.6 % and 17.4 % of the initial length. Regarding the thermal response, a critical temperature of 2200 K was identified, marking the beginning of a transition to an amorphous phase at higher temperatures.

**Keywords:** BPN-NT. DHQ. ReaxFF. MLIP. Classical Molecular Dynamics.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Feynman . . . . .	18
Figura 2 – N. Taniguchi . . . . .	19
Figura 3 – Berzelius . . . . .	20
Figura 4 – Hibridizações do carbono. . . . .	22
Figura 5 – T. Edison . . . . .	22
Figura 6 – Representação de uma folha de Grafeno. . . . .	23
Figura 7 – A. Geim & K. Novoselov . . . . .	24
Figura 8 – Representação de uma folha de BPN. . . . .	25
Figura 9 – Representação de uma folha de DHQ-Grafeno. . . . .	26
Figura 10 – Ilustração da forma do novo potencial de torção $V(\omega)$ , bem como a forma combinada $T(\omega)$ . . . . .	38
Figura 11 – Comparação entre as curvas dos potenciais Lennard-Jones (LJ) e Morse. . . . .	41
Figura 12 – Fluxograma de uma simulação MD. . . . .	49
Figura 13 – Representação esquemática dos <i>ensembles</i> . . . . .	58
Figura 14 – Representação das componentes do tensor de tensão em um ponto do material. . . . .	62
Figura 15 – Diagrama de tensão <i>versus</i> deformação para um metal dúctil submetido a tensão uniaxial. . . . .	62
Figura 16 – Material cúbico linearmente elástico e isotrópico sujeito a ação de uma força ao longo do eixo $x$ . . . . .	65
Figura 17 – Cálculo numérico da capacidade térmica $C_V$ de um sistema. . . . .	70
Figura 18 – Pontos críticos de uma curva $C_V$ normalizada à medida que a temperatura aumenta. . . . .	71
Figura 19 – Ilustração de uma parte de um arquivo <code>.charge</code> , mostrando como ele organiza as informações sobre a geometria e as características do sistema que será simulado com o software LAMMPS. . . . .	78

Figura 20 – Interface do VMD com a estrutura de um nanotubo de carbono em estudo. . . . .	83
Figura 21 – Tk Console. . . . .	83
Figura 22 – Nanotubo de Parede simples. . . . .	84
Figura 23 – Nanotubo de Paredes Múltiplas. . . . .	84
Figura 24 – CNT quiral (5,2) formado a partir de uma folha de grafeno. . . . .	85
Figura 25 – (a) Célula unitária da rede de Grafeno; (b) Vetores unitários da rede de Grafeno. . . . .	86
Figura 26 – Relação entre $a_{cc}$ e os vetores unitários $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ . . . . .	86
Figura 27 – Exemplos de <b>SWNTs!</b> ( <b>SWNTs!</b> ). . . . .	89
Figura 28 – Vetor de Translação $\mathbf{T}$ . . . . .	90
Figura 29 – Vetor quiral $C_h = (5,2)$ . . . . .	93
Figura 30 – Vetor de Translação $C_h = (3,-4)$ . . . . .	94
Figura 31 – Célula unitária para o nanotubo quiral (5,2), com $\theta \approx 16^\circ$ . . . . .	95
Figura 32 – Representação esquemática de uma folha de BPN (a), sua célula unitária com os comprimentos dos vetores unitário (b) e uma visão lateral da estrutura (c). . . . .	96
Figura 33 – Visão lateral e frontal de um (a) (n,0)-BPN-NT e (b) (0,m)-BPN-NT. As regiões em vermelho destacam a quiralidade da estrutura. . . . .	98
Figura 34 – Interface do <i>software</i> GeoGebra . . . . .	100
Figura 35 – Construção de um polígono regular. . . . .	100
Figura 36 – Posição dos vértices (átomos) da célula unitária do BPN. . . . .	101
Figura 37 – Definindo a caixa da célula unitária. . . . .	101
Figura 38 – Definindo a caixa da célula unitária. . . . .	103
Figura 39 – Representação de um recorte quiral de uma monocamada de Rede de Bifenileno ( <i>Biphenylene Network</i> ) (BPN). . . . .	106
Figura 40 – Representação de um (4,2)-BPN-NT . . . . .	107
Figura 41 – Representação esquemática da monocamada Decagonais (D), Hexagonais (H) e Quadrilaterais (Q) ( <i>DHQ-Graphene</i> ) (DHQ) (a), destacando as direções zigzague e <i>armchair</i> , e a célula unitária (b) do sistema com vetores de rede $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ , mostrando os comprimentos de ligação atômica $d_1$ , $d_2$ , $d_3$ e $d_4$ . Exemplos de nanotubos DHQ com quiralidade <i>armchair</i> e zigzague são mostrados nas vistas lateral (c) e frontal (d). . . . .	109
Figura 42 – Visualização do processo de construção de um Nanotubo de DHQ ( <i>DHQ Nanotube</i> ) (DHQ-NT) a partir de uma supercélula da monocamada de DHQ. . . . .	110
Figura 43 – Comparação das curvas de <i>stress-strain</i> de um DHQ-NT com diferentes campos de força. . . . .	112
Figura 44 – Curvas tensão-deformação ( <i>Stress-strain</i> ) para deformações uniaxiais aplicadas na direção longitudinal de nanotubos em quiralidades <i>armchair</i> (a) e zigzague (b), para diferentes diâmetros. . . . .	116

Figura 45 – Instantâneos representativos de MD com os valores de tensão de von Mises $\sigma_{VM}^k$ por átomo, para os (11,0)-BPN-NTs (ilustrado nos painéis (a), (c) e (e)) e (0,14) (ilustrado nos painéis (b), (d) e (f)) sob o efeito de uma tensão uniaxial aplicada ao longo dos seus comprimentos. Os painéis superiores (a) e (b) mostram a transição do regime elástico para o plástico. Os painéis intermediários (c) e (d) representam a deformação sofrida pelas estruturas imediatamente antes da primeira fratura. Por fim, os painéis (e) e (f) ilustram o momento da primeira falha estrutural. . . . .	119
Figura 46 – Energia total ( $E$ ) e capacidade térmica ( $C_V$ ) para um Nanotubo de Bifenileno ( <i>Biphenylene Nanotube</i> ) (BPN-NT) em função da temperatura durante o processo de aquecimento. . . . .	120
Figura 47 – Instantâneos MD representativos para as simulações de rampa de aquecimento (processo de sublimação) para 300 K a 0 ps (a), 1000 K a 20 ps (b), 2000 K a 40 ps (c), 3000 K a 60 ps (d), 4000 K a 80 ps (e) e 5000 K a 100 ps (f). A temperatura por átomo varia de 300 a 5000 K, representada pelas cores na escala BWR. . . . .	122
Figura 48 – Dispersão de fônons para a monocamada DHQ obtida a partir de cálculos Teoria do Funcional da Densidade ( <i>Density Functional Theory</i> ) (DFT) (a) e usando o potencial interatômico treinado por Potenciais Tensores de Momento ( <i>Moment Tensor Potentials</i> ) (MTP) (b). . . . .	124
Figura 49 – Módulo de Young (a) e razão de Poisson (b) para monocamadas DHQ em função do ângulo de deformação no plano em relação ao eixo horizontal. . . . .	127
Figura 50 – Curva tensão-deformação da monocamada de DHQ, com deformação uniaxial aplicada separadamente ao longo da direção $x$ (verde) e da direção $y$ (vermelho). . . . .	129
Figura 51 – Instantâneos da deformação da monocamada DHQ em 14,8% (a), 14,9% (b) e 15,5% (c) ao longo da direção $y$ , e 17,4% (d), 17,5% (e) e 18,0% (f) ao longo da direção $x$ . O mapa colorido representa a distribuição de tensão de von Mises normalizada. . . . .	130
Figura 52 – Curvas de tensão-deformação ( <i>Stress-strain</i> ) para nanotubos DHQ sob tensão longitudinal, com diâmetros variados, para quiralidades armchair ( $n,0$ ) (a) e zig-zague ( $0,m$ ) (b). . . . .	132
Figura 53 – Instantâneos de padrões de fratura para casos representativos: nanotubos (7,0) armchair (a-c) e (0,7) zig-zague (d-f). . . . .	134
Figura 54 – Energia como uma função de temperatura para monocamadas DHQ obtidas de simulações Dinâmica Molecular Clássica ( <i>Classical Molecular Dynamics</i> ) (CMD) usando o campo de força Potencial Interatômico de Aprendizado de Máquina ( <i>Machine Learning Interatomic Potential</i> ) (MLIP). Inserções mostram instantâneos do sistema em temperaturas de 2200 K e 2300 K. A linha tracejada azul representa o ajuste linear na região correspondente. . . . .	135



---

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros geométricos e estruturais de BPN-NTs. . . . .	99
Tabela 2 – Níveis MTP e graus polinomiais de Chebyshev utilizados. . . . .	113
Tabela 3 – Propriedades elásticas dos $(n,0)$ and $(0,m)$ -BPN-NTs: Módulo de Young ( $Y_M$ ), deformação de fratura (FS), e resistência final (US). . . . .	117
Tabela 4 – Características geométricas de DHQ-NTs após otimização na temperatura de 0 K.	125
Tabela 5 – Constantes elásticas (módulo de Young ( $Y$ ), deformação crítica ( $\eta_C$ ) e tensão crítica ( $\sigma_C$ )) para nanotubos DHQ com diâmetros e quiralidades variáveis. . . . .	133



---

# Lista de Siglas e Abreviaturas

**AI** Inteligência Artificial (*Artificial Intelligence*)

**AIMD** Dinâmica Molecular *ab-initio* (*ab initio Molecular Dynamics*)

**AIREBO** Potencial Empírico Adaptativo de Ordem de Ligação Reativa (*Adaptative Intermolecular Reactive Empirical Bond-order*)

**AIREBO-M** Potencial Empírico Adaptativo de Ordem de Ligação Reativa com Morse (*Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order with Morse Potentials*)

**AMBER** "Construção de Modelos Assistida com Refinamento de Energia" (*Assisted Model Building with Energy Refinement*)

**BEBO** Potencial de Energia de Ligação e Ordem de Ligação (*Bond-Energy Bond-Order Potential*)

**BPN** Rede de Bifenileno (*Biphenylene Network*)

**BPN-NT** Nanotubo de Bifenileno (*Biphenylene Nanotube*)

**CMD** Dinâmica Molecular Clássica (*Classical Molecular Dynamics*)

**CHARMM** "Química em Harvard: Mecânica Molecular" (*Chemistry at HARvard Molecular Mechanics*)

**CNT** Nanotubos de Carbono (*Carbon Nanotubes*)

**COMB** Potencial de Muitos Corpos com Carga Otimizada (*Charge-Optimized Many-Body Potential*)

**DHQ** Decagonais (D), Hexagonais (H) e Quadriláterais (Q) (*DHQ-Graphene*)

**DHQ-NT** Nanotubo de DHQ (*DHQ Nanotube*)

**DFT** Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)

**DOE** Departamento de Energia (*Department of Energy*)

**FS** Deformação por Fratura (*Fracture Strain*)

**GGA** Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*)

**GPL** Licença Pública Geral (*General Publica Licence*)

**LAMMPS** Simulador Atômico/Molecular Massivamente Parelo em Grande Escala  
(*Large-scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulator*)

**LACs** Cadeias Atômicas Lineares (*Linear Atomic Chains*)

**LJ** Lennard-Jones

**MD** Dinâmica Molecular (*Molecular Dynamics*)

**MDC** Máximo Divisor Comum

**ML** Machine Learning

**MLIP** Potencial Interatômico de Aprendizado de Máquina (*Machine Learning Interatomic Potential*)

**MLP** Potenciais de Aprendizado de Máquina (*Machine Learning Potentials*)

**MPI** Interface de Passagem de Mensagem *Message Passing Interface*

**MTP** Potenciais Tensores de Momento (*Moment Tensor Potentials*)

**MWNT** Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (*Multi-Walled Carbon NanoTubes*)

**PAW** Onda Projetada Aumentada (*Projected Augmented Wave*)

**PBE** *Perdew–Burke–Ernzerhof*

**ReaxFF** Campo de Força Reativo (*Reactive Force Field*)

**REBO** Empírico Reativo de Ordem de Ligação (*Reactive Empirical Bond Order*)

**SEM** Microscopia Eletrônica de Varredura (*scanning electron microscopy*)

**SWNT** Nanotubos de Carbono de Parede Simples (*Single-Walled Carbon NanoTubes*)

**TCL** *Tool Command Language*

**TEM** Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

**Tersoff** Potencial de Tersoff

**US** Resistência Máxima (*Ultimate Strength*)

**VASP** Pacote de Simulação Ab Initio de Viena (*Vienna Ab initio Simulation Package*)

**VMD** Software de Visualização Molecular (*Visual Molecular Dynamics*)

**XRD** Difração de Raios X (*X-Ray Diffraction*)



---

# Sumário

<b>Lista de ilustrações</b>	<b>9</b>	
<b>Lista de tabelas</b>	<b>12</b>	
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
1.1	Alótropos de Carbono	20
1.2	Nanomateriais Baseados em Carbono	22
1.3	Estado da Arte	24
<b>2</b>	<b>MODELO TEÓRICO</b>	<b>28</b>
2.1	Campos de Força	28
2.1.1	ReaxFF	29
2.1.2	TERSOFF	32
2.1.3	AIREBO	33
2.1.4	AIREBO-M	39
2.1.5	MLIP	40
2.2	Simulação Computacional em Ciência de Materiais	44
2.3	Dinâmica Molecular	45
2.4	Dinâmica Molecular Reativa	48
2.4.1	Algoritmo Velocity-Verlet	50
2.4.2	Termostato de Nosé-Hoover	53
2.4.3	<i>Ensembles</i>	54
2.5	Propriedades Mecânicas de Nanoestruturas	58
2.5.1	Tensor de Tensões	59
2.5.2	Módulo de Young	61
2.5.2.1	Influência da Temperatura	63
2.5.3	Razão de Poisson	64
2.5.4	Propriedades Térmicas	69

<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> . . . . .	<b>74</b>
<b>3.1</b>	<b>LAMMPS</b> . . . . .	<b>74</b>
<b>3.2</b>	<b>VMD</b> . . . . .	<b>82</b>
<b>3.3</b>	<b>Nanotubos Carbono</b> . . . . .	<b>83</b>
<b>3.4</b>	<b>Vetor Quiral</b> . . . . .	<b>85</b>
<b>3.5</b>	<b>Ângulo Quiral</b> . . . . .	<b>88</b>
<b>3.6</b>	<b>Quiralidade</b> . . . . .	<b>88</b>
<b>3.7</b>	<b>Vetor de Translação</b> . . . . .	<b>90</b>
<b>3.8</b>	<b>Nanotubos de Bifenileno (BPN-NT)</b> . . . . .	<b>96</b>
<b>3.9</b>	<b>Criação dos Modelos de Nanotubos</b> . . . . .	<b>99</b>
3.9.1	<b>Nanotubos de DHQ-Grafeno (DHQ-NT)</b> . . . . .	108
3.9.2	<b>Simulações de dinâmica molecular reativa clássica</b> . . . . .	109
3.9.3	<b>Campos de Força Gerado com <i>Machine Learning</i></b> . . . . .	111
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> . . . . .	<b>115</b>
<b>4.1</b>	<b>Propriedades Mecânicas e Padrões de Fratura de BPN-NT's</b> . . . . .	<b>115</b>
<b>4.2</b>	<b>Estabilidade Térmica</b> . . . . .	<b>120</b>
<b>4.3</b>	<b>DHQ-Grafeno</b> . . . . .	<b>122</b>
4.3.1	<b>Validação de Campo de Força e Propriedades Estruturais do DHQ</b> . . . . .	123
4.3.2	<b>Propriedades Mecânicas</b> . . . . .	125
4.3.3	<b>Análise Térmica</b> . . . . .	134
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>137</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>139</b>
	<b>APÊNDICES</b> . . . . .	<b>158</b>
<b>APÊNDICE A</b>	<b>– ARTIGO PUBLICADO</b> . . . . .	<b>159</b>
<b>APÊNDICE B</b>	<b>– ARTIGO SUBMETIDO</b> . . . . .	<b>161</b>
<b>APÊNDICE C</b>	<b>– <i>SCRIPT</i> - NANOTUBOS</b> . . . . .	<b>164</b>
<b>APÊNDICE D</b>	<b>– <i>SCRIPT</i> - FOLHAS</b> . . . . .	<b>166</b>
<b>APÊNDICE E</b>	<b>– <i>SCRIPT</i> - FOLHAS QUIRAIS</b> . . . . .	<b>168</b>

## CAPÍTULO

## 1

*Introdução*

Em 29 de dezembro de 1959, o grande físico teórico norte-americano **Richard P. Feynman** (Figura 1 [1]) apresentou uma palestra no Instituto de Tecnologia da Califórnia (CalTech) durante a Reunião Anual da *American Physical Society*. Nessa palestra, intitulada “*There’s plenty of room at the bottom*”<sup>1</sup>, Feynman afirmou ser possível compactar todos os 24 volumes da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete [2]. Com esse jocoso exemplo, ele explicou à sua plateia, quase num tom profético, sobre a revolução que estava por vir com a fabricação de materiais em escala atômica e molecular [3].

Somente 15 anos após a famosa palestra de Richard Feynman, o cientista japonês **Norio Taniguchi** (Figura 2 [4]), da universidade de Tóquio, viria a usar pela primeira vez o termo *nanotecnologia* para descrever o processo de “(...) separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou molécula” [5], ou seja, manipulação de materiais na escala de  $10^{-9}$  m. A escolha da palavra nanotecnologia para nomear esse novo conceito é bastante conveniente, uma vez que ela é obtida pela combinação do prefixo grego *νάνος* (*nânos* = anão), com a palavra *τέχνη* (*téchne* = arte, ofício) e com o sufixo *λόγος* (*logos* = conhecimento, razão). Esse conceito foi criado para nomear o conjunto de técnicas que tornam possível a manipulação da matéria em uma escala atômica e molecular, visando a criação de novos materiais com estruturas nanométricas meticulosamente organizadas para apresentarem propriedades físicas específicas.

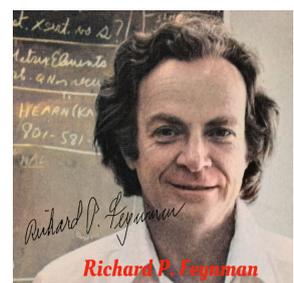


Figura 1 – Feynman

Em seu artigo pioneiro, Taniguchi propôs que seria possível atingir mais precisão

<sup>1</sup> Em português: “Há mais espaços lá embaixo”

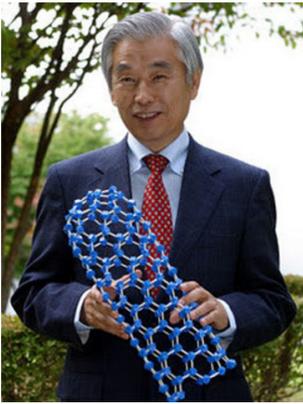


Figura 2 – N. Taniguchi

nos processos de manipulação de materiais em escala nanométrica à medida que a tecnologia avançasse, possibilitando a criação de dispositivos cada vez mais complexos, um conceito que hoje é a base para a nanotecnologia moderna. Vale ressaltar que o foco inicial de Taniguchi era a usinagem de alta precisão, mas a sua visão antecipou em décadas o potencial técnico e científico de manipulação da matéria átomo por átomo, o que motivou o desenvolvimento de novas técnicas e ferramentas revolucionárias como, por exemplo, a litografia por feixes de elétrons (EBL), desenvolvida na década de 1960 e aprimorada nas décadas seguintes [6] e o microscópio de varredura por tunelamento, desenvolvido em 1981 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer [7] no laboratório suíço da IBM em Zurique<sup>2</sup>.

A nanociência e a nanotecnologia se estabelecem no meio científico entre as áreas mais promissoras e revolucionárias das últimas décadas [9]. Grandes centros de pesquisa, indústrias bilionárias e universidades de ponta em todo o mundo têm feito vultuosos investimentos em desenvolvimentos teóricos e aplicados nesse novo horizonte científico, apostando alto na iminente revolução em diversos campos de aplicação, como a eletrônica, a medicina, a ciência de materiais e até mesmo na produção de energia renovável em grande escala [10]. Paralelo a essas grandes inovações, a pesquisa em nanomateriais vêm sendo uma das principais responsáveis pelo rápido avanço tecnológico que tem sido constatado nos últimos anos.

Com essa possibilidade de construir novos materiais com propriedades únicas, a expectativa é de que, num futuro próximo, seja possível projetar dispositivos complexos como transístores, processadores e capacitores numa escala quase invisível aos olhos humanos, abrindo os caminhos para um desenvolvimento tecnológico sem precedentes na história, capaz de redefinir por completo tanto a vida cotidiana quanto a economia global e a exploração espacial [11]. A nanotecnologia aplicada à medicina pode proporcionar, por exemplo, o desenvolvimento de fármacos e tratamentos médicos que possuam eficiência máxima, sem danos colaterais ou riscos desnecessários aos pacientes [12].

Uma das maiores demandas tecnológicas atuais é o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos menores, mais duráveis e energeticamente mais eficientes em relação aos que existem hoje em dia. Assim, para suprir a necessidade de novos materiais que atendam a essas exigências, a nanotecnologia aparece como uma solução inovadora a esse problema, oferecendo a metodologia e as ferramentas técnicas necessárias para explorar a variedade alotrópica do carbono e criar os materiais com as propriedades

<sup>2</sup> Binnig e Rohrer receberam o Prêmio Nobel de Física em 1986 por essa contribuição [8].

adequadas a cada tipo de aplicação almejada.

## 1.1 Alótropos de Carbono

O carbono é o elemento químico não metálico situado na família 4A da tabela periódica. Simbolizado pela letra C, ele possui número atômico 6 e seu isótopo mais comum tem aproximadamente 12 unidades de massa atômica [13, 14]. O carbono é o principal elemento químico constituinte dos compostos orgânicos, fato este que o caracteriza como um ingrediente essencial para a existência da vida como a conhecemos, uma vez que ele é responsável pela complexidade das moléculas orgânicas [15].

Derivado do latim "*carbo*", que significa carvão ou brasa, o carbono é amplamente reconhecido como um dos principais elementos químicos, constituindo a base de toda matéria orgânica na Terra [16]. Suas propriedades únicas têm despertado um crescente interesse da comunidade científica que, ao longo das últimas décadas, vem empreendendo amplos esforços na busca pela exploração da vasta gama de formas alotrópicas deste elemento, vislumbrando nele o potencial para impulsionar uma revolução tecnológica sem precedentes.

No estado fundamental, seus 6 elétrons distribuem-se ao longo dos orbitais *s* e *p*, de acordo como o diagrama de Pauling  $1s^2 2s^2 2p^2$  [17]. Assim, quando um orbital eletrônico *s* se combina com um ou mais orbitais *p*, temos um exemplo claro do fenômeno conhecido como hibridização. A compreensão teórica desse processo veio das contribuições em química quântica feitas por Robert S. Mulliken e J. H. Van Vleck no sentido de obter uma compreensão mais robusta sobre as interações entre orbitais atômicos e moleculares [18, 19]. Por meio dessa teoria, foi possível entender a razão pela qual o carbono tem a capacidade de formar 4 ligações idênticas, apesar de 1 delas ocorrer por meio do orbital *s* e as 3 restantes pelos orbitais *p*, levando ao estado excitado  $1s^2 2s^2 2p^2$  referido anteriormente [20].

Em 1841, o químico conhecido como “o pai da química sueca” [21] **Jöns Jacob Berzelius** (Figura 3 [22]) usou o termo “*alótropo*” para designar as substâncias que, apesar de terem a mesma fórmula química, apresentam propriedades distintas em decorrência dos diferentes arranjos estruturais atômicos que essa substância pode apresentar [23]. O primeiro alótropo do carbono produzido em laboratório foi o fulereno  $C_{60}$  [24], isso ocorreu em 1985 durante a realização de experimentos de vaporização do grafite por laser que tinha o objetivo de analisar a formação de longas cadeias de carbono.



Figura 3 – Berzelius

A variedade alotrópica do carbono é notoriamente rica e diversificada, contando com muitas formas estáveis, apesar das grandes diferenças que podem existir em suas estruturas cristalinas [25, 26]. Essa diversidade decorre da capacidade única do carbono de adotar três diferentes estados eletrônicos híbridos:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  [27]. Graças a essa característica, o carbono pode formar ligações com quase todos os elementos da tabela periódica, resultando em uma vasta gama de moléculas com propriedades físicas e químicas diversas. Essas características explicam o papel central do carbono na química orgânica e em materiais avançados.

No carbono, quando quatro orbitais atômicos (um  $2s$  e três  $2p$ ) se combinam para formar quatro novos orbitais híbridos, nomeamos esse processo de hibridização  $sp^3$ . Cada um desses orbitais híbridos formados é ocupado por apenas um único elétron, o que permite ao carbono estabelecer quatro ligações  $\sigma$  [28]. A disposição espacial formada por essas ligações resulta numa forma tridimensional tetraédrica, onde as ligações formam entre si um ângulo aproximado de  $109,5^\circ$ . Uma molécula bastante conhecida e que é caracterizada por esse tipo de hibridização é o metano ( $CH_4$ ), com o carbono fazendo quatro ligações covalentes simples com átomos de hidrogênio [29].

Quando acontece de um orbital  $2s$  se combinar com dois orbitais  $2p$ , o resultado disso será a formação de três orbitais híbridos  $sp^2$  contendo um elétron cada, possibilitando a formação de três ligações sigma ( $\sigma$ ). Os orbitais hibridizados estão dispostos numa geometria trigonal plana, com ângulos de aproximadamente  $120^\circ$ . O orbital  $p$  que não participa da hibridização, se sobrepõe lateralmente a outro orbital  $p$  de um átomo vizinho, formando uma ligação  $\pi$  [30]. Essa é comum em moléculas onde ocorrem ligações duplas, como a encontrada no eteno ( $C_2H_4$ ) por exemplo, onde o carbono estabelece se combina com outro por meio de uma ligação  $\sigma$  e uma  $\pi$  [31].

A hibridização  $sp$  no carbono é o resultado da combinação de um orbital  $2s$  com um  $2p$ , resultando em dois orbitais híbridos  $sp$  com um único elétron cada. A configuração de ligações desse tipo confere a formação de um ângulo de  $180^\circ$  entre elas [32]. Enquanto isso, os orbitais  $p$  que não participam da hibridização permanecem perpendiculares entre si e em relação ao eixo que intersecta os orbitais híbridos  $sp$ , permitindo a formação de duas ligações  $\pi$  que, por sua vez, compõem a ligação tripla características de moléculas como o etino (acetileno,  $C_2H_2$ ). Em moléculas como essas, os carbonos se ligam por meio de uma ligação  $\sigma$  e duas ligações  $\pi$  [33].

Além dos alótropos tridimensionais mais conhecidos, como o diamante e o grafite [34] (os únicos encontrados na natureza), pesquisadores ao redor do mundo identificaram e sintetizaram outras variedades alotrópicas como essa dimensionalidade como os fulerenos [35, 36] e os *nanoscrolls* [37], por exemplo. No entanto, desde a síntese do grafeno [38] em 2004, as pesquisas dedicadas ao estudo de novos materiais

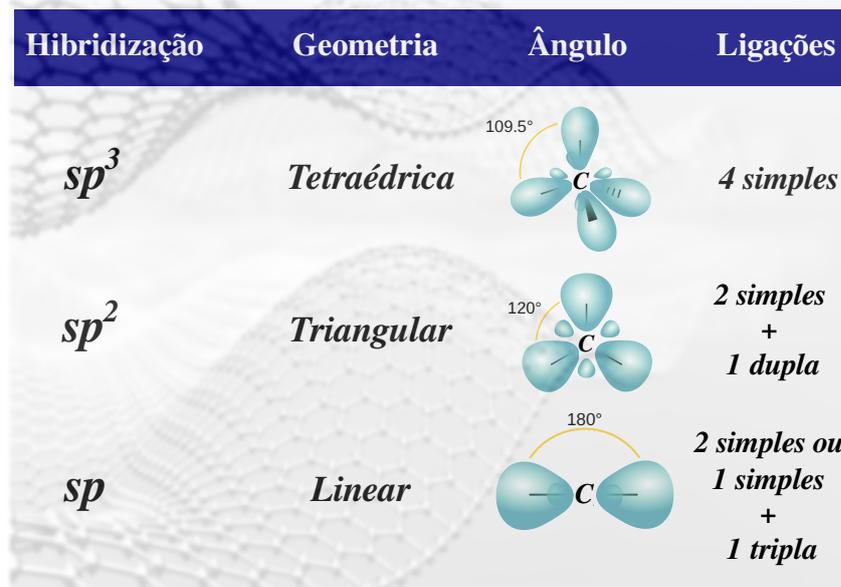


Figura 4 – Hibridizações do carbono.

bidimensionais com características notáveis tem ganhado cada vez mais adeptos na comunidade científica. Dentre os nanomateriais 2D derivados do grafeno, podemos citar o grafino [39], o grafeno amorfo [40], o grafeno poroso [41], o grafano [42], o popgrafeno [43], o phagrafeno [44], o pentagrafeno [45] e muitos outros [42, 46, 47, 48]. Há também várias linhas de pesquisa focadas no estudo de materiais unidimensionais, dentre os quais se destacam os nanotubos de carbono [49, 50, 51, 52].

Por conta de suas propriedades eletrônicas e mecânicas, esses materiais ganharam destaque em inúmeras pesquisas realizadas nos últimos anos visando as mais diversas aplicações tecnológicas.

## 1.2 Nanomateriais Baseados em Carbono

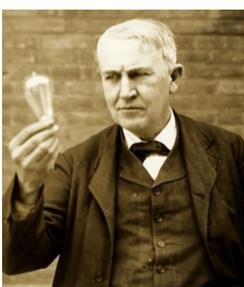


Figura 5 – T. Edison

A utilização de materiais baseados em carbono para aplicações tecnológicas não é algo tão recente como geralmente se imagina. Essa ideia remonta ao século XIX, quando **Thomas A. Edison** (Figura 5 [53]) produziu, pela primeira vez as chamadas  *fibras de carbono* para serem usadas em filamentos de lâmpadas incandescentes [50, 54]. No entanto, o carbono apresentava muitas limitações inconvenientes a esse tipo de aplicação, uma vez que reduzia drasticamente a vida útil da lâmpada devido à sua rápida oxidação, principalmente quando aquecido em ambiente sem vácuo adequado [55]. Por conta dessas características desfavoráveis, as fibras de carbono ficaram em segundo plano (pelo menos até meados do século XX) e o tungstênio surgiu

nesse cenário como uma alternativa bastante promissora. Com um ponto de fusão extremamente elevado de 3.422°C, os filamentos de tungstênio tornaram possível o aumento da eficiência e vida útil das lâmpadas incandescentes, pois podem manter sua integridade estrutural mesmo ao serem submetidos a temperaturas muito altas, emitindo luz branca e mais brilhante [56, 57].

Contudo, o interesse na utilização do carbono na confecção de novos materiais foi reacceso em meados do século XX, quando a corrida espacial e a indústria da aviação careciam de materiais inovadores mais leves e resistentes [58].

O desenvolvimento de novos materiais é um processo de grande complexidade teórica e experimental, capaz de impor desafios que colocam à prova os métodos e conhecimentos considerados canônicos pela comunidade científica. No que tange à parte teórica desse empreendimento, atualmente a literatura científica conta com uma grande quantidade de metodologias que descrevem os movimentos atômicos e moleculares com bastante eficiência, tornando possível a análise detalhada das propriedades físico-químicas do material em estudo antes mesmo de recorrer à sua fabricação em laboratório.

Dentre os alótropos do carbono, o grafeno foi o material que despertou o maior interesse dos cientistas, pois este material 2D formado por uma única folha de átomos de carbono dispostos num padrão hexagonal e com a espessura de um átomo apenas [59], possui uma excelente condutividade térmica e elétrica além de ser aproximadamente 200 vezes mais resistente que o aço [60].

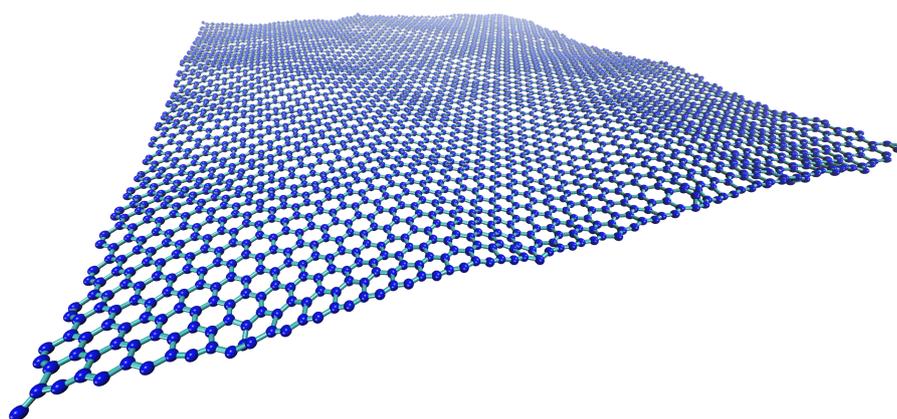


Figura 6 – Representação de uma folha de Grafeno.

Embora sua existência tenha sido teorizada por P. R. Wallace em 1947, seu isolamento experimental só ocorreu em 2004 [61], quando os físicos **Andre Geim** e **Konstantin Novoselov** (Figura 7 [62]) usaram uma espécie de fita adesiva para retirar camadas de grafeno do grafite, um processo que recebeu o nome de clivagem mecânica. Por essa inusitada façanha, Geim e Novoselov foram laureados com o Prêmio Nobel de Física em 2010 [63]. Desde o seu surgimento a apenas duas décadas atrás, essa

estrutura plana construída com ligações  $sp^2$  (Figura 6), abriu diversas novas fronteiras de pesquisas em nanotecnologia, impulsionando a descoberta de novos alótropos 2D e propriedades físicas de nanoestruturas que até então permaneciam insondáveis.

Estimativas realizadas apontam a existência de centenas de materiais bidimensionais estáveis [64] [65] que, embora inspirados na estrutura do grafeno, vão além dele e de seus alótropos já citados anteriormente. Só para citar alguns exemplos de tais estruturas, temos as folhas de nitreto de boro [66], o siliceno [67], o borofeno [68], dentre muitos outros. No entanto, os objetos de estudo deste trabalho são dois alótropos compostos integralmente por carbono e tem despertado grande interesse devido às propriedades únicas que apresentam: o Bifenileno [69] e o DHQ-Grafeno [70]. A seguir, apresenta-se uma rápida revisão sobre os aspectos gerais destes materiais e sobre os progressos já realizados até então na caracterização estrutural, mecânica e eletrônicas de ambos, sem deixar de mencionar as lacunas ainda existentes na pesquisa destes materiais.

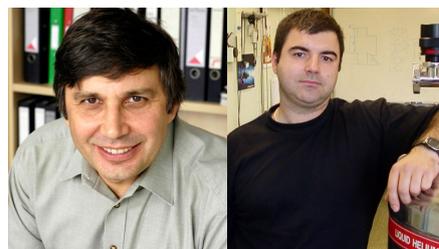


Figura 7 – A. Geim & K. Novoselov

## 1.3 Estado da Arte

### Rede de Bifenileno

Em 2021 Fan *et al.* detalharam em uma publicação a rota sintética de um novo alótropo de carbono não benzênico bidimensional tão fino quanto o grafeno chamado de BPN (Figura 8), caracterizado pela sua composição de anéis com 4, 6 e 8 átomos de carbono  $sp^2$  derivados de uma rede regular [69, 59]. Antes mesmo de ter sido sintetizado, já havia uma considerável quantidade de publicações trazendo previsões teóricas a respeito de suas propriedades eletrônicas e estruturais. Por exemplo, Ferguson *et al* [71] publicaram um estudo sobre o uso do BPN em baterias a base de lítio e Hosseini [72] publicou seus resultados, baseados em cálculos de DFT, sobre o efeito resultante da dopagem com alumínio na estrutura eletrônica e nas propriedades de detecção de gás de nanofolhas de BPN.

No momento, a equipe que iniciou esse estudo se dedica a produzir mais resultados a respeito do bifenileno, a fim de expandir o seu potencial de aplicações e se mostram confiantes de que “este novo método de síntese levará à descoberta de outras novas redes de carbono” [73].

Após a síntese desse material, houve uma considerável intensificação de pu-

blicações envolvendo o estudo de suas propriedades físicas e químicas, inclusive de suas combinações com os mais diversos tipos de materiais. Dentre estas publicações, podemos encontrar estudos sobre o uso de nanomateriais 2D utilizando métodos da química quântica para investigar a adsorção de poluentes orgânicos aromáticos contendo grafeno dopado com bifenileno [74]. Outro exemplo, é um estudo (usando também cálculos de DFT) focado em investigar a aplicação do BPN-NT como um sensor de gás  $CO_2$  [75]. Dessa forma, no presente trabalho realizamos simulações de dinâmica molecular usando um potencial reativo, com o intuito de investigar tanto a dinâmica de fratura quanto a estabilidade térmica e mecânica de um dado conjunto de BPN-NTs de quiralidades e diâmetros distintos. Apesar da profusão de estudos

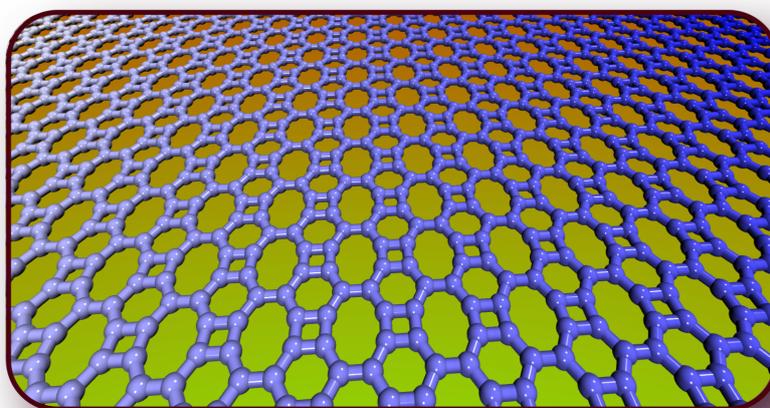


Figura 8 – Representação de uma folha de BPN.

baseados em métodos da mecânica quântica (como o DFT, por exemplo), ainda há uma lacuna na literatura no que diz respeito a estudos detalhados sobre as propriedades termo-mecânicas e dos padrões de fratura de nanotubos de BPN utilizando métodos da CMD.

## DHQ-Grafeno

Entre a ampla gama de materiais propostos nos últimos anos, dois estudos independentes de Wang *et al.* [70] e Paz *et al.* [76] introduziram uma nova monocamada consistindo de moléculas de naftaleno desidrogenadas ligadas lateralmente. Wang e colegas nomearam esse sistema como DHQ, fazendo uma alusão direta à forma geométrica dos anéis atômicos presentes na estrutura, uma vez que estes são deca-gonais (D), hexagonais (H) e quadrados (Q) [70]. Em seu estudo, Paz *et al.* também investigou duas fases potenciais de sistemas 2D de moléculas baseadas em naftaleno. Uma é uma configuração combinada de moléculas alinhadas verticalmente com incli-

nação de  $30^\circ$ , formando monocamadas com anéis de carbono de 4, 6 e 9 membros, denominados naftilenos- $\beta$ . A outra configuração considerou moléculas de naftaleno alinhadas horizontalmente, idênticas à configuração proposta por Wang, resultando em uma estrutura com anéis de 4, 6 e 10 membros, denominadas naftilenos- $\alpha$  [76]. Ambos os estudos empregaram a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para analisar as propriedades físico-químicas desses sistemas.

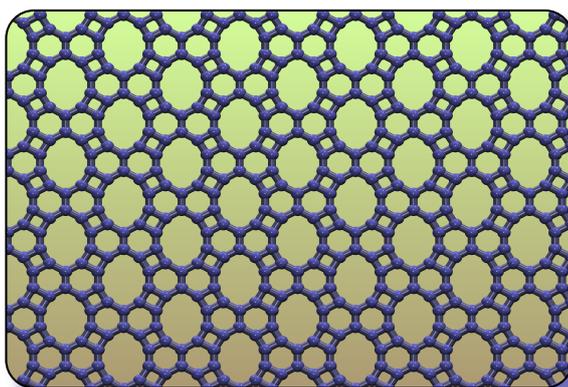


Figura 9 – Representação de uma folha de DHQ-Grafeno.

Paz *et al.* explorou também as configurações quasi-1D (nanofitas de larguras variadas), focando nas propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais. Eles demonstraram que a monocamada de DHQ é metálica, semelhante ao grafeno, com nanofitas de bordas em zigue-zague apresentando comportamento metálico, enquanto configurações mais estreitas com bordas *armchair* exibiram características semicondutoras. Eles também forneceram *insights* detalhados sobre a estabilidade energética do DHQ [76]. Enquanto isso, o estudo de Wang confirmou a estabilidade do DHQ, mostrando o espectro de dispersão de fônons sem frequências imaginárias. Além disso, ele também realizou simulações de dinâmica molecular *ab initio* para investigar a estabilidade térmica e as constantes elásticas que satisfazem o critério de estabilidade mecânica de Born-Huang, apontando a presença de uma rigidez no plano de aproximadamente 260 N/m. Os autores também exploraram propriedades de adsorção de oxigênio, levando-os a descobrir energias de adsorção de até  $-0,3$  eV, e propuseram uma variante semicondutora baseada em camadas de DHQ empilhadas verticalmente com distorções interplanares [70]. Juntos, esses trabalhos introduziram na literatura um sistema microporoso promissor, apresentando propriedades metálicas e vários ajustes topológicos que o tornam semicondutor.

Desde a proposição do DHQ, estudos posteriores ampliaram a compreensão desta monocamada. Lima e colaboradores caracterizaram uma topologia semelhante baseada em nitreto de boro, avaliando suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas [77]. Santos *et al.* examinaram propriedades eletrônicas polarizadas por spin de nanoestruturas baseadas em DHQ, mostrando por meio de simulações DFT

que monocamadas de DHQ e nanotubos derivados podem adquirir configurações semicondutoras polarizadas por spin, transitando de um estado metálico não polarizado. Além disso, os nanotubos podem exibir transições de semicondutor para metal quando submetidos a campos elétricos transversais, demonstrando o potencial para aplicações nanoeletrônicas devido às suas respostas ajustáveis a estímulos externos [78]. Apesar de estudos detalhados sobre as topologias 2D e quase-1D do DHQ, principalmente em relação às suas propriedades eletrônicas, não há pesquisas relatadas sobre as propriedades mecânicas deste material em topologias de nanotubos, nem estudos em larga escala abordando padrões de fratura. Da mesma forma, a resposta térmica do DHQ permanece inexplorada na literatura.

## *Modelo Teórico*

### 2.1 Campos de Força

Na física newtoniana, os átomos e moléculas são tratados como partículas pontuais massivas que se mantêm unidas por forças harmônicas ou elásticas [79]. Assim, no contexto da modelagem molecular clássica, aquilo que chamamos de “campo de força” ou “potencial” se refere ao conjunto de parâmetros das funções matemáticas utilizadas para descrever a energia potencial de um sistema composto por tais partículas.

A determinação desses parâmetros pode ser feita por meio de resultados experimentais e também por primeiros princípios, utilizando modelos matemáticos da mecânica quântica. Basicamente, podemos representar um campo de força empírico somando os vários termos de energias potenciais, tanto os termos ligados (comprimento e ângulos de ligação), quanto os não ligados (van der Waals e Coulumb) [80].

Hoje em dia, contamos com uma grande quantidade de potenciais que são utilizados na análise das propriedades físico-químicas de sistemas moleculares, a escolha do potencial a ser utilizado no estudo de um sistema depende das características estruturais do mesmo e também dos objetivos a serem alcançados na investigação. Dentre essas variedades distintas, é possível encontrar os campos de força de átomo total e átomo unido. O primeiro tipo se refere aos campos que fornecem parâmetros para cada tipo de átomo em um sistema (incluindo hidrogênio), enquanto que a segunda variedade trata os átomos de hidrogênio e carbono em grupos de metileno como um único centro de interação [81].

Dentre os tipos de campo de força mais utilizados atualmente nas simulações

MD implementadas no Simulador Atômico/Molecular Massivamente Parelo em Grande Escala (*Large-scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulator*) (LAMMPS), os mais comuns são os reativos tais como o Potencial Empírico Adaptativo de Ordem de Ligação Reativa (*Adaptative Intermolecular Reactive Empirical Bond-order*) (AIREBO), Potencial de Tersoff (TersoFF) e Campo de Força Reativo (*Reactive Force Field*) (ReaxFF), e os não reativos como o "Construção de Modelos Assistida com Refinamento de Energia" (*Assisted Model Building with Energy Refinement*) (AMBER), Potencial de Muitos Corpos com Carga Otimizada (*Charge-Optimized Many-Body Potential*) (COMB) e "Química em Harvard: Mecânica Molecular" (*Chemistry at HARvard Molecular Mechanics*) (CHARMM).

### 2.1.1 ReaxFF

Uma das principais características dos campos de forças reativos é a presença de um conjunto de parâmetros em suas formulações destinada ao cálculo de reações químicas. Em decorrência dessa propriedade, esses campos de forças ganharam grande relevância assim que surgiram e, atualmente, são amplamente utilizados em algoritmos de vários tipos de simulações visando uma avaliação rápida das forças e certas propriedades dinâmicas de sistemas moleculares grandes e complexos.

O princípio básico do ReaxFF é o Potencial de Energia de Ligação e Ordem de Ligação (*Bond-Energy Bond-Order Potential*) (BEBO). Assim, de forma análoga aos campos de força empíricos não reativos, a energia total de um sistema calculada com o emprego da metodologia ReaxFF consiste de uma contribuição das energias parciais, representados pelos termos de ligação  $E_{bond}$ , excesso de ligação  $E_{over}$ , falta de ligação  $E_{under}$ , ângulo de valência  $E_{val}$ , penalização  $E_{pen}$ , torsão  $E_{tors}$ , sistemas conjugados  $E_{conj}$ , interação de van der Waals não ligadas  $E_{vdW}$  e interações de Coulomb  $E_{Coul}$  [82]. Ou seja:

$$E_{sistema} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdW} + E_{Coul} \quad (2.1)$$

O potencial é dividido em contribuições dependentes e independentes da ordem de ligação que, por sua vez, é calculada diretamente a partir da distância interatômica usando a fórmula empírica:

$$\begin{aligned} BO_{ij} &= BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} \\ &= \exp \left[ p_{bo1} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] + \exp \left[ p_{bo3} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] + \exp \left[ p_{bo5} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right] \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde  $BO$  é a ordem de ligação entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $r_{ij}$  é a distância interatômica, os termos  $r_0$  são comprimentos da ligação de equilíbrio e os termos  $p_{bo}$  representa os parâmetros empíricos [83].

Nos casos em que ocorrem mais ligações do que é permitido pela regra do octeto (sobre-coordenação) a ordem da ligação  $BO_{ij}$  pode ser calculada através da função  $f_1$ :

$$f_1(\Delta_i, \Delta_j) = \frac{1}{2} \left( \frac{Val_i + f_2(\Delta_i, \Delta_j)}{Val_i + f_2(\Delta_i, \Delta_j) + f_3(\Delta_i, \Delta_j)} + \frac{Val_j + f_2(\Delta_i, \Delta_j)}{Val_j + f_2(\Delta_i, \Delta_j) + f_3(\Delta_i, \Delta_j)} \right) \quad (2.3)$$

A função (2.2) é contínua até mesmo nas transições entre as ligações  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $\pi\pi$ . Essa característica garante a existência de uma superfície de energia potencial diferenciável em todos os pontos do domínio da função, fator este imprescindível para o cálculo das forças interatômicas.

Embora a equação (2.2) não esteja corrigida para a ordem de ligação, é possível calcular o grau de desvio ocasionado por esses termos de super-coordenação ( $\Delta_i$ ) subtraindo a soma das ordens de ligação não corrigidas em torno de um átomo central do número de seus elétrons de valência ( $Val_i$ ), ou seja:

$$\Delta_i = \sum_{j=1}^{nbond} BO_{ij} - Val_i \quad (2.4)$$

A energia para o termo de ordem de ligação ( $E_{bond}$ ) pode ser obtida em termos dessas ordens de ligação corrigidas através da equação:

$$E_{bond} = -D_e \cdot BO_{ij} \cdot \exp \left[ p_{be,1} \left( 1 - BO_{ij}^{p_{be,1}} \right) \right] \quad (2.5)$$

É possível que algum grau de super-coordenação ( $\Delta_i > 0$ ) ou sub-coordenação ( $\Delta_i < 0$ ) ainda permaneça na molécula mesmo após a correção das ordens de ligações iniciais dadas pelo  $BO_{ij}$ . Assim, é possível resolver esse problema adicionando os termos de penalidade energética  $E_{over}$  e  $E_{under}$  ao sistema para os casos de super-coordenação e sub-coordenação, respectivamente, de acordo com as equações [82]:

$$E_{over} = p_{over} \cdot \Delta_i \left( \frac{1}{1 + \exp(\lambda_1 \cdot \Delta_i)} \right) \quad (2.6)$$

$$E_{under} = -p_{under} \cdot \left( \frac{1 - \exp(\lambda_2 \cdot \Delta_i)}{1 + \exp(\lambda_3 \cdot \Delta_i)} \right) \cdot f_6(BO_{ij,\pi}; \Delta_j) \quad (2.7)$$

É importante ressaltar que a equação (2.7) se aplica para a contribuição de energia entre elétrons de ressonância  $\pi$  de átomos sub-coordenados ligados. O termo  $f_6(BO_{ij,\pi}; \Delta_j)$  que aparece na equação (2.7) depende da ordem de ligação.

O quarto termo da equação (2.1) diz respeito aos termos angulares de valência ( $E_{val}$ ), uma contribuição energética ao sistema que precisa tender a zero à medida que as ordens de ligações no ângulo de valência diminuem, ou seja:

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \left\{ p_{val1} - p_{val1} \exp \left[ -p_{val2} (\theta(BO) - \theta_{ijk})^2 \right] \right\} \quad (2.8)$$

onde  $\theta_{ijk}$  é o ângulo formado entre os átomos  $i$ ,  $j$  e  $k$  em relação a um ângulo de equilíbrio  $\theta_0$ . Os fatores  $f_7$  e  $f_8$  fazem os termos angulares da equação convergirem a zero de forma suave, fenômeno este que se deve à quebra de ligações (onde prevalece a ação dos termos  $f_7$ ) e aos efeitos da sub- e super-coordenação no átomo central  $j$ , onde predomina a ação do fator  $f_8(\Delta_j)$  [84].

O termo seguinte da equação (2.1) é o  $E_{pen}$  que, como foi brevemente descrito anteriormente, é um fator de penalidade energética de sistemas com um par de ligações duplas que compartilham um átomo, formando assim um ângulo de valência a fim de preservar a estabilidade do sistema.

$$E_{pen} = \lambda_4 \cdot f_9(\Delta_j) \cdot \exp \left[ \lambda_5 \cdot (BO_{ij} - 2)^2 \right] \cdot \exp \left[ \lambda_5 \cdot (BO_{jk} - 2)^2 \right] \quad (2.9)$$

o termo  $f_9$  é responsável pelos efeitos da ordem de ligação no centro do átomo  $j$  [85].

O sexto termo de (2.1) é a contribuição energética ao sistema relacionada com o ângulo de torção  $E_{tors}$ , e é calculado por

$$E_{tors} = f_{10}(BO_{ij}; BO_{jk}; BO_{kl}) \cdot \text{sen} \theta_{ijk} \cdot \text{sen} \theta_{jkl} \quad (2.10)$$

Essa equação descreve a diminuição suave da energia de torção à medida que as ligações vão sendo quebradas, situação esta que ocorre quando os ângulos de valência  $\theta_{ijk}$  e  $\theta_{jkl}$  se aproximam de  $\pi$ . O termo  $f_{10}$  é uma função da ordem de ligação que garante a anulação da energia  $E_{tors}$  quando não houver mais ligações no sistema.

O sétimo termo de (2.1),  $E_{conj}$ , contempla os efeitos de conjugação à energia molecular e pode ser calculado através da equação:

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij}; BO_{jk}; BO_{kl}) \cdot p_{cot1} \cdot \left[ 1 + (\cos^2(\omega_{ijkl}) - 1) \cdot \text{sen}(\theta_{ijk}) \cdot \text{sen}(\theta_{jkl}) \right] \quad (2.11)$$

A contribuição desse termo se torna máxima quando  $BO = 1,5$ . Esta situação se verifica de forma mais recorrente em moléculas aromáticas, como o Benzeno, por exemplo [82].

Os últimos dois termos que aparecem na equação (2.1) são contribuições à energia do sistema por meio de interações não ligadas, ou seja, as interações de van der Waals (2.12) e de Coulomb (2.13), cujas equações para o cálculo de suas respectivas energias são dadas por:

$$E_{vdW} = D_{ij} \left\{ \exp \left[ \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] - 2 \exp \left[ \frac{1}{2} \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}} \right) \right] \right\} \quad (2.12)$$

onde

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[ r_{ij}^{p_{vdw1}} + \left( \frac{1}{\gamma_{ij}} \right)^{p_{vdw1}} \right]^{\frac{1}{p_{vdw1}}}$$

$$E_{Coul} = C \cdot \frac{q_i q_j}{\left[ f_{ij}^3 + \left( \frac{1}{\gamma_{ij}} \right)^3 \right]^{\frac{1}{3}}} \quad (2.13)$$

### 2.1.2 TERSOFF

Há uma série de fenômenos cuja investigação demanda uma abordagem interdisciplinar envolvendo a física, a química e a ciência dos materiais como, por exemplo, o estudo das propriedades termo-mecânicas dos materiais, da interação e difusão de fônons, deformações elásticas, etc [86]. Muitas vezes, para se obter uma compreensão mais satisfatória de tais fenômenos, exige-se o conhecimento da energia total de um sistema de átomos em relação às suas coordenadas atômicas [87]. Dessa forma, é possível construir um potencial interatômico empírico  $E_r$ , que fornece a energia total de um conjunto de partículas em função de suas coordenadas  $r$ . Se  $E_r$  for capaz fornecer uma descrição precisa do sistema físico real a ser estudado, então será possível realizar cálculos realistas para sistemas maiores ou de amostras estatísticas desses sistemas [88]. No entanto, é importante ressaltar que essa abordagem leva a uma perda significativa de soluções precisas, como as que se obtém por meio de cálculos *ab-initio* [89].

### Forma do Potencial

Devido à relação importante entre a ordem de ligação e a geometria local do sistema, parece interessante incluir no potencial uma ordem de ligação que dependa do ambiente da seguinte forma [90]:

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

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (2.14)$$

Onde  $E$  é a energia total do sistema, composta convenientemente como uma soma de energias locais  $E_i$  que dependem da energia de ligação  $V_{ij}$ . Os índices  $i$  e  $j$  percorrem os átomos do sistema, e  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ .

A equação (2.14) reflete uma intuição física e química, não sendo derivada de uma formulação matemática mais abrangente, o que justifica seu aspecto simplificado. Além de tornar o custo computacional mais viável, a forma simples da expressão (2.14)

O termo  $f_R$  representa um potencial de par repulsivo, que inclui a energia de *overlap* das funções de onda atômicas que se sobrepõem. Já  $f_A$  corresponde a um potencial de par atrativo associado à ligação. O termo extra  $f_C$  é uma função de corte suave, que tem por objetivo limitar a faixa do potencial, possibilitando uma considerável redução do custo computacional.

### 2.1.3 AIREBO

O AIREBO é considerado como um potencial de segunda geração, pois deriva diretamente do potencial Empírico Reativo de Ordem de Ligação (*Reactive Empirical Bond Order*) (REBO). Dessa forma, a fim de melhor compreender suas características, faz-se mister uma breve digressão teórica sobre o REBO.

Desenvolvido por Donald Brenner em 1990, o potencial REBO surgiu como uma proposta de modelagem empírica da energia potencial para descrever as formações, dissociações e recombinações de ligações químicas intramoleculares em uma variedade de pequenas moléculas de hidrocarbonetos, bem como de redes de grafite e diamante [91]. A função potencial proposta por Brenner é inspirada no formalismo de ligação covalente do potencial interatômico TersoFF [90], porém, além de incluir efeitos não locais, o modelo conta com alguns termos adicionais implementados na função com o intuito de corrigir os efeitos das sobre-ligações inerentes aos conjuntos atômicos com valências livres e ligados entre si. O potencial REBO é muito bem sucedido em descrever as energias de atomização para uma ampla gama de hidrocarbonetos, pois prevê resultados que se equiparam bem aos valores experimentais [92, 93].

No entanto, o potencial REBO mostra suas limitações ao ser usado para estudar certos tipos de sistemas e hidrocarbonetos, pois a falta de termos não ligantes em seu potencial, como o termo de LJ por exemplo, o torna inadequado para modelar sistemas de hidrocarbonetos relevantes como líquidos, filmes finos, grafite e fulerenos, sistemas estes que se caracterizam pela presença de interações intermoleculares que não podem ser desprezadas [80].

Assim, para suprir as referidas limitações do potencial REBO, a ideia básica

foi adaptar o modelo existente para que o mesmo pudesse descrever as ligações intermoleculares e ângulos diedrais permitindo, dessa forma, obter uma descrição das interações resultantes de ligações covalentes [93]. O novo potencial assim obtido é chamado de AIREBO e consiste na soma dos pares de interações, incluindo as de ligações covalentes de curto alcance ( $E_{REBO}$ ), os termos de LJ ( $E_{LJ}$ ) e os termos de torção ( $E_{TORS}$ ), ou seja:

$$E_{AIREBO} = E_{REBO} + E_{LJ} + E_{TORS} \quad (2.15)$$

A fim de compreender melhor a estrutura do potencial AIREBO  $E_{AIREBO}$  expresso por meio da equação (2.15), apresentarei a seguir uma breve explanação sobre cada um de seus termos constituintes, ou seja, os fatores  $E_{REBO}$ ,  $E_{LJ}$  e  $E_{TORS}$ .

#### ◇ **E<sub>REBO</sub>** :

O potencial  $E_{REBO}$  é baseado no modelo de Tersoff e sua formulação matemática é dada por:

$$E_{REBO} = V_{ij}^R(r_{ij}) + b_{ij} V_{ij}^A(r_{ij}) \quad (2.16)$$

com  $V^R$  e  $V^A$  representando, respectivamente, os potenciais repulsivos e atrativos combinados por meio de uma soma de pares  $i, j$  dependentes apenas da distância interatômica  $r_{ij}$ . Vale ressaltar que o termo atrativo  $V^A$  sofre um ajuste pelo termo de ordem de ligação  $b_{ij}$ .

Propriedades químicas como números de coordenação, ângulos de ligação e efeitos de conjugação contribuem para a força de uma interação de ligação específica no potencial REBO e são considerados no termo  $b_{ij}$ . Vale ainda enfatizar que o modelo REBO não inclui nenhuma abordagem explícita da mecânica quântica, tendo todas as descrições de estados de conjugação ou hibridização extraídas das propriedades geométricas do sistema, com os graus de liberdade eletrônicos tratados empiricamente durante a simulação. Assim, mesmo não lançando mão das ferramentas teóricas quânticas, a metodologia do potencial REBO é capaz de obter resultados bastante precisos das propriedades químicas supracitadas. Então, se considerarmos a título de exemplo o termo  $b_{ij}$  numa ligação carbono-carbono, podemos verificar que, na modelagem teórica do potencial REBO, o termo  $b_{ij}$  entre carbonos que formam quatro ligações simples ( $sp^3$ ) é menor que o  $b_{ij}$  entre carbonos que formam duas ligações simples e uma dupla ( $sp^2$ ). Previsão esta bem razoável à luz do que sabemos a respeito das ligações químicas, uma vez que de fato esperamos uma resistência maior nas ligações duplas [93].

O termo repulsivo  $V_{ij}^R(r_{ij})$  expresso na equação (2.16) é descrito por

$$V_{ij}^R(r_{ij}) = w_{ij}(r_{ij}) \left( 1 + \frac{Q_{ij}}{r_{ij}} \right) A_{ij} e^{-\alpha_{ij} r_{ij}} \quad (2.17)$$

onde os termos  $Q_{ij}$ ,  $A_{ij}$  e  $\alpha_{ij}$  são parâmetros determinados cujos valores dependem dos átomos  $i$  e  $j$  relacionados. Já o fator  $w_{ij}(r_{ij})$  é um termo de peso da ligação entre os átomos  $i$  e  $j$  que pode assumir qualquer valor entre 0 e 1 para representar a transição suave das interações ligadas para as não-ligadas durante o processo de dissociação molecular. Dessa forma, quando os átomos  $i$  e  $j$  não estão ligados temos  $w_{ij}(r_{ij}) = 0$ , quando estão ligados  $w_{ij}(r_{ij}) = 1$  e se estão parcialmente dissociados teremos  $0 < w_{ij}(r_{ij}) < 1$ . Matematicamente,  $w_{ij}(r_{ij})$  é expresso da forma

$$w_{ij}(r_{ij}) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t)\frac{1}{2}[1 + \cos(\pi t)] \quad (2.18)$$

Assim, com base na estrutura da equação (2.18), podemos interpretar  $w_{ij}(r_{ij})$  como uma função de comutação baseada na distância entre os átomos  $i$  e  $j$  ( $r_{ij}$ ) e que varia de forma contínua de um estado não ligado ( $w_{ij}(r_{ij}) = 0$ ) até uma região de ligação covalente ( $w_{ij}(r_{ij}) = 1$ ), de tal forma que a região da comutação para cada tipo de ligação é dada por uma função de escala [80] ( $t_c(r_{ij})$ ) dada por

$$t_c(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{min}}{r_{ij}^{max} - r_{ij}^{min}} \quad (2.19)$$

onde  $r_{ij}$  é a distância interatômica entre os átomos  $i$ ,  $j$  e os termos  $r_{ij}^{min}$  e  $r_{ij}^{max}$  representam parâmetros que podem ser ajustados dentro de um intervalo  $[0, 1]$  na região  $[r_{ij}^{min}, r_{ij}^{max}]$ .

O termo atrativo  $V_{ij}^A(r_{ij})$  presente na equação (2.16) é expresso da forma

$$V_{ij}^A(r_{ij}) = -w_{ij}(r_{ij}) \sum_{n=1}^3 B_{ij}^{(n)} e^{-\beta_{ij}^{(n)} r_{ij}} \quad (2.20)$$

Na equação (2.16) vemos um termo multiplicativo  $b_{ij}$  cujo valor influencia diretamente a contribuição do termo atrativo no potencial  $E_{ij}^{REBO}$ . Este fator  $b_{ij}$  representa a ordem de ligação entre os átomos  $i$  e  $j$  do sistema, de tal forma que, quanto maior for o seu valor, maior será a força de ligação entre os átomos  $i$  e  $j$ . Assim, podemos interpretar que a inserção de  $b_{ij}$  na equação (2.16) funciona como uma maneira de fazer alterações locais na força de uma ligação interatômica em decorrência de possíveis mudanças das condições ambientais em que o sistema molecular está sendo simulado. A expressão matemática para o termo  $b_{ij}$  é dada por

$$b_{ij} = \frac{1}{2} \left( p_{ij}^{\sigma\pi} + p_{ji}^{\sigma\pi} \right) + \pi_{ij}^{rc} + \pi_{ij}^{dh} \quad (2.21)$$

onde temos o termo  $\pi_{ij}^{rc}$  leva em conta o caráter local das ligações e a influência de efeitos eletrônicos mais amplos, como a conjugação e radical. O termo  $\pi_{ij}^{dh}$

para descrever a penalidade pela rotação em torno de múltiplas ligações. Os fatores  $p_{ij}^{\sigma\pi}$  e  $p_{ji}^{\sigma\pi}$  entre parênteses são diferentes entre si (apesar da semelhança na notação) e correspondem às interações covalentes de tal forma que

$$p_{ij}^{\sigma\pi} = \left[ 1 + \sum_{k \neq i, j} w_{ik}(r_{ik}) g_i e^{\lambda_{jik}} \cos(\theta_{jik}) + P_{ij} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

No que diz respeito a equação (2.22), já vimos anteriormente que o termo  $w(r)$  é uma função de comutação como aparece na equação (2.18). Já o termo  $g_i$  é um fator de penalidade entre as ligações que estão muito próximas umas das outras e depende do ângulo formado entre os vetores  $r_{ji}$  e  $r_{ki}$ . Temos também os pequenos fatores de correção  $e^{\lambda_{jik}}$  e  $P_{ij}$ , onde o primeiro tem a função de melhorar a energia potencial de superfície para os átomos de hidrogênio presentes nos hidrocarbonetos, ao passo que o segundo atua para corrigir a energia de ligação de pequenos hidrocarbonetos.

#### ◇ **E<sub>LJ</sub>** :

A modelagem das interações de dispersão e repulsão intermolecular do modelo AIREBO são feitas com o uso de um potencial LJ dado por

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.23)$$

onde os fatores  $\epsilon$  e  $\sigma$  são grandezas adimensionais, que correspondem, respectivamente, à profundidade do poço potencial à quantidade correspondente ao diâmetro da partícula. O termo  $r_{ij}$  define a distância interatômica entre os átomos  $i$  e  $j$  do sistema.

A inserção de interações intermoleculares em um potencial reativo é problemática sob alguns aspectos como, por exemplo, a dificuldade que os átomos não ligados passam a possuir para se aproximarem o suficiente entre si até o ponto de estabelecerem uma interação através do potencial REBO. Essa dificuldade surge por conta da íngreme barreira potencial repulsiva formada pelo termo LJ (quando  $r_{ij} \leq \sigma_{ij}$ ). Isso não quer dizer que a repulsividade seja um problema a ser resolvido no modelo, o problema na verdade é garantir que em certas circunstâncias as interações repulsivas sejam apenas diminuídas para manter a principal característica do potencial REBO; a reatividade.

Dessa forma, para não descaracterizar o potencial REBO anulando a possibilidade de ocorrerem reações químicas durante a simulação, é importante levar em consideração as características químicas do sistema em estudo na hora de “ligar” ou “desligar” a interação LJ.

### ◇ $E_{TORS}$

O potencial REBO foi formulado para descrever interações em sólidos de rede, como diamantes e pequenas moléculas, por exemplo. No entanto, já discutimos anteriormente que ele não é um potencial adequado para simular hidrocarbonetos saturados maiores que o metano, uma vez que a simulação de materiais assim deve levar em conta as torções sobre ligações simples. Dessa forma, visando suprir essa limitação do REBO, o terceiro componente do potencial AIREBO é justamente a energia de torção dos ângulos diedrais.

Usualmente, o potencial de torção é descrito por uma série de potências envolvendo o cosseno do ângulo diedral  $\omega$  [94] da forma

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 V_k \left[ 1 - (-1)^k \cos(k\omega) \right] \quad (2.24)$$

onde a escolha dos coeficientes  $V_k$  dependerá das energias relativas à rotação e às barreiras energéticas naturais que cada molécula possui ao rotacionar [95].

No entanto, vale ressaltar que essas energias e barreiras mudam durante as reações químicas que a molécula sofre quando submetida a um potencial reativo. Sendo assim, é preferível que a simetria do potencial de torção surja naturalmente do ambiente de coordenação local, em vez de ser incorporado forçosamente ao conjunto de parâmetros [93]. Isso pode ser feito por meio do uso de uma função potencial de torção  $V^{tors}(\omega)$  que possua um ponto de mínimo local no domínio  $[0, 2\pi]$ :

$$V^{tors}(\omega) = \epsilon \left[ \frac{256}{405} \cos^{10}\left(\frac{\omega}{2}\right) - \frac{1}{10} \right] \quad (2.25)$$

Os fatores constantes presentes na equação (2.25) são ajustados de modo que quando as interações de torção são somadas ao longo dos nove ângulos diedrais possíveis de serem formados em carbonos  $sp^3$  identicamente substituídos, o potencial de torção molecular total  $T(\omega)$  tem a simetria tripla esperada com uma barreira energética de altura  $\epsilon$ , ou seja:

$$T(\omega) = 3V(\omega) + 3V\left(\omega + \frac{2\pi}{3}\right) + 3V\left(\omega - \frac{2\pi}{3}\right) = \frac{1}{2}\epsilon [1 + \cos(3\omega)] \quad (2.26)$$

onde  $V(\omega)$  é o potencial de torção correspondente à equação (2.25).

Podemos ver na (Figura 10) a forma da função (2.26) ilustra um potencial de torção possui, além do único ponto de mínimo local mencionado anteriormente, apenas um ponto de máximo no intervalo no domínio  $[0, 2\pi]$ . Essa simetria identificada expressa na formulação matemática de (2.26) representa bem aquilo que os teóricos supõem ser o princípio fundamental do potencial de torção: a repulsão entre átomos ou ligações. Essa simetria é verificada em funções do tipo  $V(\omega) = \cos^{2n}(\omega/2)$  sempre que  $n$  for par, e a equação expressa em (2.26) pode ser

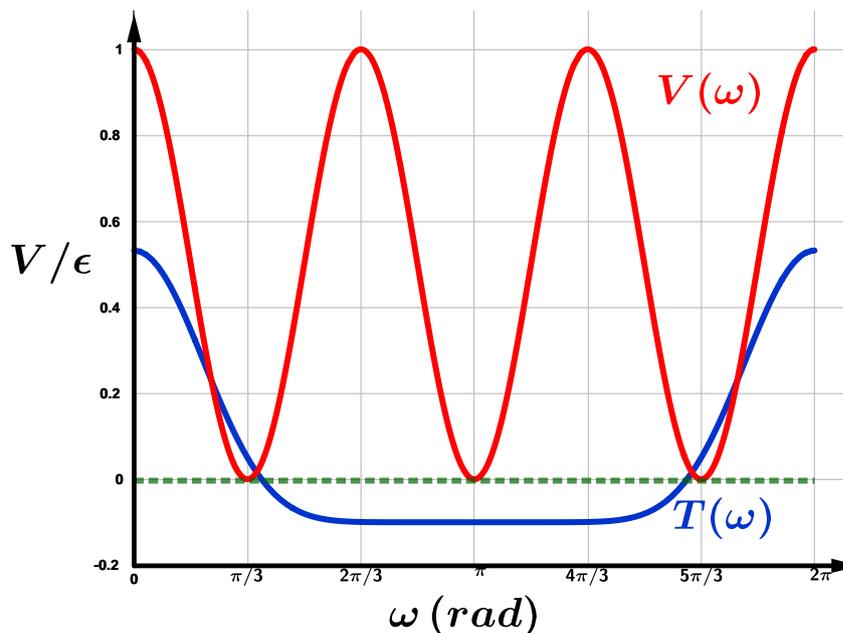


Figura 10 – Ilustração da forma do novo potencial de torção  $V(\omega)$ , bem como a forma combinada  $T(\omega)$ .

obtida a partir de (2.25) para valores de  $n$  iguais a 3, 4 ou 5 [93]. Assim, para  $n = 5$  e  $\epsilon = 1$ , por exemplo, foi possível construir os gráficos mostrados na (Figura 10).

Assim, implementamos o potencial de torção dado pela equação (2.25) no modelo AIREBO para todos os ângulos diedrais do sistema, levando em consideração os pesos de ligação  $w(r)$  que contribuem para cada ângulo e obtemos a energia de torção dada pela expressão

$$E_{ijkl}^{tors} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j, k \neq i} \sum_{l \neq i, j, k} w_{ki}(r_{ki}) w_{ij}(r_{ij}) w_{jl}(r_{jl}) \times V^{tors}(\omega_{ijkl}) \quad (2.27)$$

Ao usar os termos  $w(r)$  na equação (2.27) garantimos a remoção suave da energia de torção associada a um determinado ângulo diedral à medida que ocorrem as quebras de ligações do sistema molecular em estudo.

Dessa forma, vemos que os campos de força ReaxFF e AIREBO são duas abordagens distintas para modelar interações moleculares em dinâmica molecular, cada uma com especificidades que devem ser observadas com atenção na hora de executar as simulações.

O campo de força ReaxFF é baseado em teoria de mecânica quântica e permite simular reações químicas em sistemas complexos de grande escala, com milhares de átomos [96, 97]. Ele usa uma abordagem baseada em força, onde cada átomo é descrito como um ponto com sua própria carga e posição. Os parâmetros de força desse campo são derivados de cálculos de mecânica quântica e DFT. Uma das grandes vantagens na utilização do ReaxFF é a sua aplicação para simular reações químicas

em escalas de tempo longas, tornando-se o campo ideal para estudos de materiais, catálise e bioquímica.

Já o campo de força AIREBO, além de ser especialmente útil para simulações em escalas de tempo curtas, também é conhecido por sua eficiência na descrição de ligações  $\pi$ -conjugadas [98]. Ele é usado principalmente para simular sistemas de carbono, como nanopartículas de fulerenos, grafeno e sistemas bioquímicos envolvendo carbono [99, 100, 101, 102].

No entanto, esse potencial foi construído para minimizar as energias de torção em estruturas com simetria hexagonal, ou seja, baseada em carbonos com hibridização  $sp^2$  [102, 99]. Portanto, ele não consegue descrever de forma precisa alótropos de carbono com geometrias mais complexas, com ângulos de ligação que diferem muito de  $120^\circ$  e distâncias interatômicas incompatíveis com daquelas observadas em estruturas como o grafeno.

Por esse motivo, o AIREBO não foi usado para gerar os resultados apresentados no presente trabalho, uma vez que os alótropos aqui investigados (BPN e DHQ) possuem em comum a presença de anéis quadrados em suas estruturas atômicas, onde as ligações de carbono têm ângulos muito diferentes daquilo que se espera para a hibridização  $sp^2$  (aproximadamente  $30^\circ$  de diferença). Assim, essa distorção angular das ligações impede o AIREBO de representar com precisão a resposta mecânica dessas estruturas em simulações de *stress-strain*, por exemplo. Pois os resultados gerados nesses ensaios costumam levar a desvios significativos das constantes elásticas calculadas, de tal forma a subestimar ou superestimar as energias de deformação.

#### 2.1.4 AIREBO-M

Vimos anteriormente que no potencial AIREBO, os termos não ligados são modelados por um potencial LJ suavemente truncado, ou seja, munido de modificações inseridas para evitar descontinuidades em valores acima de um raio de corte estabelecido. A presença desse truncamento visa alcançar uma melhoria significativa, tanto da eficiência computacional, quanto na precisão física dos resultados. Isso se deve a uma redução das contribuições energéticas das interações de longo alcance do sistema de uma forma contínua, sem gerar descontinuidades que poderiam comprometer a simulação como um todo [103].

O potencial LJ expresso na equação (2.23) se anula de forma suave em um valor de corte de longo alcance igual a  $3\sigma$ , isso graças a uma função polinomial *spline* cúbica [104, 105] que ajusta gradualmente o valor do potencial e de suas derivadas até que este atinja o limite estipulado para o raio de corte. Além do mais, essas funções utilizadas na suavização do potencial possibilita o enfraquecimento do termo

de repulsão  $(\sigma/r)^{12}$  quando dois átomos se ligam quimicamente [93].

O termo que descreve as forças repulsivas do potencial LJ são desproporcionalmente elevados, fazendo com que o AIREBO não consiga oferecer uma descrição muito precisa de sistemas submetidos a altas pressões, mesmo sendo capaz de descrever os mesmos sistemas em condições ambientais. Dessa forma, uma tentativa válida de aperfeiçoar o modelo na hora de descrever sistemas físicos em condições mais extremas de pressão, consiste em substituir o potencial de LJ por um potencial Morse [106] dado por

$$E_M(r_{ij}) = D_e [e^{-2\alpha(r_{ij}-r_e)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_e)}] \quad (2.28)$$

onde  $D_e$  representa a profundidade do poço de potencial (energia de dissociação),  $\alpha$  é um parâmetro relacionado à largura do poço,  $r_{ij}$  é a distância atual entre dois átomos  $i$  e  $j$ , enquanto  $r_e$  é a distância de equilíbrio entre esses dois átomos.

Dessa forma, o potencial chamado de Potencial Empírico Adaptativo de Ordem de Ligação Reativa com Morse (*Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order with Morse Potentials*) (AIREBO-M) [103] passa a ser modelado pela equação

$$E_{AIREBO-M} = E_{REBO} + E_M + E_{TORS} \quad (2.29)$$

onde o termo  $E_M$  corresponde à função do potencial Morse expresso na equação (2.28).

O potencial Morse é mais suave e fisicamente mais preciso quando o assunto é descrever interações atômicas de materiais submetidos a grandes deformações. A Figura 11 compara o potencial LJ com o Morse, mostrando que ele se ajusta muito bem à parte atraiante do potencial LJ, apesar de ter sido escolhido para obter uma descrição melhor da região repulsiva desse potencial.

Assim, apesar do AIREBO-M não ter alcançado melhorias significativas em relação ao custo computacional demandado em simulações de grande escala [107], e de não ser facilmente aplicável a sistemas com outros elementos diferentes do carbono e hidrogênio, é preciso reconhecer que a presença do potencial Morse na estrutura do modelo melhorou consideravelmente a descrição das interações não ligantes em sistemas mais densos [108]. Além disso, essa nova versão do AIREBO é capaz de simular sistemas maiores sem perdas significativas de precisão [109], e também conseguiu reduzir certos problemas relacionados a simulações que envolvam temperaturas ou pressões elevadas [103].

### 2.1.5 MLIP

Os parâmetros dos campos de força descritos anteriormente são obtidos através de ajustes de dados experimentais ou por processos *ab initio*. Por conta dessa metodo-

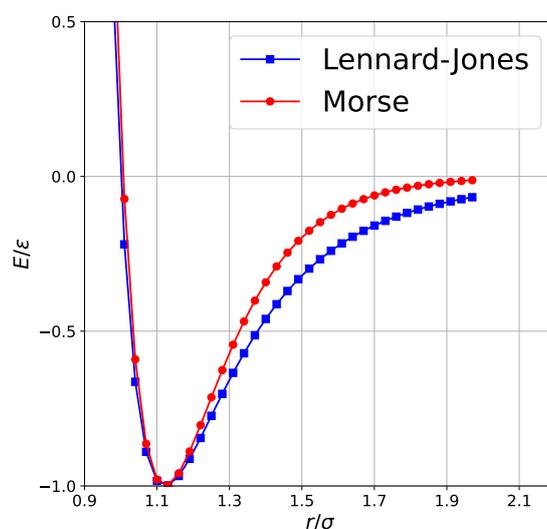


Figura 11 – Comparação entre as curvas dos potenciais LJ e Morse.

logia, esses campos são conhecidos como **empíricos**. No entanto, independente do fato de um campo de força ser empírico ou não, existem aqueles em que o número de parâmetros é fixo a partir do momento em que é criado, não podendo ser modificado ou aperfeiçoado posteriormente. Os potenciais que possuem essa característica são conhecidos como **paramétricos**, uma categoria na qual encontramos os campos de força ReaxFF, AIREBO e TersoFF, por exemplo [110]. Já entre os chamados potenciais **não paramétricos**, encontram-se aqueles obtidos mediante sucessivos treinos com *machine learning* para determinar os parâmetros que melhor se ajustam aos dados *ab initio*.

O uso de potenciais interatômicos baseados em *machine learning* têm se mostrado uma ferramenta prática e eficiente para a modelagem em dinâmica molecular [111]. Sua maior vantagem em relação aos potenciais clássicos reside na flexibilidade da sua forma funcional, capaz de obter ótimos aproximações para as interações quânticas complexas de forma precisa e eficiente [112].

A ideia de utilizar *machine learning* para produzir potenciais interatômicos foi proposta por Behler e Parrinello através de um estudo produzido e publicado por ambos em 2007 [113]. Essa linha de pesquisa foi inspirada numa bem sucedida abordagem anterior, baseada na utilização de redes neurais para obter aproximações das superfícies de energia potencial de pequenas moléculas. Assim, explorando o conceito de localidade das interações, Behler e Parrinello propuseram uma forma de aplicar a mesma técnica em sistemas atômicos maiores [113].

De uma forma geral, os campos não paramétricos podem ser sub-divididos em duas categorias básicas: os *descriptors* e o modelo de regressão.

- **Descriptors:** Caracterizados pelo de uso de expressões matemáticas que descrevem a interação entre os átomos sem, no entanto, estarem alicerçadas a uma modelagem que lhes atribua um sentido físico subjacente.
- **Modelo de Regressão:** Também chamado de regressor, consiste em um conjunto de técnicas de ajuste (incluindo métodos de *machine learning*) para refinar as interações dos *descriptors*.

Ou seja, basicamente podemos dizer que os *descriptors* são a parte do potencial que capturam o ambiente atômico local, respeitando as simetrias físicas, enquanto o regressor mapeia os *descriptors* para obter a energia de interação.

As redes neurais foram o primeiro e continuam sendo o tipo mais popular de regressor [111, 114, 115, 116]. Uma variação interessante desse modelo é conhecida como potenciais de *message-passing* que, mesmo sendo igualmente fundamentado em redes neurais, é capaz de ir além dos *descriptors* locais tradicionais [117].

Dentre os diferentes tipos de *descriptors*, podemos destacar o MTP desenvolvido por Shapeev em 2015 [110], um modelo que abarca todas as simetrias indispensáveis para descrever as interações interatômicas como, por exemplo, as simetrias translacional, rotacional e a de permutação entre átomos idênticos. É muito importante que o modelo contenha essas propriedades, pois assim suas previsões serão consistentes com as interpretações físicas, independentes da posição ou orientação da estrutura no espaço [118, 110].

## Treinamento do Campo de Força:

Um potencial interatômico baseado em *machine learning* é desenvolvido usando um MTP. Por meio deste método, a energia potencial do sistema para uma configuração atômica específica ( $E^{\text{MTP}}$ ) é obtida somando as contribuições dos ambientes locais individuais, ou seja, de cada átomo individualmente e de seus vizinhos localizados em um raio predefinido:

$$E^{\text{MTP}} = \sum_i V(\mathbf{n}_i), \quad (2.30)$$

onde  $\mathbf{n}_i$  representa as vizinhanças atômicas que compõem os ambiente locais e  $V(\mathbf{n}_i)$  é o potencial associado ao ambiente do átomo  $i$  que, por sua vez, pode ser linearmente expandido em termos de uma função de base  $B_\alpha$  na forma:

$$V(\mathbf{n}_i) = \sum_\alpha \xi_\alpha B_\alpha(\mathbf{n}_i), \quad (2.31)$$

onde  $\xi_\alpha$  representa os parâmetros lineares que serão ajustados durante o processo de treino, e o termo  $B_\alpha$  corresponde à contração do tensor

$$B_\alpha(n_i) = \prod_{i=1}^k M_{\alpha_i, \alpha'_i}(n_i). \quad (2.32)$$

O termo  $M_{\mu, \nu}(n_i)$  representa os tensores de *momentum* responsáveis pela captura das características angulares e radiais das vizinhanças atômicas do sistema e pode ser expresso como

$$M_{\mu, \nu}(n_i) = \sum_j f_\mu(|r_{ij}|, z_i, z_j) r_{ij} \otimes \cdots \otimes r_{ij}, \quad (2.33)$$

onde  $r_{ij}$  é o vetor posição entre os átomos  $i$  e  $j$  submetidos ao produto tensorial de Kronecker  $\otimes$  [119],  $z_i$  e  $z_j$  informam os tipos atômicos de  $i$  e  $j$ . A ordem de  $\nu$  expressa o nível de contração do tensor, pois quando  $\nu = 1$ , a operação  $\otimes$  indicará um produto interno (que resulta em um escalar) e, quando  $\nu = 2$ ,  $\otimes$  representará um produto de Frobenius [120], resultando numa matriz ou num tensor de ordem superior.

O termo  $f_\mu$  que aparece na equação (2.33) é uma função radial com dependência explícita da distância  $|r_{ij}|$  e das identidades atômicas  $z_i$  e  $z_j$  do sistema:

$$f_\mu(|r_{ij}|, z_i, z_j) = \sum_{\beta=1}^{N_Q} c_{\mu, z_i, z_j}^{(\beta)} Q^{(\beta)}(r_{ij}), \quad (2.34)$$

onde  $c_{\mu, z_i, z_j}^{(\beta)}$  é o conjunto de parâmetros radiais que serão ajustados durante o treino, e  $Q^{(\beta)}(r_{ij})$  descreve a parte radial explicitamente, sendo definido como:

$$Q^{(\beta)}(|\mathbf{r}_{ij}|) = \begin{cases} \phi^{(\beta)}(|\mathbf{r}_{ij}|)(R_{\text{cut}} - |\mathbf{r}_{ij}|)^2, & \text{se } |\mathbf{r}_{ij}| < R_{\text{cut}}, \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (2.35)$$

onde  $R_{\text{cut}}$  é o raio de corte, garantindo um decaimento suave da função conforme o limite de vizinhança é atingido. A parte angular é modelada por tensores de grau  $\nu$  usando produtos externos repetidos de vetores de posição  $\mathbf{r}_{ij}$  entre átomos.

O termo  $\phi^{(\beta)}$  na equação (2.35) é passível de ajustes e representa os polinômios de Chebyshev [121] utilizados pelo MLIP.

O processo de treinamento (conhecido como aprendizagem passiva) parte da ideia básica de ajustar os parâmetros  $\theta = \{\xi_\alpha, c_\mu^{(\beta)}\}$  aos dados de treinamento, minimizando a função que se objetiva alcançar:

$$\sum_{k=1}^K \left[ w_e (E_{\text{mtp}}(\text{cfg}_k; \theta) - E_{\text{qm}}(\text{cfg}_k))^2 + w_f \sum_{i=1}^{N_k} \|\mathbf{f}_{\text{mtp}, i} - \mathbf{f}_{\text{qm}, i}\|^2 + w_s \|\sigma_{\text{mtp}} - \sigma_{\text{qm}}\|^2 \right] \rightarrow \min_{\theta} \quad (2.36)$$

Assim, a expressão (2.36) descreve o processo de otimização durante o treinamento de um campo de força baseado em *machine learning*, ajustando os parâmetros do modelo ( $\theta$ ) de tal forma que ele reproduza os resultados dos cálculos quânticos (como energias, forças e tensões) da forma mais fiel possível. O modelo treinado resultante desse processo será capaz de descrever as propriedades físicas do sistema atômico em estudo, garantindo simulações mais eficientes e precisas [118].

## 2.2 Simulação Computacional em Ciência de Materiais

Quando os lógicos e matemáticos formularam uma definição precisa do conceito de algoritmo a quase um século atrás, deram o primeiro passo naquilo que culminaria no advento do computador digital, que é “*um exemplo interessante de pensamento a subjugar a matéria para seus próprios fins*” [122].

Se tomarmos como certas as palavras proferidas pelo matemático Pierre-Simon Laplace (1749 – 1827) ao afirmar uma vez que a invenção dos Logaritmos “(…) ao diminuir o trabalho de cálculo, dobrou a vida dos astrônomos” [123], não podemos nos furtar à realidade de que os modernos computadores fizeram mais do que “dobrar a vida humana” pois, além da inigualável precisão e da celeridade com que podem executar qualquer atividade antes feita manualmente, eles transformaram por completo tanto a vida em sociedade quanto a concepção de cada indivíduo em relação a sua própria existência e a sua maneira de lidar com o mundo.

Com a rápida evolução dos computadores, aliada ao aumento substancial de pesquisas na área de alto desempenho, as simulações computacionais veem se tornando cada vez mais rápidas e precisas. Estima-se que, só no último meio século, a velocidade de processamento computacional cresceu  $10^{10}$  vezes [124], fato este que beneficiou imensamente o desenvolvimento da ciência de materiais nos últimos anos.

As leis físicas que regem o comportamento dos átomos, bem como de suas partes constituintes, como os núcleos e elétrons, já foram firmemente sedimentadas pelas bases teóricas construídas pela mecânica quântica e também por algumas abordagens no âmbito da física clássica [87]. Assim, programando os computadores com algoritmos capazes de unir essa extensa base teórica com o grande poder computacional à nossa disposição, é possível empreender complexas e detalhadas simulações das mais diversas propriedades físicas, químicas e biológicas de novos materiais, para só então delinear uma rota de síntese viável em laboratório [125, 126]. Essa é a ideia básica por trás dessa nova ciência que, munida de técnicas inconcebíveis a décadas atrás, permite manipular a matéria em escala atômica a fim de desenvolver novos materiais e dispositivos tecnológicos revolucionários [127].

## 2.3 Dinâmica Molecular

No início do século XX, a natureza atômica da matéria encontrou na mecânica quântica um terreno teórico sólido sobre o qual poderia, finalmente, firmar seus alicerces. Porém, não obstante o sucesso dessa nova teoria ao assumir o controle do mundo microscópico, a situação da Física ainda era muito complicada, pois mesmo as partículas constituintes pareciam dotadas de uma existência ainda bastante mal definida [128].

Mesmo nos dias atuais, em que a mecânica quântica dispõe de uma série de métodos analítico e aproximativos para tratar de problemas referentes a um conjunto de partículas que compõe um material, grande parte do comportamento da matéria em seus vários estados distintos ainda pode ser entendido em termos clássicos (ou seja, não quânticos) [129, 130]. Um exemplo disso, é o conhecido problema clássico de N-corpos (sem solução analítica para três ou mais corpos), um problema originado no estudo da dinâmica dos planetas no sistema solar, mas que acabou se revelando como uma abordagem central para descrever o comportamento da matéria em escala microscópica [131, 132, 133].

As dificuldades inerente ao tratamento do problema de muitos corpos já haviam sido contempladas por Laplace em um experimento mental conhecido como “O Demônio de Laplace” [134]:

*“Dada por um instante uma inteligência que pudesse compreender todas as forças pelas quais a natureza é animada e a respectiva situação dos seres que a compõem – uma inteligência suficientemente vasta para submeter esses dados à análise – englobaria na mesma fórmula os movimentos dos maiores corpos do universo e os do átomo mais leve; para ela, nada seria incerto e o futuro, como o passado, estaria presente aos seus olhos.”*

Esse experimento traz consigo uma série de implicações filosóficas e metafísicas que redundaram em sua parca aceitação por parte dos físicos de sua época [135]. Entretanto, no que tange ao caráter científico remanescente desse experimento, a premissa de que os sistemas físicos estão sujeitos a regularidades que tornam sua evolução temporal completamente previsível, indica que esse fenômeno é passível de um tratamento matemático para modelar uma expressão (ou um conjunto de expressões) capazes de descrever os estados futuros do sistema considerado [136, 137].

Assim, sabendo-se que a modelagem de um fenômeno físico real demanda uma grande quantidade de parâmetros e variáveis para uma caracterização precisa, em muitos casos uma abordagem numérica do problema é mais aconselhável [138, 139]. Dessa forma, por meio de algoritmos eficientes elaborados para priorizar os parâmetros mais significativos na descrição do problema analisado, é possível obter uma compreensão bastante satisfatória do sistema em estudo.

É nesse contexto que a solução numérica do problema de N-corpos é amplamente empregado na Dinâmica Molecular (*Molecular Dynamics*) (MD) que, atualmente, constitui um dos métodos mais utilizados nas simulações computacionais em ciência de materiais.

A dinâmica molecular clássica, como conhecemos hoje, teve origem nos estudos pioneiros dos físicos Berni Alder e Thomas E. Wainwright na década de 1950 [140]. Eles simularam o movimento de átomos em um gás, utilizando métodos que calculavam as forças de interação em uma pequena amostra representativa do sistema. Para evitar que os efeitos de borda influenciassem os resultados, aplicaram limites periódicos a essa amostra, garantindo a precisão das simulações [141]. Na época, devido às limitações computacionais, o uso de uma amostra reduzida era necessário para que o tempo de simulação fosse viável. No entanto, essa abordagem demonstrou ser altamente eficaz ao prever propriedades macroscópicas a partir de interações microscópicas, e continua sendo amplamente utilizada até hoje.

Ao longo da década seguinte, surgiram novos métodos de integração numérica para resolver as equações de movimento de Newton. Dentre eles, vale destacar o algoritmo de Verlet, que possibilitou a realização de simulações por escalas de tempo maiores sem perdas de estabilidade e precisão dos resultados obtidos [142].

Nas décadas de 1980 e 1990, a dinâmica molecular clássica passou por um avanço significativo após a introdução de potenciais interativos mais sofisticados, que ampliaram a capacidade das simulações e melhoraram drasticamente a precisão dos resultados obtidos [143, 144, 145]. Entre os potenciais mais notáveis dessa geração estão os campos de força de AMBER e o CHARMM[146], ambos projetados para descrever de forma precisa as interações atômicas em sistemas moleculares complexos, particularmente em sistemas biológicos.

Na esteira dos rápidos e crescentes avanços da capacidade computacional, já no início do século XXI as simulações MD se tornaram aplicáveis a materiais altamente complexos e promissores, como os nanotubos de carbono, por exemplo [90]. As características mais abrangentes desses materiais serão apresentadas com mais detalhes no próximo capítulo deste trabalho, mas por hora, pode-se adiantar que são materiais formados por camadas com espessuras que podem chegar a um diâmetro atômico enroladas na forma cilíndrica [49]. Estas estruturas exibem propriedades mecânicas, elétricas e térmicas excepcionais, o que os torna de grande interesse para as mais diversas aplicações tecnológicas [50, 39]. Nesse contexto, as simulações de MD tornaram-se uma ferramenta indispensável para estudar o comportamento desses materiais em nível atômico, o que seria impossível de se fazer diretamente em laboratório com as atuais técnicas de síntese disponíveis.

Atualmente, a MD clássica continua a expandir suas fronteiras de aplicações

com o desenvolvimento de métodos híbridos que combinam a precisão da Mecânica Quântica e a eficiência da Mecânica Clássica (QM/MM) para obter uma descrição precisa das interações químicas em sistemas grandes e complexos, sejam eles biológicos ou materiais inorgânicos avançados [147]. Apesar de serem mais precisos, os métodos quânticos possuem um elevado custo computacional, demandando bastante tempo para a realização das simulações [148].

Com a incipiente evolução da Inteligência Artificial (*Artificial Intelligence*) (AI) e dos métodos de aprendizado de máquina também tem contribuído para o desenvolvimento de potenciais empíricos mais precisos, como os Potenciais de Aprendizado de Máquina (*Machine Learning Potentials*) (MLP)s, que aumentam a precisão e a eficiência das simulações [117].

É interessante observar que a MD clássica, embora relativamente recente, estabelece uma fascinante conexão entre a filosofia atomista dos pré-socráticos e as leis do movimento de Newton [149, 150]. Assim como os antigos filósofos propuseram a existência de átomos indivisíveis, a MD descreve as partículas como pontos sem estrutura interna, cujos movimentos seguem as equações da 2ª lei de Newton, formulada mais de 20 séculos depois [151, 152]. As simulações de MD determinam as trajetórias de partículas resolvendo a equação:

$$\sum_{j=1}^N F_{ij} = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \quad (2.37)$$

$$F_{ij} = -\nabla U(r_{ij}) \quad (2.38)$$

Na equação (2.37), o termo  $x_i$  é o vetor posição e  $m_i$  a massa de cada átomo  $i$  do sistema,  $F_{ij}$  representa as forças de interação (intra e intermoleculares) entre as partículas  $i$  e  $j$  do sistema. A equação (2.38) mostra que a força  $F_{ij}$  é obtida através de uma função  $U(r_{ij})$  chamada de potencial interatômico, que busca descrever de forma empírica as interações relevantes, onde o termo  $r_{ij}$  é a distância entre dois átomos  $i$  e  $j$  [153].

O princípio básico da MD consiste em encontrar soluções numéricas das equações (2.37) e (2.38) para cada átomo que compõe o sistema em estudo, o que possibilita descrever a interação molecular de uma forma dinâmica. [154].

A integração da equação (2.37) fornece informações sobre a velocidade e a posição de cada átomo em função do tempo, haja vista que:

$$\int \frac{d^2 x_i}{dt^2} dt = \frac{dx_i}{dt} = v_i(t) \quad e \quad \int \frac{dx_i}{dt} dt = x_i(t)$$

Assim, com essas informações é possível obter as energias potencial e cinética de cada molécula e, conseqüentemente, de todo o sistema. Essa abordagem permite

uma descrição detalhada da sua evolução ao longo do tempo [34]. Podemos ilustrar a implementação de uma simulação por dinâmica molecular em um processo composto basicamente por cinco etapas:

1. **Inicialização do Sistema:** Primeiramente devemos configurar o sistema, determinando a posição inicial de cada átomo. Além disso, escolhemos um intervalo de tempo (*timestep*), que corresponde ao período entre os momentos em que calculamos as interações entre os átomos. É importante garantir que esse intervalo seja pequeno o suficiente para que não ocorram perdas na energia total do sistema [155].
2. **Cálculo das Forças:** Em seguida, calculamos as forças que atuam sobre cada átomo no sistema, com o objetivo de entender como as moléculas interagem e influenciam umas às outras.
3. **Integração das Equações de Newton:** Nesta etapa, é realizada a integração das equações de movimento para calcular as novas posições e velocidades de todos os átomos no sistema. É neste passo que serão verificadas as condições de contorno do sistema, e obteremos informações sobre a maneira com que os átomos se movem ao longo do tempo de simulação.
4. **Incremento do Tempo:** No quarto passo, a simulação progredirá para o próximo intervalo de tempo. Com essa iteração será possível obter uma trajetória do sistema como um todo ao longo do tempo.
5. **Verificação da Condição de Parada:** O quinto passo é responsável por verificar se uma condição de parada específica foi atingida. Enquanto essa condição não for satisfeita, a simulação terá continuidade repetindo os quatro passos anteriores.

Em síntese, podemos definir uma simulação de dinâmica molecular como um conjunto de etapas sequenciais, que nos permitem uma compreensão mais detalhada sobre as propriedades físicas e comportamentais de um sistema de partículas ao longo do tempo. A Figura 12 representa essas etapas na forma de um fluxograma.

## 2.4 Dinâmica Molecular Reativa

A partir da metodologia conhecida como Dinâmica Molecular Reativa, é possível calcular a força que incide sobre cada partícula do sistema estudado usando-se o campo de força adequado e conhecendo-se de antemão as posições e velocidades dos átomos do sistema.

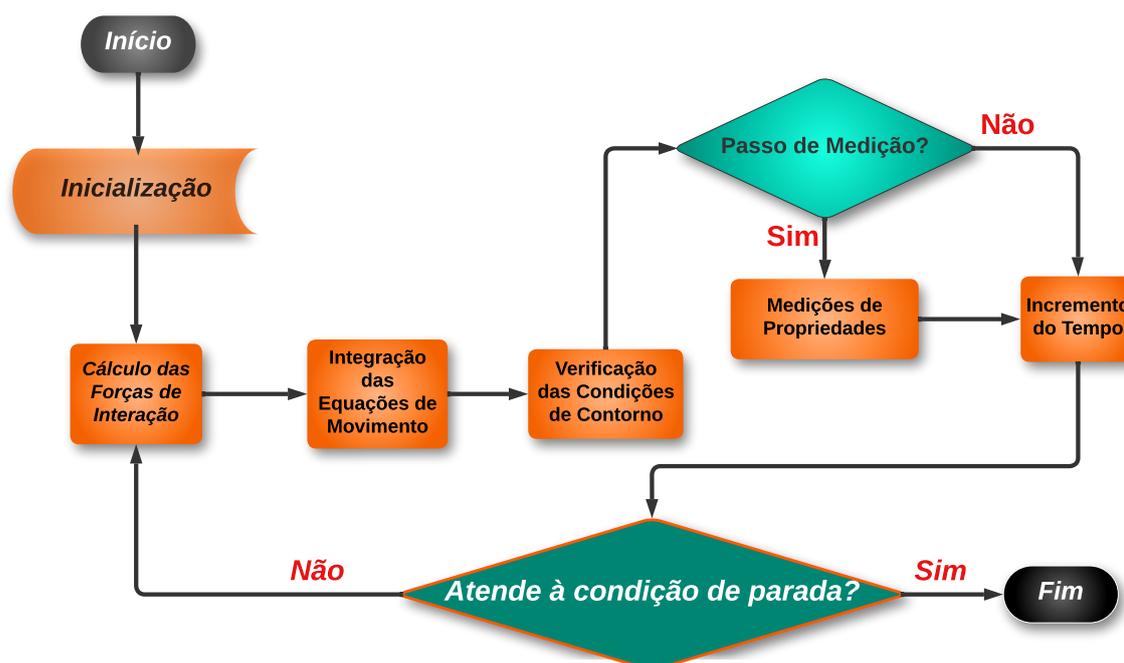


Figura 12 – Fluxograma de uma simulação MD.

A ideia básica por trás desse método é utilizar a força calculada para cada partícula e evoluir suas posições iniciais para estados de mais baixa energia em pequenos intervalos de tempo  $\Delta t$  (*timestep*), o que gera novas posições, velocidades e, conseqüentemente, novas forças que agem sobre as partículas da estrutura [156]. Dessa forma, ao se repetir esse processo para cada novo conjunto de valores obtidos a cada interação, pode-se fazer o conjunto de partículas convergir para uma condição de equilíbrio (energia mínima) após um número consideravelmente elevado de interações. Com a quantidade de dados obtidos através da sucessiva realização desse processo, é possível descrever uma série de propriedades físicas relevantes de praticamente qualquer material em nível molecular, tais como as propriedades de natureza térmica, mecânica, estrutural, energética, etc.

Os métodos que prescindem da utilização dos campos de força atomísticos, necessitam de potenciais interatômicos determinados empiricamente para o cálculo da energia do sistema em função das posições atômicas. Assim, fenômenos que envolvem interações não reativas são bem descritos por aproximações clássicas, tais como a deformação angular (representada por potenciais harmônicos), a dispersão (representada por potenciais de van der Waals) e as interações coulombianas (representadas por vários esquemas de polarização) [83]. No entanto, essas descrições são ineficientes para modelar mudanças na ligação entre os átomos, ou seja, nas reações químicas que acontecem à medida que as ligações atômicas se quebram e formam outras ligações. Portanto, na modelagem de fenômenos desse tipo, se faz necessária a

inclusão de termos dependentes da ligação entre os átomos, originando um campo de força ReaxFF, por exemplo.

Nos campos de força reativos, o potencial interatômico descreve eventos reativos através de funções que dependem da ordem de ligação entre os átomos que, por sua vez, são calculadas empiricamente a partir de distâncias interatômicas. Nesse formalismo, as interações eletrônicas responsáveis pelas ligações químicas são tratadas implicitamente, possibilitando ao método simular de forma precisa a química das reações sem recorrer aos métodos da mecânica quântica de forma explícita [92, 157].

O sucesso obtido no tratamento clássico da química reativa por meio da metodologia ReaxFF, viabilizou o estudo de inúmeros fenômenos que ocorrem em escalas antes inacessíveis aos métodos computacionais, como por exemplo, os eventos reativos na interface entre as fases sólida, líquida e gasosa. O formalismo matemático do ReaxFF é aplicado às partículas do material, independente do estado em que este se encontra. Além disso, as simulações demandam um baixo custo computacional o que, por sua vez, possibilita que as simulações ocorram por mais tempo, permitindo que o ReaxFF considere fenômenos dependentes não apenas da reatividade das espécies envolvidas, mas também de fatores dinâmicos, como difusividade e solubilidade, afetando a forma como as espécies migram pelo sistema. Isso permite que o ReaxFF modele processos complexos envolvendo várias fases em contato umas com as outras [83].

### 2.4.1 Algoritmo Velocity-Verlet

Para estudar um sistema fechado composto por  $N$  átomos que interagem entre si por meio de uma função da energia potencial, é necessário recorrer a algum método de integração numérica que possibilite resolver um conjunto de equações diferenciais que determinam a posição de cada partícula ao longo do tempo. Ou seja, para obtermos a posição de uma  $i$ -ésima partícula do sistema com massa  $m_i$ , precisamos integrar a equação de movimento de Newton (2.37).

Assim, para o cálculo das componentes da aceleração, podemos partir das seguintes equações diferenciais de primeira ordem:

$$a(t) = \frac{dv}{dt} \quad e \quad v(t) = \frac{dx}{dt}, \quad (2.39)$$

onde

$$a(t) = a(x(t), v(t), t), \quad (2.40)$$

Para resolver as equações (2.39) numericamente, podemos usar o método de diferenças finitas para discretizar o tempo dividindo-o em  $i$  pontos [158], de tal forma

que

$$t_i = t_0 + i\Delta t, \quad (2.41)$$

onde  $\Delta t$  corresponde ao comprimento do intervalo de tempo entre dois eventos sucessivos, ou seja,  $\Delta t = t_{i+1} - t_i$ . É conveniente adotar um valor de  $\Delta t$  que seja suficientemente pequeno a ponto de não interferir na estabilidade energética do sistema [159].

Dessa forma, expandindo as velocidades  $v_{i+1} = v(t_i + \Delta t)$  e as posições  $x_{i+1} = x(t_i + \Delta t)$  em suas respectivas séries de Taylor<sup>1</sup>, temos:

$$v_{i+1} = v_i + a_i\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.42)$$

$$x_{i+1} = x_i + v_i\Delta t + \frac{1}{2}a_i\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.43)$$

Porém, a expansão da posição também pode ser expressa em termos de  $x_{i-1}$ :

$$x_{i-1} = x_i - v_i\Delta t + \frac{1}{2}a_i\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (2.44)$$

Dessa forma, somando as equações (2.43) e (2.44), obtemos:

$$x_{i+1} + x_{i-1} = 2x_i + a_i\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (2.45)$$

Enquanto que a diferença entre as equações (2.43) e (2.44) nos oferece a seguinte relação:

$$v_i = \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2\Delta t}. \quad (2.46)$$

O algoritmo expresso na equação (2.46) tem um aspecto bem simples mas é capaz de fornecer a velocidade do  $i$ -ésimo átomo para cada passo de tempo fornecido. Vale ressaltar que essa equação corresponde exatamente à que foi apresentada por Loup Verlet em uma publicação de 1967, num estudo em que ele aplica esse algoritmo a um sistema de partículas interagindo por meio de um potencial de Lennard-Jones [142].

A forma completa do algoritmo (2.46) pode ser obtida integrando a equação de movimento (2.37) e expandindo a série de Taylor da função resultante até a terceira ordem. Fazendo esse procedimento e expressando a função vetorial da posição  $\mathbf{x}(t)$  obtida em termos do avanço e retorno temporal teremos, respectivamente, as seguintes equações:

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = \mathbf{x}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3\mathbf{x}(t)}{dt^3} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.47)$$

<sup>1</sup> A série de Taylor de ordem  $n$  associada a uma função  $f(x)$   $n$ -vezes diferenciável no ponto  $x = a$  é dada por [160]:

$$f(x) = f(a) + f'(a)\frac{(x-a)}{1!} + f''(a)\frac{(x-a)^2}{2!} + \dots + f^{(n)}(a)\frac{(x-a)^n}{n!}$$

$$\mathbf{x}(t - \Delta t) = \mathbf{x}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\frac{d^3\mathbf{x}(t)}{dt^3} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.48)$$

Assim, de posse das expressões (2.47) e (2.48), podemos somá-las para obter a forma completa do **Método de Verlet**, cuja principal característica é a possibilidade de descrever os fenômenos modelados avançando e retroagindo no tempo [84]:

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = 2\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.49)$$

No entanto, o algoritmo expresso na equação (2.49) não nos oferece qualquer informação quanto à velocidade das partículas do sistema. Para contornar essa limitação, podemos utilizar um recurso que consiste basicamente em proceder com o avanço no tempo na forma usual de um passo temporal completo na função da posição (2.49), enquanto que a velocidade avança a “meio passo” de tempo. Ou seja: usando a equação (2.46) com a função vetorial da posição, temos:

$$\mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_{i-1}}{2\Delta t} \quad (2.50)$$

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{x}(t + \Delta t) - \mathbf{x}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.51)$$

Agora, mantendo o passo de tempo como  $\Delta t$  na função da posição, a velocidade mudará a um passo de  $\Delta t/2$ . Assim, teremos:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{\mathbf{x}(t + \Delta t) - \mathbf{x}(t - \Delta t)}{2\frac{\Delta t}{2}} \quad (2.52)$$

O que nos leva à versão do **Método de Verlet** para o cálculo das velocidades:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{\mathbf{x}(t + \Delta t) - \mathbf{x}(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (2.53)$$

No entanto, dentre as melhorias feitas no algoritmo de Verlet, a mais utilizada em dinâmica molecular clássica é um conjunto de quatro equações que ficou conhecido na literatura como *Velocity-Verlet* [142]:

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = \mathbf{x}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (2.54)$$

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \quad (2.55)$$

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\Delta U[\mathbf{x}(t + \Delta t)] \quad (2.56)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t}{2} \quad (2.57)$$

Partindo desse conjunto de equações, o algoritmo se encarrega de apenas atualizar as velocidades após a obtenção das novas posições e forças calculadas dentro de

cada passo de tempo, característica essa que o torna mais estável, simples, reversível no tempo e mais rápido para ser implementado numericamente. Além disso, como os algoritmos são obtidos diretamente de expansões de Taylor, os erros associados são de ordem superior a  $\Delta t^2$  e não fazem parte das expressões finais do algoritmo [84], o que garante uma ótima precisão nos resultados das simulações de curtos e longos períodos de tempo [156].

### 2.4.2 Termostato de Nosé-Hoover

O termostato de Nosé-Hoover é um algoritmo utilizado para simulações de dinâmica molecular que podem gerar configurações pertencentes ao *ensemble* canônico *NVT* ou ao *NPT* [161]. Em ambos os casos, o sistema físico em estudo possui  $N$  partículas com  $i$  graus de liberdade e em contato permanente com um banho térmico, a fim de manter a temperatura constante [162].

A ideia básica por trás do termostato de Nosé-Hoover consiste em manter a temperatura constante mediante a adição de uma variável externa fictícia  $\zeta$ , que agirá no sistema como uma força de atrito, variando as velocidades das partículas até que estas atinjam a temperatura desejada.

Assim, levando em conta a presença da referida variável  $\zeta$ , as equações de movimento (2.37) assumem o seguinte aspecto:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i - \zeta m_i \mathbf{v}_i \quad (2.58)$$

onde presumimos que  $\zeta$  varia continuamente com o tempo da seguinte forma:

$$\frac{d\zeta(t)}{dt} = \frac{1}{Q} \left[ \sum_{i=1}^N m_i \frac{\mathbf{v}_i^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T \right] \quad (2.59)$$

O termo  $Q$  na equação (2.59) determina o relaxamento da dinâmica do atrito  $\zeta(t)$ , enquanto  $T$  denota a temperatura desejada [163]. No estado estacionário (ou seja, quando  $\frac{d\zeta(t)}{dt} = 0$ ), a energia cinética será  $\frac{3}{2}(N+1)k_B T$  conforme exigido pela equipartição (há um fator de  $(3N+1)$  em vez de  $3N$ , pois  $\zeta$  representa um grau de liberdade a mais) [164]. É importante notar que a temperatura, portanto, não é fixa, mas tende ao valor previamente estabelecido.

As equações de movimento do termostato Nosé-Hoover podem ser implementadas mediante pequenas modificações do algoritmo *Velocity Verlet*:

$$\mathbf{x}_i(t + \delta t) = \mathbf{x}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \left( \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - \zeta(t)\mathbf{x}_i \right) \frac{\Delta t^2}{2} \quad (2.60)$$

$$\mathbf{v}_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \left( \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - \zeta(t) \mathbf{x}_i \right) \quad (2.61)$$

$$\mathbf{F}_i(t + \Delta t) = \mathbf{F}_i[\mathbf{x}_i(t + \Delta t)] \quad (2.62)$$

$$\zeta \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \zeta(t) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[ \sum_{i=1}^N m_i \frac{\mathbf{v}_i(t)^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T \right] \quad (2.63)$$

Para satisfazer ao critério de duas etapas do algoritmo *Velocity-Verlet*, basta fazer a substituição  $t \longleftrightarrow t + \Delta t/2$ , resultando no que podemos chamar de algoritmo **Nosé-Hoover-Verlet**:

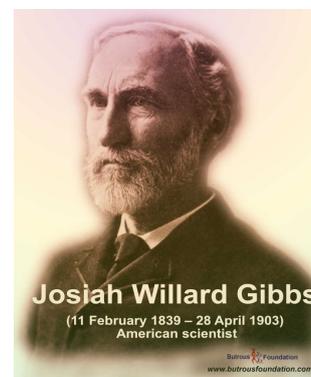
$$\zeta(t + \Delta t) = \zeta \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[ \sum_{i=1}^N m_i \frac{\mathbf{v}_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right)^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T \right] \quad (2.64)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \frac{\left[ \mathbf{v}_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} \right]}{1 + \frac{\Delta t}{2} \zeta(t + \Delta t)} \quad (2.65)$$

A equação (2.65) é visivelmente mais complexa que a sua versão no algoritmo de Verlet expressa na equação (2.57). Essa diferença estrutural significativa se deve ao fato de que o termo dissipativo da força  $\zeta$  é calculado no tempo  $t + \Delta t$  [161].

### 2.4.3 Ensembles

De uma forma clara e sucinta, podemos afirmar que a Termodinâmica tem por objetivo fornecer uma descrição macroscópica dos processos naturais que a “olho nú”, parecem estáticos e sem qualquer mudança perceptível mas que, no nível de realidade inacessível aos sentidos humanos, se revelam um universo de movimentos e interações incessantes. Esses processos estão relacionados basicamente à forma como a energia é transferida ou transformada em sistemas físicos e químicos, e que podem ser modelados por um conjunto de variáveis macroscópicas observáveis de natureza estatística.



O físico estadunidense **Josiah Willard Gibbs** (1839-1903) foi um pioneiro nessa abordagem estatística da termodinâmica, tanto que seus métodos e conceitos teóricos inovadores são de ampla utilidade até dos dias atuais. Assim, partindo de sua nova

perspectiva, Gibbs demonstrou que é possível prever o comportamento de sistemas complexos de uma maneira simplificada, de tal forma que diferentes condições impostas ao sistema em estudo, exigem descrições estatísticas diferentes com características próprias.

*“Podemos imaginar um grande número de sistemas da mesma natureza, mas diferindo nas configurações e velocidades que eles têm em um dado instante, e diferindo não apenas infinitesimalmente, mas pode ser de modo a abranger todas as combinações concebíveis de configuração e velocidades...”*  
J. W. Gibbs (1903) [165]

Em simulações MD, estudamos sistemas com  $N$  partículas interagindo entre si durante um intervalo de tempo pré-determinado, mantendo sob controle suas propriedades físicas. Essas propriedades podem ser de natureza macroscópica, como volume, pressão, temperatura e o número de partículas, ou de natureza microscópica, como as velocidades e posições das partículas. Dependendo do tipo de análise que queiramos realizar, podemos monitorar essas propriedades físicas dentro de um dos três principais *ensembles* definidos por Gibbs [166]:

- **Ensemble NVE:**

O *ensemble* microcanônico NVE é caracterizado por um sistema isolado, ou seja, que não realiza qualquer tipo de troca (seja de partículas ou energia) com o ambiente externo ao do sistema. Dessa forma, nesse *ensemble* o número de partículas ( $N$ ), o volume ( $V$ ) e a energia do sistema ( $E$ ) são mantidas constantes em todos os estados possíveis que o sistema pode assumir [167].

O *ensemble* NVE é muito utilizado em simulações de dinâmica molecular devido à sua boa representação de sistemas físicos reais em equilíbrio dinâmico, como no caso de reações ocorrendo em ambientes confinados, por exemplo. Em decorrência da sua natureza isolada em relação a ambientes externo, usa-se a equação de newtoniana convencional para descrever os movimentos atômicos do sistema.

- **Ensemble NVT:**

Em dinâmica molecular, um *ensemble* NVT (também conhecido como *ensemble* canônico) é um tipo de conjunto estatístico de simulação usado para modelar sistemas termodinâmicos em equilíbrio, mantendo constantes o número de partículas ( $N$ ), o volume ( $V$ ) e a temperatura ( $T$ ). É um dos conjuntos estatísticos mais comuns usados em simulações de dinâmica molecular, especialmente para sistemas líquidos e gasosos [168]. A temperatura constante permite que o sistema alcance o equilíbrio

termodinâmico, enquanto o volume constante impede que o sistema se expanda ou contraia durante a simulação.

Para manter a temperatura constante nesse *ensemble*, implementamos um termostato ao sistema por meio do acoplamento estocástico das partículas com um “banho” térmico, que atua como um reservatório infinito de energia térmica (Figura 13). É o que ocorre, por exemplo, no termostato de Nosé-Hoover, onde adicionamos variáveis fictícias às equações de movimento com o intuito de simular um reservatório térmico [161]. Em outras palavras, podemos dizer que o papel do termostato é regular a energia cinética das partículas para manter a temperatura constante durante a simulação. O termostato de Nosé-Hoover insere uma equação de movimento adicional ao reservatório térmico dado por

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{Q} \left( \frac{K}{k_B T} - 1 \right) \quad (2.66)$$

onde  $K$  é a energia cinética total do sistema,  $\eta$  é uma variável responsável por controlar a taxa com que a energia flui entre o reservatório térmico fictício e o sistema simulado. A variável  $Q$  é um parâmetro empírico de massa do termostato que deve ser escolhido de tal forma a garantir o equilíbrio térmico do sistema, ou seja, não deve ter um valor tão elevado a ponto de gerar flutuações térmicas artificiais e nem tão baixo que não possa exercer influência suficiente para controlar a temperatura [169, 170].

Por conta da influência do reservatório térmico externo para garantir o controle da temperatura, a energia total  $H$  de um sistema num *ensemble* NVT deverá, necessariamente, levar em conta a contribuição energética desse reservatório, além da energia potencial e cinética do sistema, ou seja:

$$H = \sum \frac{1}{2} m v^2 + U + \frac{1}{2} Q \eta^2 \quad (2.67)$$

onde  $U$  é a energia potencial total e  $Q\eta^2$  é o termo da energia relacionada ao termostato.

Um conjunto NVT pode ser simulado usando uma variedade de algoritmos, como o algoritmo de Verlet [142], que integra as equações de movimento das partículas no tempo, ou o método de Monte Carlo [171], que usa amostragem aleatória para simular o movimento das partículas.

#### • **Ensemble NPT:**

O *ensemble* NPT é uma abordagem estatística especialmente útil em simulações CMD que envolvam sistemas termodinâmicos onde a temperatura e a pressão são controladas. Assim, a principal característica desse *ensemble* (também conhecido como isobárico-isotérmico) é a de manter fixos o número de partículas (N), a pressão (P) e a temperatura (T), deixando uma margem para que o volume (V) da caixa que

contém o sistema em estudo seja ajustado dinamicamente para que as outras variáveis permaneçam o mais próximo possível dos valores pré-estabelecidos (Figura 13).

A pressão do sistema é calculada em cada passo de integração das equações de movimento. Assim, para que o valor da pressão seja sempre mantido o mais próximo possível do valor previamente estabelecido para a simulação, usa-se um “dispositivo” algorítmico chamado de **barostato** que, na prática, permite a alteração do volume da caixa como uma forma de pressão do sistema [106, 128].

A pressão pode ser definida matematicamente pela equação de Clausius [172], que estabelece uma relação entre as forças interatômicas e a energia cinética:

$$P = \frac{2\langle K \rangle}{3V} + \frac{\langle W \rangle}{3V}, \quad (2.68)$$

onde  $V$  é o volume da caixa de simulação do sistema,  $\langle W \rangle$  é o termo virial relacionado às interações entre as partículas e  $\langle K \rangle$  é a energia cinética média do sistema, que é diretamente proporcional à temperatura  $T$  de acordo com o teorema da equipartição [173]

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (2.69)$$

Vale mencionar que, em sistemas finitos, ocorre uma flutuação em torno dos valores médios da pressão e do volume que dependerá das propriedades termodinâmicas do sistema, como a compressibilidade isotérmica  $\kappa_T$ , por exemplo:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.70)$$

A compressibilidade isotérmica serve para medir o que acontece com o volume do material quando este está sujeito a variações infinitesimais de pressão, ou seja, o valor de  $\kappa_T$  permite avaliar a estabilidade e as variações de volume em um sistema NPT simulado.

O controle da pressão feito por meio de ajustes no volume da caixa de simulação, pode ser realizado isotropicamente ou anisotropicamente, a depender do barostato utilizado. Dentre os algoritmos reguladores de pressão, um dos mais conhecidos e utilizados é o barostato de Andersen [174], que faz o ajuste do volume a partir de uma equação de movimento fictícia para o volume

$$\frac{d^2 V}{dt^2} = -\frac{1}{Q_b} (P - P_0), \quad (2.71)$$

onde  $Q_b$  é um parâmetro calculado que depende da massa associada ao volume  $V$  e  $P_0$  é o valor da pressão estabelecida para a simulação, também chamada de “pressão alvo”.

Dizemos que a expressão (2.71) é uma equação de movimento “fictícia” porque o volume  $V$  a que ela se refere não é exatamente uma grandeza física que pode ser

medida, mas sim uma variável abstrata inserida no algoritmo para calcular a pressão [175, 168, 176].

Por fim, a aplicação do *ensemble* NPT é o suficiente quando o estudo realizado tem o objetivo de reproduzir as condições reais de pressão e temperatura como se fosse em um experimento laboratorial ou industrial. Assim, na modelagem de nanotubos de carbono em interação com um meio externo, o uso do *ensemble* NPT possibilita alcançar uma compreensão mais profunda sobre o comportamento desses materiais sob diferentes condições ambientais [177], uma análise crucial para entender sua resistência e padrões de fratura. Porém, é importante ressaltar que existem possíveis desvantagens da utilização desse *ensemble*. Uma delas é a ocorrência de flutuações indesejadas no sistema (como em simulações de deformação, por exemplo) devido ao ajuste dinâmico do volume [178], o que torna o ensaio realizado menos preciso e confiável, além de dificultar a interpretação física dos resultados gerados.



Figura 13 – Representação esquemática dos *ensembles*.

## 2.5 Propriedades Mecânicas de Nanoestruturas

As nanoestruturas investigadas nesse trabalho são os nanotubos compostos exclusivamente por carbono. Nesses sistemas, as ligações interatômicas predominantes são do tipo  $\sigma$ , conhecidas por serem as mais robustas na natureza e, devido a essa característica distinta, essas estruturas exibem propriedades mecânicas notáveis. Em simulações atômicas de resistência mecânica, os Nanotubos de Carbono (*Carbon Nanotubes*) (CNT)s demonstram um desempenho que impressiona pois, apesar de ser 26 vezes mais leve que o aço, sua resistência é 5 vezes maior! Essa superioridade estrutural é evidente quando se calcula o módulo de Young dos CNTs e se verifica valores da ordem de 1 TPa, enquanto o aço possui aproximadamente 210 GPa [179].

### 2.5.1 Tensor de Tensões

O conceito de tensão está originalmente relacionado à noção básica de pressão, que é a medida da força interna exercida sobre um material quando ele é submetido a uma carga externa. A principal diferença reside no fato de que o conceito de tensão amplia essa ideia de pressão para incluir situações em que as forças atuantes no material não são necessariamente perpendiculares (normais) à sua superfície [180].

Para analisar o estado de tensão em corpos materiais submetidas a deformações infinitesimais, usa-se um tensor tridimensional de segunda ordem conhecido como **tensor tensão de Cauchy**, representado pela letra grega  $\sigma$  [181].

O tensor de tensão  $\sigma_{ij}$  estabelece uma relação entre um vetor diretor de comprimento unitário  $\mathbf{n}$  com um vetor tensão  $\mathbf{T}^{(\mathbf{n})}$  sobre uma superfície imaginária perpendicular a  $\mathbf{n}$ , ou seja:

$$\mathbf{T}^{(\mathbf{n})} = \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2.72)$$

Porém, como o tensor  $\boldsymbol{\sigma}$  obedece a lei de transformação de tensores sobre uma mudança de coordenadas, a equação (2.72) pode ser reescrita como

$$T_j^{(n)} = \sigma_{ij} n_i \quad (2.73)$$

onde  $\sigma_{ij}$  possui a seguinte representação matricial:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix} \quad (2.74)$$

Em materiais isotrópicos e homogêneos verifica-se uma relação de simetria entre os termos  $\tau$  da matriz (2.74) em relação aos elementos da diagonal principal, ou seja:

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} \quad \tau_{xz} = \tau_{zx} \quad \tau_{yz} = \tau_{zy}$$

resultando, portanto, em seis componentes independentes na matriz (2.74):  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ ,  $\tau_{xy}$ ,  $\tau_{xz}$  e  $\tau_{yz}$ .

Os invariantes de tensões são quantidades que não mudam com rotação do sistema de coordenadas [182]. Os três invariantes principais ( $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ ) são:

$$I_1 = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z$$

$$I_2 = \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_z + \sigma_z \sigma_x - \tau_{xy}^2 - \tau_{yz}^2 - \tau_{xz}^2$$

$$I_3 = \det(\boldsymbol{\sigma})$$

O tensor de tensões pode ser expresso como a soma de dois outros tensores, o tensor hidrostático ( $\sigma_m$ ) e o tensor deviatório ( $s$ ), ou seja:

$$\sigma = \sigma_m I + s \quad (2.75)$$

onde  $I$  é o tensor identidade.

- **Tensor Tensão Hidrostática:** Esta componente do tensor de tensões descreve a mudança de volume sem alterar a forma do material. A título de ilustração do conceito, imagine um balão de borracha sendo inflado: embora o seu tamanho (volume) esteja variando continuamente ao longo do processo, a sua forma esférica permanece inalterada. Por conta dessa característica, esse tensor também é chamado de tensor de tensão volumétrica ou tensor de tensão normal média e é calculado por meio da expressão:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z}{3} \quad (2.76)$$

- **Tensor Tensão Deviatória:** Também conhecido como tensor desviador, essa é a parte do tensor de tensões que descreve as deformações do material que não alteram seu volume. Em outras palavras, o tensor deviatório representa uma medida da “distorção” de um material e pode ser matematicamente expresso como:

$$s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_m \delta_{ij} \quad (2.77)$$

A tensão de von Mises é derivadas da energia de distorção, que depende apenas da parte deviatória do tensor de tensões. A energia de distorção  $U_d$  é dada por:

$$U_d = \frac{1}{2G} s_{ij} s_{ij}$$

Onde  $G$  é o módulo de cisalhamento e  $s_{ij}$  são as componentes do tensor deviatório.

Assim, a tensão de von Mises  $\sigma_{VM}^k$  é:

$$\sigma_{VM}^k = \sqrt{\frac{3}{2} s_{ij} s_{ij}}$$

e  $s$  é o tensor deviatório dado por

$$\sigma_{VM}^k = \sqrt{\frac{(\sigma_x^k - \sigma_y^k)^2 + (\sigma_y^k - \sigma_z^k)^2 + (\sigma_x^k - \sigma_z^k)^2 + 6 \left[ (\tau_{xy}^k)^2 + (\tau_{yz}^k)^2 + (\tau_{zx}^k)^2 \right]}{2}} \quad (2.78)$$

## 2.5.2 Módulo de Young

Ao desenvolver um novo material, é necessário submetê-lo a testes de tensão e deformação para se obter uma compreensão mais clara sobre suas propriedades mecânicas e assim vislumbrar suas possíveis aplicações [183]. A análise da resposta estrutural do material submetido a uma carga externa, proporciona um conhecimento suficientemente preciso a respeito de suas capacidades e limitações no que tange à sua resistência, rigidez, ductibilidade e elasticidade [184].

Um dos testes mais comuns realizados para avaliar essas propriedades é o teste conhecido como **tensão-deformação** (*stress-strain*) que, como o próprio nome sugere, consiste em tensionar o material e estudar as suas fases de deformação até o momento da fratura.

Quanto às propriedades mecânicas, é de grande importância compreender os fenômenos decorrentes da aplicação de uma força sobre o material [185]. Essa grandeza é chamada de tensão ( $\sigma$ ) e expressa a força ( $F$ ) aplicada sobre uma certa área ( $A$ ) de uma seção transversal da estrutura, ou seja:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.79)$$

No entanto, quando se trata de um sistema 2D ou 3D, o cálculo da tensão deve levar em consideração que a força interna atuante numa pequena área de um plano possui três componentes, uma normal ao plano e outras duas paralelas ao mesmo. Por essa perspectiva é possível ver dois tipos distintos de tensões aplicadas sobre a região plana: A **tensão normal** ( $\sigma$ ) resultante da razão entre a componente da força normal ao plano e área (conforme a equação (2.79)), e a **tensão de cisalhamento** ( $\tau$ ), que resulta na divisão das componentes paralelas da força pela área.

Vale ressaltar que, sendo a seção plana uma região com área finita, o cálculo da tensão resultará em um valor que pode ser interpretado como uma média das tensões ao longo dessa área. No entanto, ao tender essa área à zero, as tensões passariam a ser pontuais e, a princípio, deveriam ser calculadas em cada um dos infinitos pontos que compõem a área da região considerada [186, 187]. Porém, um resultado matemático garante que não há necessidade de calcular o valor das tensões de infinitos pontos, pois as tensões em um plano dependem apenas das tensões de três planos ortogonais que atravessam o ponto (Figura 14). Dessa forma, como cada ponto possui três tensões, o *tensor de tensão* tem nove componentes que descrevem totalmente a tensão em um ponto da estrutura e pode ser expresso por meio da equação (2.74) [188, 189].

Quando um sistema está sob a ação de uma força de tensão, ocorre uma resposta do sistema a essa força na forma de uma deformação ( $\epsilon$ ), definida na direção da força aplicada como sendo a razão entre a variação de tamanho da estrutura ( $\Delta L$ )

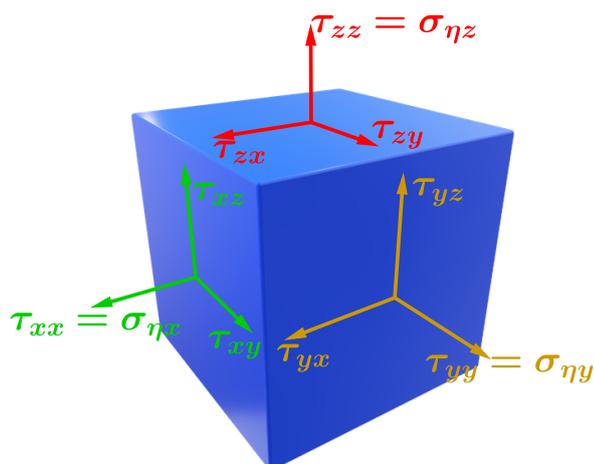


Figura 14 – Representação das componentes do tensor de tensão em um ponto do material.

pelo seu comprimento inicial  $L_0$ , ou seja:

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.80)$$

A grandeza  $\sigma$  é, portanto, adimensional e normalmente é expressa em termos percentuais da deformação. Assim, como cada valor da tensão possui uma deformação associada, é possível representar essa relação através de uma curva  $\epsilon \times \sigma$  (Figura 15) [190] e analisar as propriedades mecânicas de um sistema tensionado.

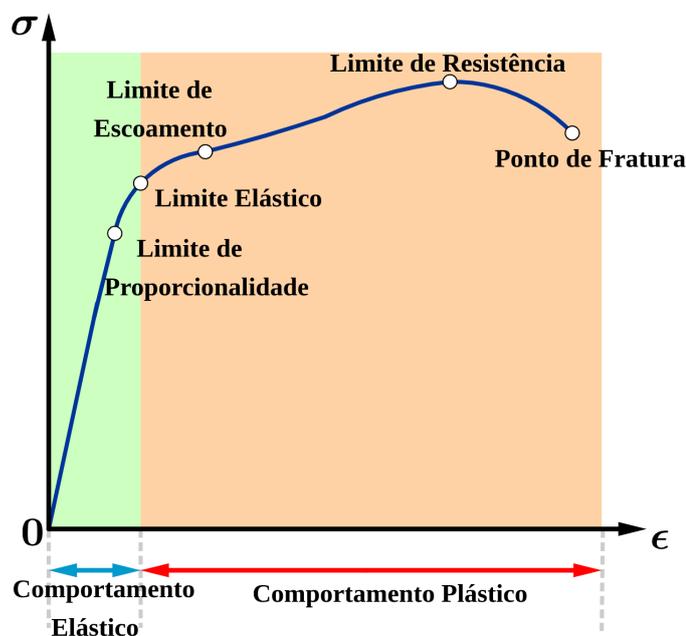


Figura 15 – Diagrama de tensão *versus* deformação para um metal dúctil submetido a tensão uniaxial.

Quando a tensão é pequena, o material ainda pode retornar ao seu comprimento inicial após a liberação da tensão sofrida por ele, essa é a **deformação elástica**. O valor de  $\epsilon$  correspondente à variação de zero a  $\Delta L$  dentro do regime elástico do sistema

é denominado de tensão crítica [156]. Se, deste ponto em diante, o material não reassumir o seu estado original mesmo após a liberação da tensão exercida sobre ele, o sistema entra no chamado regime de **deformação plástica**. Se a tensão continuar aumentando a partir desse ponto, em algum momento ocorrerá a ruptura do material, e o ponto em que este fenômeno acontece é denominado como **ponto de fratura** (Figura 15).

A curva tensão  $\times$  deformação (*stress-strain*) é um recurso essencial no estudo das propriedades mecânicas de um sistema submetido a alguma força de tensão, é através dessa curva que é possível calcular o módulo de elasticidade (também conhecido como Módulo de Young –  $Y_M$ ), a deformação de fratura (*Fracture Strain – FS*) e a resistência máxima (*Ultimate Strength – US*).

É possível ainda obter uma descrição mais precisa das regiões do sistema que sofrem maior impacto com o tensionamento, fazendo o cálculo das forças sobre cada átomo da estrutura em cada passo de tempo da simulação a partir das componentes do tensor de tensão por meio da equação (2.78).

A equação (2.78) é conhecida como tensão de von Mises [191] e os valores  $\sigma_{VM}^k$  trazem informações sobre os mecanismos de fratura e permite identificar a região da estrutura que teve sua fratura iniciada.

### 2.5.2.1 Influência da Temperatura

O módulo de Young de um material possui uma dependência direta com a temperatura a qual este material está submetido. Essa relação entre a elasticidade de um sólido com sua temperatura foi o objeto de um estudo resultante da colaboração entre dois notáveis físicos teóricos: o alemão Max Born [192] e o chinês Huang Kun [193]. A pesquisa realizada pela dupla no início da década de 1950 culminou na publicação do influente livro *Dynamical Theory of Crystal Lattices* em 1954 [194], que até os dias atuais continua a ser uma referência fundamental no estudo de redes cristalinas e de suas propriedades dinâmicas. Para se ter uma ideia sobre a importância e a influência deste trabalho, basta dizer que ele simplesmente consolidou a teoria das vibrações em redes cristalinas, que hoje é fundamental para o estudo de materiais sólidos. Eles estudaram o comportamento da elasticidade e a influência das vibrações térmicas nas propriedades mecânicas e elásticas dos materiais [195], resultando no modelo de dependência do módulo elástico com a temperatura, mencionado anteriormente.

No modelo matemático proposto por Born e Huang, o módulo de Young varia com a quarta potência da temperatura, um resultado que, apesar de ser perfeitamente compatível com a terceira lei da Termodinâmica é inútil para a maioria das aplicações práticas uma vez que só é válido para temperaturas próximas do zero absoluto [196].

A limitação do modelo Born-Huang foi demonstrada experimentalmente em 1961 por J.B. Wachtman Jr e colaboradores [197]. No referido experimento, a equipe de cientistas mediu o módulo de Young de diferentes materiais como, por exemplo, monocristais de óxido de alumínio com orientações cristalográficas variadas, numa faixa de temperatura de 77° a 850° K usando uma técnica de ressonância. Ajustando os resultados obtidos, eles mostraram de forma inequívoca que a relação de dependência do módulo elástico com  $T^4$  só ocorria numa faixa de temperatura bastante restrita. Diante dessa limitação, a equipe de Wachtman propôs um novo modelo que descreve o módulo de Young numa faixa de temperaturas mais elevada:

$$Y_M = Y_0 - BT e^{-T_0/T} \quad (2.81)$$

onde  $Y_0$ ,  $B$  e  $T_0$  são parâmetros empíricos.

No entanto, vale ressaltar que o modelo descrito pela equação (2.81) é fundamentalmente empírico e não elucidada de uma maneira clara como a temperatura e o módulo de Young estão relacionados. Uma das suas principais limitações foi evidenciada por Anderson que, em 1966, provou que essa equação só é aplicável nos casos em que a variação da razão de Poisson com a temperatura é muito pequena [198].

Outro importante e recente avanço na compreensão do efeito da temperatura nas constantes elásticas de um material foi o modelo proposto em 2014 por Reza Rahemi e Dongyang Li [196]. O modelo de Rahemi-Li é fundamentado na interação entre a estrutura cristalina do metal e seus elétrons:

$$Y(T) = \beta \phi^6 \quad (2.82)$$

onde  $\beta$  é um parâmetro cujo valor médio de para várias estruturas cristalinas é  $0,02233 \text{ GPa/eV}^6$  [199], e  $\phi$  é a função de trabalho do elétron que varia com a temperatura conforme a expressão:

$$\phi(T) = \phi_0 - \gamma \frac{K_B^2 T^2}{\phi_0} \quad (2.83)$$

onde  $\phi_0$  é o valor da função de trabalho em  $T = 0$ ,  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $\gamma$  é um parâmetro intrínseco do metal com valor dependente do tipo de estrutura cristalina que ele possui.

### 2.5.3 Razão de Poisson

Entre as principais propriedades mecânicas estudadas no contexto da ciência de materiais, encontramos a razão de Poisson ( $\nu$ ). Esse nome foi escolhido em homenagem ao grande físico e matemático francês **Siméon-Denis Poisson** [200] em decorrência às suas valiosas contribuições feitas ao longo do século XIX para a teoria da elasticidade [201].

A grandeza conhecida como razão de Poisson é uma variável adimensional, que relaciona a deformação sofrida por um material em direções perpendiculares à direção da força aplicada sobre ele. Matematicamente, a razão de Poisson para pequenas deformações pode ser expressa da forma:

$$\nu = -\frac{d\epsilon_{trans}}{d\epsilon_{axial}} = -\frac{d\epsilon_y}{d\epsilon_x} = -\frac{d\epsilon_z}{d\epsilon_x} \quad (2.84)$$

onde  $\epsilon_{trans}$  é a medida da deformação transversal, ou seja, perpendicular à força aplicada, enquanto  $\epsilon_{axial}$  é a deformação na mesma direção da força.

Para entendermos melhor de onde vem a relação (2.84), consideremos um material cúbico sendo esticado ao longo da direção  $x$  (Figura 16), ocasionando um alongamento medindo  $\Delta L$  na direção de aplicação da força (do eixo  $x$ ), ao passo que ocorre simultaneamente uma diminuição de  $\Delta L'$  nas direções  $y$  e  $z$ .

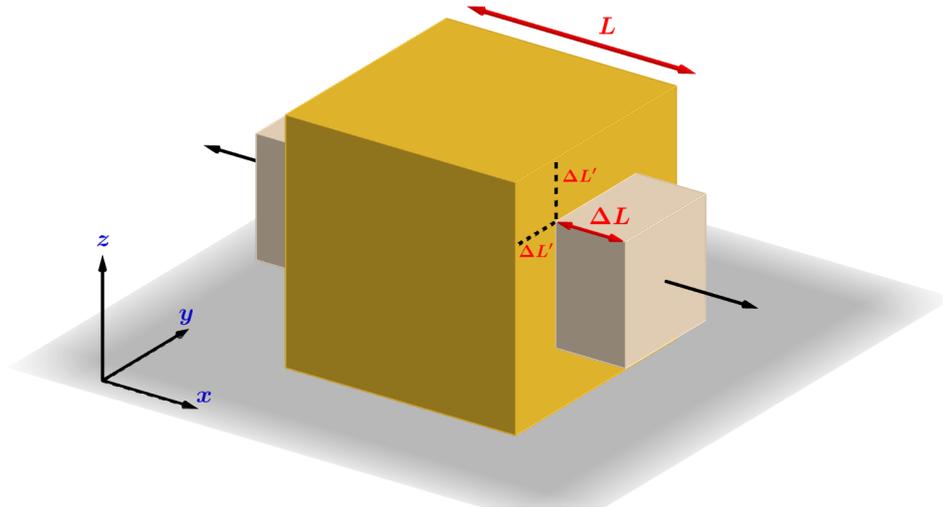


Figura 16 – Material cúbico linearmente elástico e isotrópico sujeito a ação de uma força ao longo do eixo  $x$ .

As tensões infinitesimais ao longo de cada direção são dadas por

$$d\epsilon_x = \frac{dx}{x}, \quad d\epsilon_y = \frac{dy}{y}, \quad d\epsilon_z = \frac{dz}{z}. \quad (2.85)$$

Considerando que a razão de Poisson se mantém constante durante o processo de deformação infinitesimal e que, pela relação expressa em (2.84), podemos afirmar

$$dy = dz = -\nu dx,$$

Portanto, integrando as expressões (2.85) no intervalo  $[L, L + \Delta L]$ , teremos:

$$-\nu \int_L^{L+\Delta L} \frac{dx}{x} = \int_L^{L+\Delta L'} \frac{dy}{y} = \int_L^{L+\Delta L'} \frac{dz}{z},$$

que resulta em

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L}\right)^{-\nu} = \ln\left(1 + \frac{\Delta L'}{L}\right). \quad (2.86)$$

Usando a expansão de Maclaurin [202] até o 2º termo da função  $\ln(1+x)$  em ambos os lados da equação (2.86), chegamos em:

$$-\nu\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta L^2}{2L^2}\right) = \frac{\Delta L'}{L} - \frac{\Delta L'^2}{2L^2}. \quad (2.87)$$

Como os termos  $\Delta L$  e  $\Delta L'$  representam incrementos muito pequenos, quando elevados ao quadrado ficam menores ainda e podem ser desprezados na equação sem prejuízos significativos ao resultado final. Assim, o valor de  $-\nu$  será:

$$\nu \approx -\frac{\Delta L'}{\Delta L} \quad (2.88)$$

Um material elástico, linear e isotrópico deve ter um módulo de Poisson situado no intervalo  $[-1,0.5]$  [203, 204]. Essa restrição se deve à imposição de que o módulo de Young, de cisalhamento e volume do material sejam sempre coeficientes positivos, o que garante a estabilidade mecânica dos materiais [205]. Apesar do referido intervalo contemplar uma margem negativa, a maior parte dos materiais apresenta uma razão de Poisson positiva, ou seja, situada no intervalo  $[0,0.5]$ . Assim, se idealizarmos um material perfeitamente incompressível submetido a deformações elásticas, veríamos esse material apresentar o maior valor possível para a razão de Poisson, ou seja,  $\nu = 0.5$ . A borracha é um exemplo de material cujo valor de  $\nu$  chega bastante perto desse ideal de incompressibilidade [206].

Há uma curiosa classe de materiais que apresentam coeficientes de Poisson negativos, ou seja, eles se expandem lateralmente quando são esticados ao longo do seu eixo longitudinal [207]. Esse são os chamados **materiais auxéticos**, dentre os quais se encontram, por exemplo, certos tipos de espumas poliméricas, certas categorias de estruturas celulares [208] e dobraduras de origami [209]. Encontramos mais exemplos de materiais auxéticos que podem ir além do limite superior de  $\nu = 0.5$  em determinadas direções. Dentre eles, encontramos estruturas com formato de favo de mel [210] e também nanoestruturas como os nanotubos de carbono com quiralidade zigue-zague [211, 212].

Esse comportamento anisotrópicos que alguns materiais podem apresentar, refletem suas estruturas internas altamente direcionadas, possibilitando respostas mecânicas que se ajustam conforme a orientação da força aplicada sobre o material. Por conta dessa complexidade inerente a diferentes tipos de materiais, é importante compreender a razão de Poisson nos casos em que os materiais apresentam respostas mecânicas em todas as direções, e também nas situações em que essa característica não é inerente ao material, como é o caso dos nanotubos baseados em alótropos de carbono analisados no presente trabalho.

## Materiais Isotrópicos

Os materiais isotrópicos são caracterizados por possuírem propriedades mecânicas iguais em todas as direções. Assim, quando um material desse tipo é submetido a forças que o comprimem, ele não será deformado em todas as direções espaciais, mas apenas na direção da força aplicada [213]. Esse comportamento é descrito pela Lei de Hooke generalizada [188], segundo a qual para um material isotrópico e linear, as componentes da deformação ( $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ ) em função das tensões ( $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ ) são dadas por:

$$\begin{cases} \epsilon_{xx} = \frac{1}{Y_M} [\sigma_x - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \\ \epsilon_{yy} = \frac{1}{Y_M} [\sigma_y - \nu(\sigma_{zz} + \sigma_{xx})] \\ \epsilon_{zz} = \frac{1}{Y_M} [\sigma_z - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})] \end{cases}$$

onde  $\epsilon_x, \epsilon_y$  e  $\epsilon_z$  são as deformações nas direções  $x, y$  e  $z$ ;  $\sigma_x, \sigma_y$  e  $\sigma_z$  são as tensões nas direções  $x, y$  e  $z$ ;  $Y_M$  e  $\nu$ , são o Módulo de Young e a razão de Poisson, respectivamente.

Essas equações podem ainda ser escritas em uma única expressão mais resumida:

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{Y_M} \left[ \sigma_{ij}(1 + \nu) - \nu \delta_{ij} \sum_k \sigma_{kk} \right] \quad (2.89)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker [214].

## Materiais Anisotrópicos e Ortotrópicos

Os materiais classificados como ortotrópicos constituem uma categoria especial daqueles conhecidos como anisotrópicos pois, enquanto estes apresentam propriedades físicas variáveis de acordo com a direção dentro do material, aqueles apresentam variações de suas propriedades ao longo de três direções mutuamente perpendiculares (mas não simétricas) entorno desses eixos principais [215].

Em um material anisotrópico, a tensão  $\sigma$  e a deformação  $\epsilon$  estão relacionadas com a matriz de rigidez elástica  $C$  por meio da equação:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.90)$$

onde  $\sigma_x, \sigma_y$  e  $\sigma_{xy}$  correspondem, respectivamente, às componentes de tensão normal nas direções  $x, y$  e de cisalhamento (plano  $-xy$ ). De forma análoga,  $\epsilon_x, \epsilon_y$  são as tensões normais enquanto  $\gamma_{xy}$  é a de cisalhamento. Os coeficientes  $C_{11}$  e  $C_{12}$  são relativos aos módulos de elasticidade,  $C_{12}$  é a razão de Poisson generalizada e  $C_{66}$  o módulo de

cisalhamento, ou seja, esses termos são as constante elásticas da matriz de rigidez  $C$  reduzida, considerando apenas os termos relevantes para duas dimensões[203].

A equação (2.90) é válida para estruturas bidimensionais, como monocamadas, filmes finos, etc.

Podemos aplicar a seguinte transformação de coordenadas para expressar tanto as deformações perpendiculares entre si escritas na equação (2.97) quanto a de cisalhamento  $\gamma$  em uma direção  $\theta$  qualquer:

$$\begin{cases} \epsilon_{\theta} = \epsilon_x \cos^2(\theta) + \epsilon_y \sin^2(\theta) + \gamma_{xy} \sin(\theta) \cos(\theta) \\ \epsilon_{\perp} = \epsilon_x \sin^2(\theta) + \epsilon_y \cos^2(\theta) - \gamma_{xy} \sin(\theta) \cos(\theta) \\ \gamma_{\theta} = (\epsilon_y - \epsilon_x) \sin(\theta) \cos(\theta) + \gamma_{xy} (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) \end{cases} \quad (2.91)$$

Dessa forma, sabendo que a matriz de rigidez rotacionada  $C'_{ij}$  estabelece uma relação entre a deformação e a tensão na direção  $\theta$  combinando os termos da matriz original  $C_{ij}$  com os fatores angulares, teremos então que os novos valores da tensão e deformação,  $\sigma'_x$  e  $\epsilon'_x$  são inversamente proporcionais ao módulo de Young na direção  $\theta$  [216], ou seja:

$$\sigma'_x = \frac{1}{Y(\theta)} \epsilon'_x \quad (2.92)$$

A equação (2.92) descreve como a direção rotacionada  $\theta$  influencia a contribuição dos elementos da matriz  $C_{ij}$  por um fator de proporcionalidade intermediado pelo módulo de Young na direção  $\theta$ .

Agora, escrevendo a inversa do módulo de Young presente na equação (2.92) em termos dos elementos da matriz de flexibilidade ( $S_{ij}$ ) [217, 187], obtemos:

$$\frac{1}{Y(\theta)} = S_{11} \cos^4(\theta) + S_{22} \sin^4(\theta) + (2S_{12} + S_{66}) \sin^2(\theta) \cos^2(\theta) \quad (2.93)$$

onde cada função trigonométrica que aparece no lado direito da equação reflete a decomposição angular da deformação e sua respectiva contribuição na resposta elástica sofrida pelo material na direção inclinada  $\theta$ . Assim, o termo  $\cos^4(\theta)$  quantifica a influência da direção  $x$  original na nova direção  $\theta$  inclinada e, de forma análoga, os termos  $\sin^4(\theta)$  e  $\sin^2(\theta) \cos^2(\theta)$  representam, respectivamente, as influências das direções  $y$  e das interações relativas ao cisalhamento (combinação das direções  $x$  e  $y$ ).

Portanto, usando a notação de Voigt [218] para escrever os termos da matriz de flexibilidade  $S_{ij}$  em função dos elementos da matriz de rigidez  $C_{ij}$  para discriminar as contribuições individuais das constantes elásticas, temos:

$$S_{11} = \frac{C_{22}}{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}, \quad S_{22} = \frac{C_{11}}{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}, \quad S_{12} = \frac{C_{12}}{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}, \quad S_{66} = \frac{1}{C_{66}} \quad (2.94)$$

Dessa forma, multiplicando a equação (2.93) por  $C_{11}C_{22} - C_{12}^2$  e reorganizando os termos resultantes, obtemos a expressão para o módulo de Young  $Y(\theta)$  para materiais anisotrópicos em função das constantes elásticas  $C_{ij}$ , e levando em consideração as direções principais da deformação do material [219]:

$$Y(\theta) = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11} \sin^4(\theta) + \left( \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12} \right) \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) + C_{22} \cos^4(\theta)} \quad (2.95)$$

A razão de Poisson em uma direção arbitrária  $\theta$ , expressa como um material se deforma lateralmente ( $\epsilon_{\perp}$ ) em relação à deformação longitudinal ( $\epsilon$ ) quando uma força é aplicada em uma direção arbitrária  $\theta$ :

$$\nu(\theta) = -\frac{\epsilon_{\perp}(\theta)}{\epsilon(\theta)} \quad (2.96)$$

Os termos de deformação axial  $\epsilon(\theta)$  e transversal  $\epsilon_{\perp}(\theta)$  da equação (2.96) podem ser expressos em termos dos coeficientes de elasticidade por meio da relação:

$$\begin{cases} \epsilon(\theta) = S_{11}\sigma(\theta) + S_{12}\sigma_{\perp}(\theta) \\ \epsilon_{\perp}(\theta) = S_{12}\sigma(\theta) + S_{22}\sigma_{\perp}(\theta) \end{cases} \quad (2.97)$$

onde os termos  $S_{ij}$  são os elementos da matriz de flexibilidade inversa que, por sua vez, está relacionada ao tensor de elasticidade  $C_{ij}$  [220].

Assim, de forma semelhante ao que foi feito para se chegar na expressão para o módulo de Young  $Y(\theta)$ , para se deduzir a expressão que descreve a razão de Poisson  $\nu$  em uma direção  $\theta$  arbitrária ( $\nu(\theta)$ ), partimos da definição expressa na equação (2.96) e da forma como cada fator do quociente é escrita em termos dos coeficientes de elasticidade mostrada na equação (2.97). Em seguida, usamos novamente a notação de Voigt para reescrever os termos da matriz  $S_{ij}$  em função de  $C_{ij}$  por meio das relações apresentadas na expressão (2.94), que nos leva finalmente à equação:

$$\nu(\theta) = \frac{C_{12}(\cos^4\theta + \sin^4\theta) - \left( C_{11} + C_{22} - \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} \right) \cos^2\theta \sin^2\theta}{C_{11} \sin^4\theta + \left( \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12} \right) \cos^2\theta \sin^2\theta + C_{22} \cos^4\theta}, \quad (2.98)$$

#### 2.5.4 Propriedades Térmicas

Usando um *ensemble* canônico ( $NVT$ ), as simulações das propriedades térmicas levam em consideração uma rampa de temperatura iniciada em  $T_0$  e finalizada

em  $T_f$  ao longo de um intervalo de tempo. O uso desse *ensemble* permite o cálculo das energias cinética e potencial do sistema a cada determinado número de passos de tempo e, com os resultados obtidos, é possível verificar as transições de fase e ponto de derretimento da estrutura por meio da análise de um gráfico  $E_{total} \times T$  [156]. O cálculo da capacidade térmica  $C_V$  em *ensembles* com volume constante ( $NVT$ ) pode ser realizado a partir da derivada da energia total em relação à temperatura, ou seja:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (2.99)$$

onde  $E$  é a energia total do sistema,  $T$  a temperatura e  $V$  o volume. Os picos (positivos ou negativos) da curva resultante dessa função representam as transições de fase do material a partir do aumento da temperatura. Em simulações MD, esse cálculo pode ser feito numericamente através do ajuste linear dos dados obtidos na simulação (Figura 17).

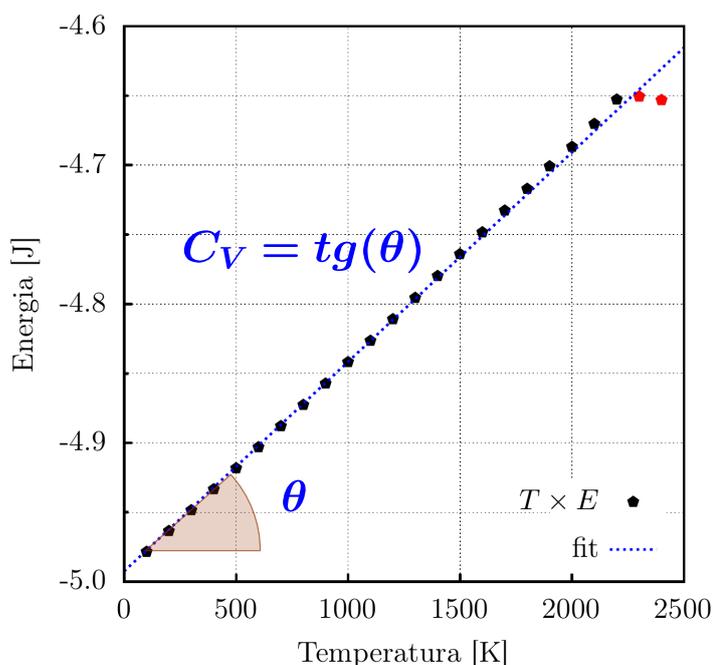


Figura 17 – Cálculo numérico da capacidade térmica  $C_V$  de um sistema.

Os picos positivos ou negativos que aparecem em um gráfico de  $C_V$  indicam transições de fase do material, ou seja, refletem o estado de agregação das partículas formando novos arranjos estruturais e mudanças das propriedades eletrônicas.

A morfologia e a própria dimensão reduzida impõem forte influência sobre as nanoestruturas, resultando em mudanças de fase atípicas quando comparadas a materiais macroscópicos. Isso ocorre porque sistemas em escalas nanométricas possuem uma alta razão superfície/volume, uma vez que em tais sistemas a maior parte dos átomos se encontra em sua superfície, não espalhados ao longo do seu volume, como ocorre em materiais com dimensões suficientemente maiores [221,

[222, 223]. Dessa forma, os efeitos de superfície afetam as propriedades térmicas dos nanomateriais de uma forma totalmente diferente do que ocorre com materiais volumétricos [224], uma vez que as interações atômicas nas bordas e na própria superfície dos nanomateriais ocorrem sob um regime menor de vizinhos atômicos e com maior energia superficial, propiciando transições de fase com características distintas [225].

Essas transições de fase podem ser verificadas graficamente por meio da análise dos pontos críticos no gráfico com a energia total do sistema em função da temperatura. Normalmente, esses gráficos são caracterizados por mostrar as transições de fase ou rearranjos estruturais do sistema por meio de discontinuidades ou variações abruptas na curva de energia total (Figura 18).

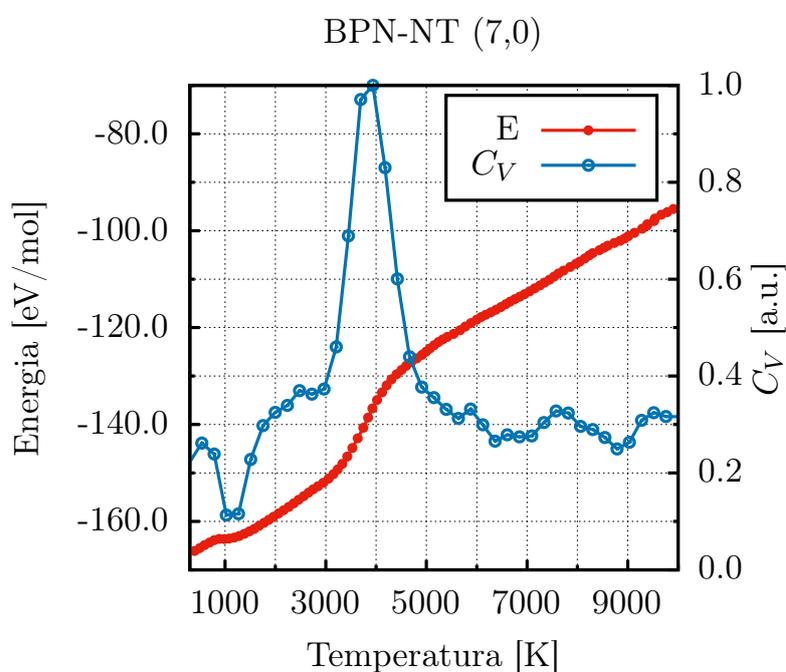


Figura 18 – Pontos críticos de uma curva  $C_V$  normalizada à medida que a temperatura aumenta.

Durante o processo de sublimação da nanoestrutura, os maiores picos da curva  $C_V$  correspondem a aumento rápido da energia total em decorrência da quebra de ligações interatômicas ordenadas do material, seguidas de novos rearranjos desordenados em sua superfície. Os picos menores refletem transições intermediárias ou formação de fases metaestáveis, formações estas menos comuns de serem verificadas em materiais macroscópicos.

No entanto, para obter um entendimento mais completo a respeito do comportamento térmico de uma nanoestrutura, é preciso ir além da análise dos pontos críticos na curva de capacidade térmica. Por exemplo, para entender a velocidade da propagação de calor em um material, é preciso focar a análise na difusividade térmica  $D_T$  [226], uma medida que relaciona a capacidade calorífica volumétrica ( $C_V\rho$  em  $J/m^3K$ ) e a

condutividade térmica  $\kappa$  ( $W/mK$ ) por meio da equação:

$$D_T = \frac{\kappa}{C_V \rho} \quad (2.100)$$

onde  $\rho$  é a densidade do material dado em  $kg/m^3$ .

Além disso, a difusividade térmica  $D_T$  funciona como uma relação de proporcionalidade entre a variação da temperatura com o tempo e à forma como a temperatura varia espacialmente através da equação do calor [227] expressa da forma:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T \quad (2.101)$$

A compreensão detalhada desse fenômeno em um nanomaterial, é um fator decisivo quando se deseja aplicá-lo na construção de alguma dispositivo que demanda um processo rápido de resfriamento para o seu funcionamento adequado [228].

Outra medida importante no estudo das propriedades térmicas de nanoestruturas, principalmente quando se trata de nanotubos de carbono, é a expansão térmica  $\alpha$ . A relevância nesse tipo de análise se deve à alta anisotropia verificada nos CNTs e em suas variedades alotrópicas [229], pois nessas estruturas encontramos coeficientes de expansão térmica quase nulos e até negativos em alguns casos [230]. Assim, sabendo que sistemas nanométricos de baixa dimensionalidade (como os nanotubos de carbono, por exemplo) os átomos possuem uma ligação covalente forte, mas um grau de coordenação baixo, resulta no aumento de temperatura da estrutura que, por sua vez, pode facilmente ocasionar a sua contração ao invés da expansão. O coeficiente de expansão/contração térmica volumétrica  $\alpha_V$  pode ser calculado de acordo com a relação:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.102)$$

onde  $V$  é o volume e  $T$  a temperatura.

No caso dos nanotubos, o valor de  $\alpha_V$  dará informações a respeito da expansão/contração ao longo eixo axial. Assim, a contração (expansão negativa) ocorrerá quando  $\alpha_V$  for negativo, refletindo as contribuições das vibrações atômicas (fônons) de baixa frequência que dominam o comportamento térmico longitudinal do nanotubo [231]. Mas em temperaturas mais elevadas, os modos fônicos de alta frequência assumem o domínio e conseguem promover uma expansão positiva [232].

Por fim, vale ressaltar que a escolha de qual propriedade térmica será enfatizada durante a análise de um nanomaterial dependerá diretamente dos objetivos que se desejam alcançar com os resultados da pesquisa, ou até mesmo o tipo de aplicação prática a qual se destina o nanomaterial em estudo. Assim, se a meta final for a aplicação em dispositivos nanoeletrônicos, por exemplo, a pesquisa deverá focar sobretudo na condutividade térmica, uma vez que a controle do calor é uma tarefa

bem mais desafiadora de ser feita com sucesso em escalas nanométricas. Se, no entanto, o objetivo for a aplicação do nanomaterial em dispositivos que funcionam sob condições térmicas extremas, o pesquisador deve se debruçar sobre a estabilidade e a expansão térmica. E ainda existem os casos em que se exige uma abordagem integrada, combinando as diferentes possibilidades de análise térmica a fim de obter um quadro mais amplo sobre o desempenho e a adequação do material para aplicações específicas [88, 233].

## CAPÍTULO

## 3

# Metodologia

## 3.1 LAMMPS

O LAMMPS [234] é um pacote de simulação de dinâmica molecular clássica especialmente projetado para modelar, de forma eficiente e em modo paralelo, sistemas compostos por apenas algumas partículas ou até mesmo bilhões delas [235, 81]. O pacote é distribuído como código aberto sob os termos da Licença Pública Geral (*General Public Licence*) (GPL) por *Sandia National Laboratories*, que é um laboratório especializado em sistemas de defesa e desenvolvido como uma instalação do Departamento de Energia (*Department of Energy*) (DOE).

Esse software foi desenvolvido com a capacidade de se tornar adaptável ao uso de diferentes tipos de campos de força, átomos e condições de contornos. Dessa forma, ele se torna bastante eficaz para a realização de modelagens envolvendo átomos, moléculas orgânicas, proteínas, cadeias de DNA, materiais granulares, metais, conjuntos de partículas rígidas e combinação híbridas desses átomos. Também é capaz de realizar cálculos precisos envolvendo potenciais reativos, tais como Lennard-Jones, Buckingham, Morse, Yukawa; potenciais de múltiplos corpos como TersoFF, REBO, AIREBO, ReaxFF, COMB, campo de forças do elétron e potenciais poliméricos [85].

A arquitetura do LAMMPS foi projetada visando a eficiência de execução em qualquer local de trabalho, mesmo em computadores domésticos. No entanto, o melhor do seu desempenho é obtido quando utilizado em uma rede paralela de computação que compile C++ e suporte a biblioteca de mensagens Interface de Passagem de Mensagem *Message Passing Interface* (MPI), o que inclui máquinas que funcionam em paralelismo com a distribuição de informações na memória e *clusters*. Além disso, o LAMMPS é mais eficiente (no sentido de computação paralela) para a modelagem de

sistemas compostos por partículas que preenchem uma caixa retangular tridimensional com densidade aproximadamente uniforme [235].

A metodologia adotada no LAMMPS possui uma série de etapas bem definidas para a realização de simulações. O primeiro passo é estabelecer a configuração do sistema em estudo, bem como as condições de contorno e ambientais que serão aplicadas ao longo da simulação.

Antes do início da simulação, os átomos do sistema em estudo são submetidos apenas a condições geométricas baseadas na estrutura da rede (**Parâmetros Iniciais**). Logo após essa etapa de arranjo inicial os átomos passam por um processo chamado de relaxamento, onde se movem para ajustar suas posições dentro do sistema, buscando configurações de menor energia potencial, alcançando um estado de equilíbrio do sistema (etapa de **Minimização**).

Uma vez que o equilíbrio é alcançado e as condições de carregamento e contorno são definidas, a simulação é iniciada. Durante a execução, as coordenadas atômicas evoluem ao longo do tempo e suas posições são registradas em um arquivo de trajetória.

A análise das propriedades mecânicas do sistema em estudo, como um nanotubo por exemplo, pode ser realizada a partir da evolução temporal dessa trajetória. É importante especificar quais variáveis estatísticas do conjunto de dados devem ser mantidas constantes durante a simulação, ou seja, o tipo de *ensemble* (como é feito nas etapas de **Termalização** e **Equilíbrio**, por exemplo). Quaisquer correções necessárias são introduzidas nas fases relevantes da simulação e permanecem ativas até serem desativadas. Este processo é crucial para garantir a precisão e confiabilidade dos resultados obtidos nas simulações [81].

A versão atual do LAMMPS é escrita em C++ e seu código é *Open-Source* (permitindo o uso de bibliotecas opcionais para o processamento) e pode ser executado a partir de um *script* de entrada.

## Arquivo de *Input* do LAMMPS

O arquivo de entrada do LAMMPS (*Input*) é um *script* que contém todos os parâmetros necessários para a simulação, organizado em diversas seções. Diferente de muitos programas que leem e processam todo o *script* antes de iniciar a execução, o LAMMPS realiza os cálculos lendo e processando os comandos uma linha de cada vez. Ao finalizar as execuções expressas nas diversas linhas de comando, o LAMMPS é encerrado automaticamente.

Nas seções a seguir, serão apresentadas a estrutura geral de um *script* LAMMPS

voltado para a simulação de *stress-strain* de uma nanoestrutura baseada em carbono:

## Parâmetros Iniciais

A seção do script LAMMPS que trata dos “Parâmetros Iniciais” é de fundamental importância para configurar a simulação e definir as condições iniciais do sistema. Ela estabelece a base para a execução da simulação e para a correta interpretação dos resultados. Segue um exemplo dessa seção:

```
1 units          real
2 dimension     3
3 boundary      p m m
4 atom_style    charge
5 read_data     nanotube.charge
```

- **units:** A este parâmetro pode-se atribuir os valores “real”, “metal”, “lj”, etc. O `units` estabelece o estilo das unidades de todas as quantidades especificadas no input e no arquivo de dados, bem como as quantidades de saída para a tela e arquivo de log de uma simulação.
- **dimension:** Nos permite manipular a dimensionalidade da simulação. Por padrão, o LAMMPS executa simulações 3D porém, se quisermos executar uma simulação 2D, este comando deve ser usado antes de configurar uma caixa de simulação por meio dos comandos `create_box` ou `read_data`. Dessa forma, podemos concluir que os valores possíveis para `N` são 2 e 3.
- **boundary:** O estilo dos limites para a caixa de simulação em cada dimensão é determinado por uma única letra para ambas as faces inferior e superior ou por duas letras distintas para a face inferior e superior. Neste trabalho, foram utilizados os estilos *p* nas direções *x* e *y* (indicando uma caixa periódica nessas direções) e *m* na direção *z* (indicando uma caixa não periódica nessa direção). A compactação na direção *z* é limitada pelo valor especificado nos dados ou no arquivo de reinicialização ou definido pelo comando `create_box`. Se a face superior da dimensão *z* tiver um valor de 50,0 no arquivo de dados, ela será posicionada em  $\geq 50,0$  mesmo que a extensão máxima de todos os átomos seja menor que 50,0. Isso pode ser útil para iniciar uma simulação com uma caixa vazia ou para deixar espaço em um lado da caixa. De forma resumida, os estilos possíveis para serem atribuídos ao parâmetro `boundary` são:
  - **p** é periódico.
  - **f** é não periódico e fixo.

- **s** é não periódica e compactada.
- **m** é não periódico e compactada com um valor mínimo.
- **atom\_style**: O estilo de átomos em uma simulação determina suas propriedades e impacta o armazenamento, comunicação e registro no arquivo de dados. O mais comum é escolher um único estilo por simulação. Caso alguns átomos não possuam todas as propriedades do estilo escolhido, é aconselhável usar um estilo mais básico que as inclua. Por exemplo, o estilo *charge* é usado quando a carga elétrica dos átomos importa, enquanto o estilo *bond* é útil quando alguns átomos têm ligações e outros não.
- **read\_data**: Lê um arquivo de dados contendo as informações sobre os átomos da estrutura (Figura 19) que o LAMMPS precisa para executar uma simulação.

## Campo de força

O campo de força é fundamental para determinar como as partículas interagem umas com as outras durante a simulação. Essa parte do *script* determina o tipo de potencial e os coeficientes de interação para as partículas do sistema. Segue abaixo um exemplo de como implementar esses parâmetros numa simulação:

```
1 pair_style      <name_pot> <type_pot>
2 pair_coeff      * * coef_pot.reaxff <type_atom>
```

- **pair\_style**: Define o estilo de potencial que será usado para calcular as interações entre os pares atômicos. No lugar de `<name_pot>`, deve ser escrito o nome do potencial de interação que será utilizado na simulação, como `airebo`, `tersoff` ou `reax`, por exemplo. Dependendo do potencial escolhido, o nome que deve ser colocado em `<type_pot>` deverá caracterizar o potencial escolhido para fazer a simulação. Assim, se o potencial for o `airebo` com, por exemplo, `2.0 1 1` no lugar do `<name_pot>`, o `2.0` representa uma versão específica do `airebo`, e os dois `1` subsequentes são parâmetros adicionais que podem variar dependendo da versão do potencial e da configuração específica da simulação. Porém, se a simulação envolver um sistema mais complexo onde é mais desejável ter um controle maior sobre as reações químicas, pode-se escrever `reax/c` no lugar de `<name_pot>`. A versão `reax/c` do potencial ReaxFF é mais flexível e permite uma variedade de funcionalidades, como ajustar os parâmetros de reação durante a simulação. Nesse caso, o termo `NULL` pode ser colocado no lugar de `<type_pot>`, onde indicará que os parâmetros do potencial (chamados de `pair_coeff`) serão especificados posteriormente.

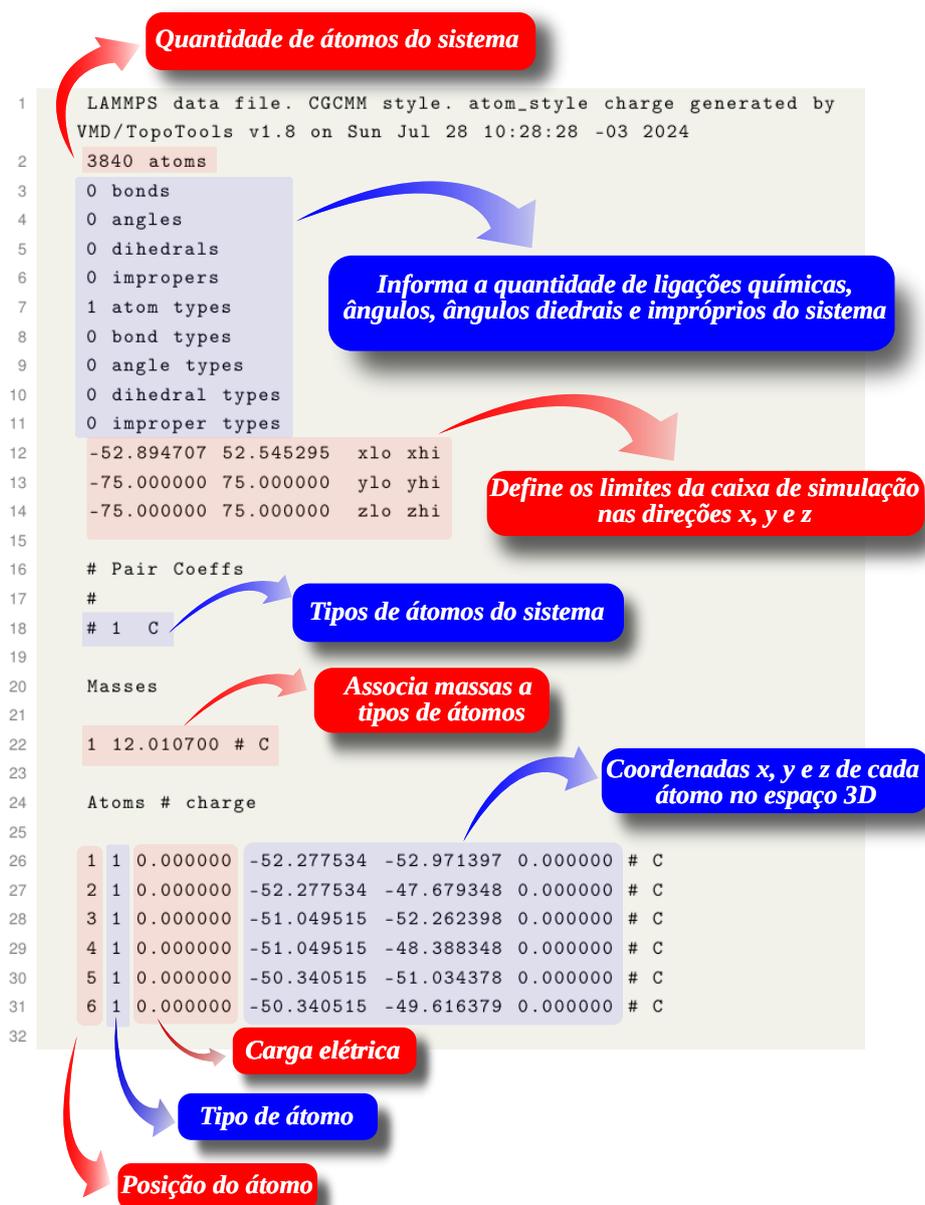


Figura 19 – Ilustração de uma parte de um arquivo `.charge`, mostrando como ele organiza as informações sobre a geometria e as características do sistema que será simulado com o software LAMMPS.

- **pair\_coeff**: Define os coeficientes do potencial `<name_pot>`, especificando quais átomos e que tipo de parâmetros estão sendo usados. Os dois asteriscos `**` indicam que os coeficientes estão sendo definidos para todas as combinações possíveis de tipos atômicos. Logo em seguida, é feita uma referência ao arquivo `<coef_pot>`, que contém os parâmetros específicos do potencial determinado na parte do script denominada `<name_pot>`. Por último, é preciso indicar o tipo de partícula para a qual o potencial está sendo definido. Para isso, basta colocar, por exemplo, um `C` no parte do script nomeada como `<type_atom>` para indicar que a estrutura em estudo é composta apenas por átomos de carbono.

## Minimização

O processo de minimização da estrutura tem o objetivo de relaxar as posições atômicas do sistema de forma iterativa, a fim de encontrar uma configuração de menor energia potencial.

A convergência do processo é controlada por um parâmetro de tolerância para a energia potencial, definido como `Tol_Ep`. Esse valor especifica o limite máximo para a variação de energia entre etapas consecutivas. Quando a diferença entre os valores de energia de duas etapas sucessivas se torna menor que `Tol_Ep`, considera-se que o sistema atingiu um estado convergente. No LAMMPS, a minimização é dividida em duas fases: uma etapa inicial, rápida, com o objetivo de aproximar o sistema de um mínimo local de energia, e uma segunda etapa mais detalhada e precisa, que refina a minimização para alcançar uma convergência rigorosa. Ambas as etapas podem utilizar o mesmo valor de tolerância para garantir a consistência dos resultados.

Outro parâmetro importante no processo é o número máximo de iterações, denominado `Iter_max`. Esse valor define o limite superior de ciclos que a simulação pode realizar em cada uma das etapas de minimização. Caso a convergência não seja atingida antes de `Iter_max`, a minimização é interrompida, evitando que o processo continue indefinidamente. A escolha de `Iter_max` deve equilibrar a precisão desejada e o tempo de computação disponível, sendo frequentemente o mesmo para ambas as fases.

É comum repetir o processo de minimização várias vezes para garantir que o sistema tenha atingido o estado de energia mínima global ou pelo menos um mínimo local suficientemente estável. Essa abordagem iterativa permite que o sistema explore diferentes configurações, aumentando a probabilidade de encontrar a estrutura de menor energia. A quantidade de repetições necessárias depende das características do sistema e do nível de precisão requerido pelo executor da simulação.

```
1  variable      Tol_Ep1 equal 1.0e-4
2  variable      Tol_Ep2 equal 1.0e-6
3  variable      Iter_max1 equal 1000
4  variable      Iter_max2 equal 10000
5
6  % Primeiro ciclo de minimizacao (minimizacao rapida inicial)
7  minimize      ${Tol_Ep1} ${Tol_Ep1} ${Iter_max1} ${Iter_max1}
8  % # Segundo ciclo de minimizacao (minimizacao precisa)
9  minimize      ${Tol_Ep2} ${Tol_Ep2} ${Iter_max2} ${Iter_max2}
10 % # Escrever a configuracao minimizada
11 write_data    sistema_minimizado.data
```

## Equilibração

O processo de equilibração da estrutura durante a simulação MD consiste em estabilizar o sistema modelado, ou seja, garantir que ele atinja o estado de menor energia de tal forma que variáveis como temperatura e pressão se aproximem o máximo possível dos valores pré-estabelecidos no script. Um sistema previamente equilibrado, faz a simulação gerar resultados mais confiáveis, que realmente representem de forma mais realista as condições impostas ao sistema em estudo.

Há várias maneiras de se preparar a parte da equilibração em um script lammps, mas todos seguem basicamente o mesmo protocolo:

```

1  velocity all create 300.0 12345 mom yes rot yes
2  reset_timestep 0
3  fix 1 all npt temp 300.0 300.0 100.0
4  timestep 0.001      # passo de tempo em picossegundos (ajustavel)
5  run 100000         # numero de passos (ajustavel)
6  unfix 1
7  write_restart equilibration.restart # salva o estado final

```

Primeiramente, o comando de inicialização das velocidades é utilizado para definir a velocidade inicial de cada partícula no sistema. A velocidade escolhida pode até ser nulas, mas é mais comum atribuir valores aleatórios em uma distribuição de Maxwell-Boltzmann ou uma Gaussiana, partindo de uma temperatura escolhida [236]. As direções tomadas pelas partículas são escolhidas aleatoriamente, mas o momento linear total deve permanecer nulo (`mom yes`). Assim, a probabilidade de uma partícula a uma temperatura  $T$  possuir uma velocidade inicial  $v$  é dada por

$$P(v) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (3.1)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

O comando `velocity` também faz o sistema ser “aquecido” até a temperatura no *script* (`create 300.0`), além ajustar as velocidades das partículas do sistema e impedindo-o de rotacionar em torno de seu próprio centro de massa (`rot yes`).

Após esse conjunto de definições por meio do comando `velocity`, o contador de passos de tempo da simulação é zerado através do comando `reset_timestep 0`, para que a contagem seja iniciada na própria etapa de equilibração, um procedimento que facilita o controle das etapas subsequentes. Dessa forma, o passo seguinte da simulação de equilibração consiste em impor restrições de temperatura e pressão por meio do comando `fix`, onde recomenda-se o uso do ensemble NPT (que controla as condições de pressão e temperatura do sistema). Aqui deve-se ajustar também a pressão e a temperatura para valores fixos, cujo controle é regulado por um parâmetros de amortecimento para garantir que o sistema atinja uma configuração estável.

O passo seguinte é configurar o passo de tempo da simulação (`timestep`) que, via de regra, deve ser o maior possível para reduzir o custo computacional mas não tão grande a ponto de alterar a configuração de energia do sistema e a estabilidade da simulação como um todo [237]. Essa restrição dá uma certa margem para a escolha dessa variável, mas o valor comum adotado é de 0.001 ps.

Por fim, resta executar o número definido de passos de tempo por meio do comando `run`. Existe uma certa margem para a escolha do valor escolhido para essa variável, no entanto, é importante escolher que a escolha garanta tempo suficiente de simulação para que o sistema entre em equilíbrio. Assim, ao usar muito pequeno, não haverá tempo bastante para a verificação das propriedades estáticas do sistema. Mas o valor muito alto também é problemático, uma vez que há pequenos erros numéricos associados a cada passo da simulação, fazendo com que haja um acúmulo grande de erros numéricos se o tempo de simulação for desnecessariamente longo. Assim, é importante adequar o valor dessa variável levando em consideração o tipo de fenômeno que está sendo investigado por meio da simulação, observando também que a obtenção de resultados confiáveis demanda que o tempo de simulação deve ser maior que o tempo de equilíbrio/relaxação da estrutura [237].

## Termalização

O processo visa ajustar o sistema simulado aos poucos até que ele atinja uma temperatura pré-definida, permitindo que as partículas entrem em equilíbrio térmico, garantindo uma temperatura constante no decorrer da simulação e, por sua, a geração de resultados mais confiáveis de acordo com as restrições impostas ao sistema.

Geralmente, em uma simulação realizada no LAMMPS, a termalização é iniciada com a fixação de um ensemble NVT, onde o controle da temperatura é efetuado com um parâmetro de amortecimento, cuja função é regular o quão rápido o sistema alcança a temperatura pré-definida [154]. É comum acrescentar ao *script* um comando para gravar as posições das partículas, temperaturas ou outros dados que sejam relevantes para o estudo em questão, com isso é possível verificar a evolução do sistema e se a simulação está ocorrendo de uma maneira coerente.

Durante a termalização também são registradas as informações referentes às energias do sistema. o intervalo com que tais gravações são feitas pode ser ajustado no *script*. Quando esta etapa é executada com sucesso, a simulação inicia novos testes relativos ao objetivo do estudo. No entanto, vale ressaltar que a precisão dos dados gerados na etapa de termalização são muito importantes para garantir o sucesso na realização dos teste posteriores.

## Cálculos de *Strain*

Em simulações de dinâmica molecular, um dos principais teste mecânicos realizados é a simulação de *stress-strain*, ou seja, a análise de tensões e deformações de uma estrutura submetidas a uma carga de tensão uniaxial. A resposta do material diante deste teste é crucial para entender seus limites estruturais e assim prever possíveis aplicações tecnológicas.

No cálculo de *strain* de uma nanoestrutura, começa-se definindo o tensor de tensão para cada átomo do sistema e, em seguida, inserindo os comandos para calcular as tensões globais nas direções x, y e z. Os cálculos são realizados seguindo as variáveis pré-fixadas da taxa de deformação, número de passos e o passo de tempo utilizado.

Utiliza-se a área transversal do sistema para normalizar as tensões que, uma vez normalizadas, podem ser expressas em unidades de pressão. Nesse contexto, é feito o cálculo da tensão de von Mises para prever possíveis falhas em materiais dúcteis, enquanto a pressão hidrostática analisa as tensões isotrópicas.

Por fim, esses cálculos oferecem uma visão mais ampla sobre o comportamento de um material submetido a diferentes tipos de forças e permitem compreender suas propriedades de resistência para que as suas aplicações sejam otimizadas.

## 3.2 VMD

O Software de Visualização Molecular (*Visual Molecular Dynamics*) (VMD) é uma ferramenta gráfica projetada para visualizar e analisar conjuntos moleculares, possibilitando a exibição simultânea de estruturas com qualquer número de átomos usando uma ampla variedade de estilos de renderização e métodos de coloração (Figura 20). As moléculas podem ser exibidas com uma ou mais representações, em que cada uma incorpora um método de renderização e esquema de cores específicos para um subconjunto selecionado de átomos [238].

Ao concluir os cálculos no LAMMPS, é possível gerar um arquivo de trajetória com extensão `lammprj` que pode ser aberto no VMD a fim de visualizar de forma dinâmica as propriedades estruturais do sistema em estudo. O VMD fornece uma interface gráfica completa ao usuário, dispondo de uma série de aplicativos de renderização de imagens fotorrealistas.

O VMD é escrito em C++ e toda sua documentação e código-fonte se encontram disponíveis de forma gratuita. Ele possui suporte integrado às linguagens de *script* Python e *Tool Command Language* (TCL), que permite ao usuário fazer pequenas

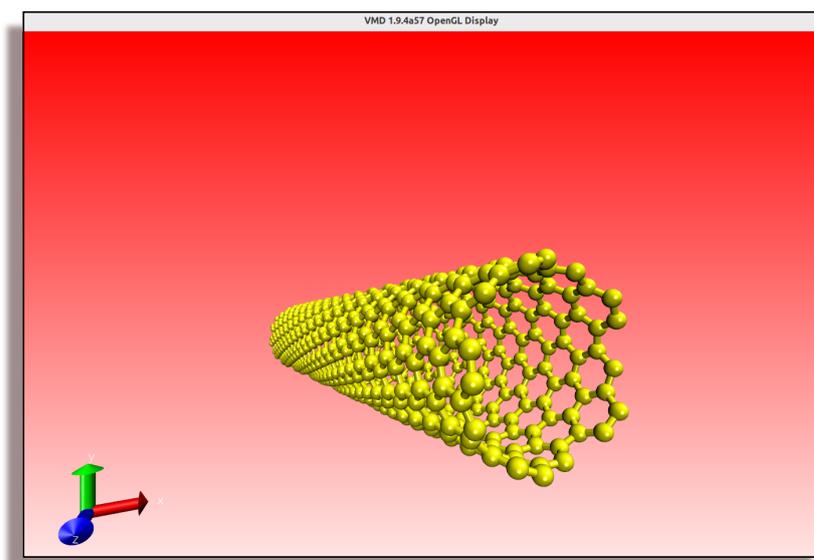


Figura 20 – Interface do VMD com a estrutura de um nanotubo de carbono em estudo.

modificações e adicionar alguns recursos. O programa possui uma ferramenta chamada `Tk console` (Figura 21), que possibilita a aplicação de uma ampla gama de comandos e renderizações sobre a estrutura em estudo utilizando a linguagem TCL [85].

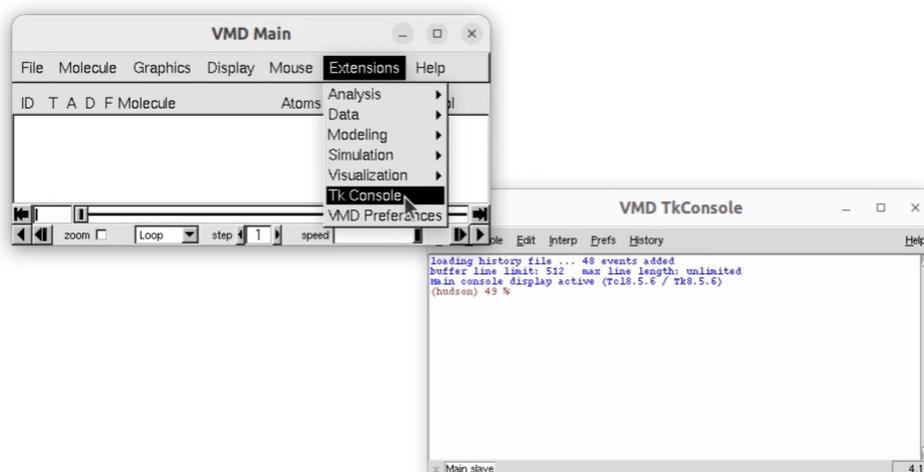


Figura 21 – Tk Console.

### 3.3 Nanotubos Carbono

Já discutimos anteriormente que os CNTs são alótropos do carbono com formato cilíndrico. A formação de nanoestruturas fechadas como estas ocorre por conta da instabilidade do grafite em baixas dimensões (na escala dos nanômetros) provocada pela energia elevada das ligações erráticas (*dangling bonds*) em átomos periféricos

[239] que, por sua vez, podem ser eliminadas com o fechamento da estrutura em formato tubular [58].

Os CNTs podem se apresentar em duas categorias básicas; os Nanotubos de Carbono de Parede Simples (*Single-Walled Carbon NanoTubes*) (SWNT)s e os Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (*Multi-Walled Carbon NanoTubes*) (MWNT)s:

- **SWNTs:** São nanotubos constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite (Figura 22), com diâmetros variando entre  $0,7\text{ nm}$  e  $1,3\text{ nm}$  e comprimentos que podem atingir dezenas de micrômetros [240].

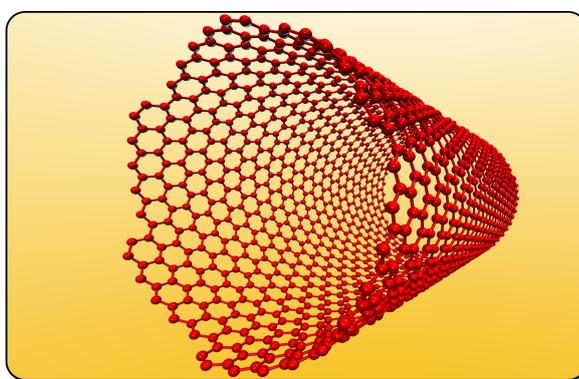


Figura 22 – Nanotubo de Parede simples.

- **MWNTs:** São nanotubos formados por vários cilindros concêntricos de grafite (Figura 23), espaçados um do outro a uma distância que varia de  $0,34$  a  $0,36\text{ nm}$  [241].

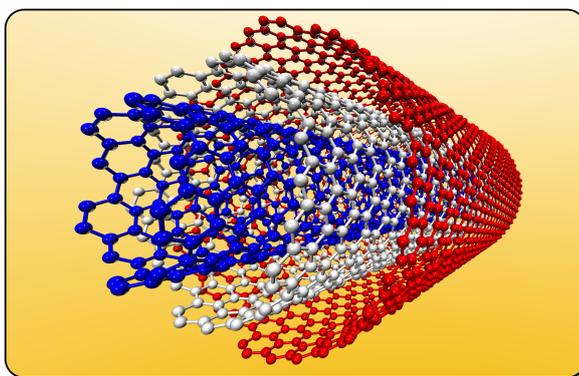


Figura 23 – Nanotubo de Paredes Múltiplas.

A maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada constitui um fator determinante na estrutura dos nanotubos e em suas propriedades físicas [242]. Assim, os parâmetros

estruturais mais relevantes de um nanotubo são os seu diâmetro ( $d_t$ ) e o seu ângulo quiral ( $\theta$ ).

### 3.4 Vetor Quiral

No contexto da modelagem computacional, podemos visualizar a construção de um nanotubo de carbono como o resultado do “enrolamento” de uma folha de grafeno ao longo daquilo que se convencionou chamar de vetor quiral  $\mathbf{C}_h$  da rede (Figura 24).

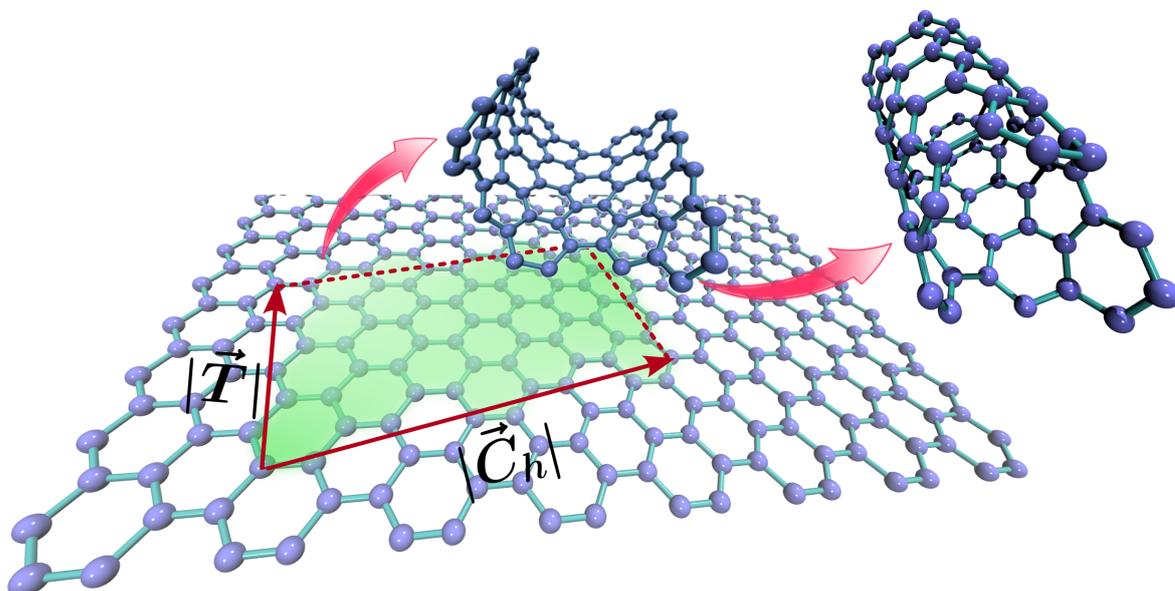


Figura 24 – CNT quiral (5,2) formado a partir de uma folha de grafeno.

Algebricamente, o vetor quiral que pode ser expresso como uma combinação linear dos vetores unitários do espaço real  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ , que delimitam a **célula unitária** da rede (Figura 25a). Assim, para  $n$  e  $m$  inteiros, temos:

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (3.2)$$

onde, no caso do grafeno, os vetores unitários  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são iguais em módulo e estão dispostos de tal maneira a formar um ângulo de  $60^\circ$  entre si (Figura 25b):

Usando as propriedades geométricas básicas dos hexágonos regulares, é possível escrever os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  em função do comprimento de ligação entre os átomos de carbono da rede (denotado aqui por  $a_{cc}$ ). Uma das várias formas de se estabelecer essa conexão é observar que o segmento  $a_{cc}$  pertence à bissetriz do ângulo formado entre os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . Dessa forma, é possível esboçar um triângulo retângulo com uma hipotenusa correspondendo ao próprio vetor  $\mathbf{a}_1$ , e com o cateto

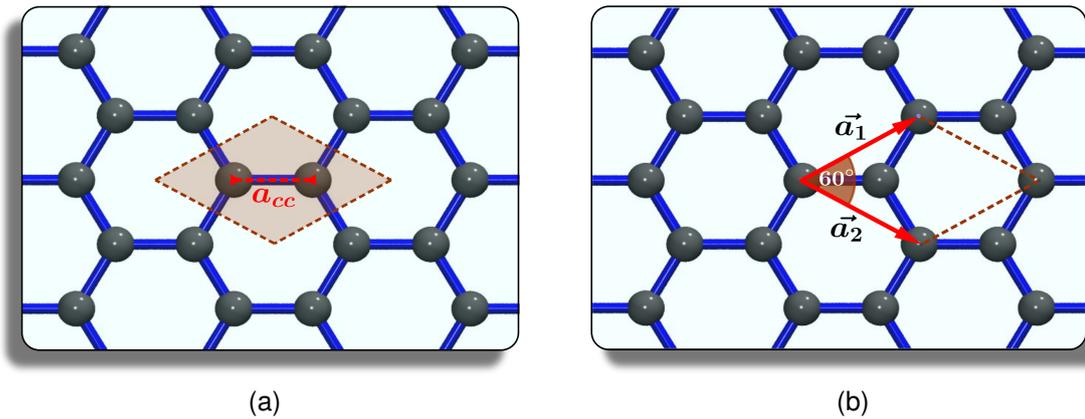


Figura 25 – (a) Célula unitária da rede de Grafeno; (b) Vetores unitários da rede de Grafeno.

oposto ao ângulo de  $30^\circ$  equivalente à altura de um triângulo equilátero com arestas medindo  $a_{cc}$  (Figura 26).

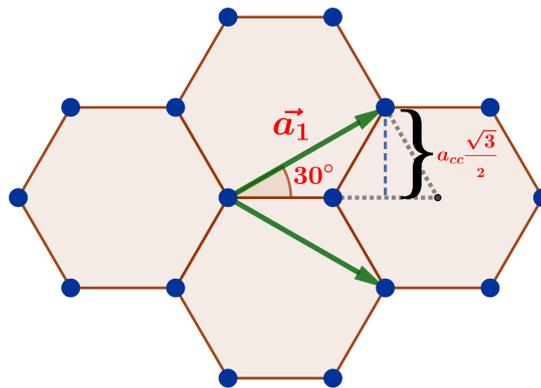


Figura 26 – Relação entre  $a_{cc}$  e os vetores unitários  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ .

Calculando o  $\text{sen}(30^\circ)$  temos:

$$\text{sen}(30^\circ) = \frac{a_{cc}\sqrt{3}}{2|\mathbf{a}_1|} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{a_{cc}\sqrt{3}}{2|\mathbf{a}_1|} \Rightarrow |\mathbf{a}_1| = a_{cc}\sqrt{3}. \quad (3.3)$$

Sabendo que  $|\mathbf{a}_1| = 1,42\text{\AA}$ , concluímos que

$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a_{cc}\sqrt{3} \approx 2,46\text{\AA}. \quad (3.4)$$

Outra importante propriedade do vetor quiral está relacionada ao seu comprimento. É de conhecimento comum que o perímetro de uma circunferência ( $L$ ) é dado por  $d_t \cdot \pi$ , onde  $d_t$  é o diâmetro dessa circunferência. Dessa forma, para calcular o diâmetro de uma seção circular do nanotubo de carbono, basta dividir o comprimento  $L$  por  $\pi$ , onde  $L$  corresponde ao módulo do vetor  $\mathbf{C}_h$ , ou seja:

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi}. \quad (3.5)$$

Para obter o valor de  $|\mathbf{C}_h|$ , usamos a definição de vetor quiral expressa na equação (3.2). Assim, temos

$$|\mathbf{C}_h| = \sqrt{(n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) \cdot (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2)}. \quad (3.6)$$

Porém, para realizar esse produto interno, é preciso lembrar que os vetores unitários  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  não são ortogonais entre si pois, como pode-se ver na (Figura 25b), esses vetores formam um ângulo de  $\theta = 60^\circ$  entre si. Então, sabendo que ambos os vetores possuem o mesmo módulo  $a = a_{cc}\sqrt{3}$  e aplicando a forma vetorial da Lei dos Cossenos [243] dada por

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = |\mathbf{a}_1||\mathbf{a}_2| \cos \theta, \quad (3.7)$$

podemos concluir que,

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = a^2 \cos(60^\circ) = \frac{a^2}{2}. \quad (3.8)$$

De forma análoga, temos também que

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2 = a \cdot a = a^2. \quad (3.9)$$

Dessa maneira, podemos efetuar os produtos na equação (3.6) utilizando os resultados deduzidos nas equações (3.8) e (3.9):

$$|\mathbf{C}_h| = \sqrt{(n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) \cdot (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2)}$$

$$|\mathbf{C}_h| = \sqrt{n^2\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n m \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 + m n \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1 + m^2\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2}$$

$$|\mathbf{C}_h| = \sqrt{n^2 a^2 + n m \frac{a^2}{2} + n m \frac{a^2}{2} + m^2 a^2}$$

$$|\mathbf{C}_h| = \sqrt{n^2 a^2 + n m a^2 + m^2 a^2}$$

Portanto

$$|\mathbf{C}_h| = a\sqrt{n^2 + n m + m^2} \quad (3.10)$$

Dessa forma, podemos voltar na equação (3.5) e concluir que o diâmetro  $d_t$  de um nanotubo de carbono com simetria hexagonal é dado por:

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + n m + m^2}}{\pi}, \quad (3.11)$$

onde  $a = a_{cc}\sqrt{3} = 1,42\text{\AA} \cdot \sqrt{3} = 2,49\text{\AA}$ .

## 3.5 Ângulo Quiral

O ângulo quiral  $\theta$  é definido como sendo o ângulo formado entre o vetor quiral  $\mathbf{C}_h$  e o vetor unitário  $\mathbf{a}_1$ . Por conta da simetria hexagonal da rede de grafeno, os valores de  $\theta$  estão compreendidos entre o intervalo  $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$ .

O ângulo quiral expressa a inclinação dos hexágonos em relação à direção do eixo do nanotubo e especifica a sua simetria espiral [50]. Matematicamente, expressamos o ângulo quiral através do produto interno entre os vetores  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{a}_1$ . Assim, usando novamente a equação (3.7) da lei dos cossenos, temos:

$$\begin{aligned}\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1 &= |\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1| \cos \theta \\ \cos \theta &= \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|} \\ \theta &= \arccos \left( \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|} \right).\end{aligned}\quad (3.12)$$

Para descrever o ângulo quiral  $\theta$  em função dos índices  $n$  e  $m$ , devemos desenvolver os produtos que aparecem no numerador e denominador da equação (3.12). Assim, fazendo uso da definição de vetor quiral expressa na equação (3.2), do seu módulo obtida na equação (3.10) e das propriedades operatórias dos vetores unitários mostradas nas expressões (3.8) e (3.9), temos:

$$\begin{aligned}\theta &= \arccos \left( \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|} \right) = \arccos \left( \frac{(\mathbf{a}_1 n + \mathbf{a}_2 m) \cdot \mathbf{a}_1}{a \sqrt{n^2 + nm + m^2} a} \right) = \arccos \left( \frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1 n + \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1 m}{a^2 \sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \\ \theta &= \arccos \left( \frac{\cancel{a^2} n + \frac{\cancel{a^2}}{2} m}{\cancel{a^2} \sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right).\end{aligned}$$

Portanto

$$\theta = \arccos \left( \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}} \right).\quad (3.13)$$

## 3.6 Quiralidade

Um nanotubo pode apresentar propriedades físicas diversas que estão diretamente relacionadas à forma de se enrolar a folha de grafeno para gerá-lo [50]. Dessa forma, podemos dizer que a estrutura de um nanotubo é caracterizada pela sua *quiralidade*, ou seja, pelo ângulo formado entre o vetor quiral  $\mathbf{C}_h$  e o vetor unitário  $\mathbf{a}_1$ .

A quiralidade da rede bidimensional do grafite em relação ao eixo do nanotubo é uma das suas principais características dos SWNTs. Essa propriedade permite orientar

os anéis hexagonais de carbono que compõem a rede de formas diferentes sobre a superfície tubular. Essa possibilidade se deve a fatores estruturais dos nanotubos, tais como a simetria hexagonal dos átomos de carbono na folha de grafeno, a curvatura da rede e a soldagem das bordas da folha para evitar ligações pendentes [58].

De uma forma geral, os **SWNTs!** podem ser classificados em três formas distintas no que tange à quiralidade que apresentam: *zigue-zague*, *armchair* e *quiral*. A quiralidade pode ser identificada através do formato geométrico das ligações carbono-carbono localizadas ao longo da seção circular perpendicular ao eixo do nanotubo, sendo representada pelo par de coeficientes  $(n, m)$  [244]. Assim, temos:

- **Nanotubo Zigzag:** São os nanotubos representados como  $(n, 0)$ , ou seja, quando  $m = 0$  e, portanto,  $\theta = 0$ . São denominados como *zigzag* porque as ligações atômicas entre os átomos que se situam ao longo seção circular referida acima exibirem um padrão geométrico em “zigue-zague”.
- **Nanotubo Armchair:** São os nanotubos representados como  $(n, n)$ , ou seja, quando  $m = n$  e, portanto,  $\theta = 30^\circ$ . Recebem este nome porque as ligações atômicas situadas ao longo da circunferência apresentam um padrão que se assemelha ao formato de uma “poltrona”.
- **Nanotubo Quiral:** Por fim, temos os nanotubos do tipo  $(n, m)$ , onde os índices inteiros  $n$  e  $m$  são distintos e não nulos ou seja, quando  $0 < \theta < 30^\circ$ .

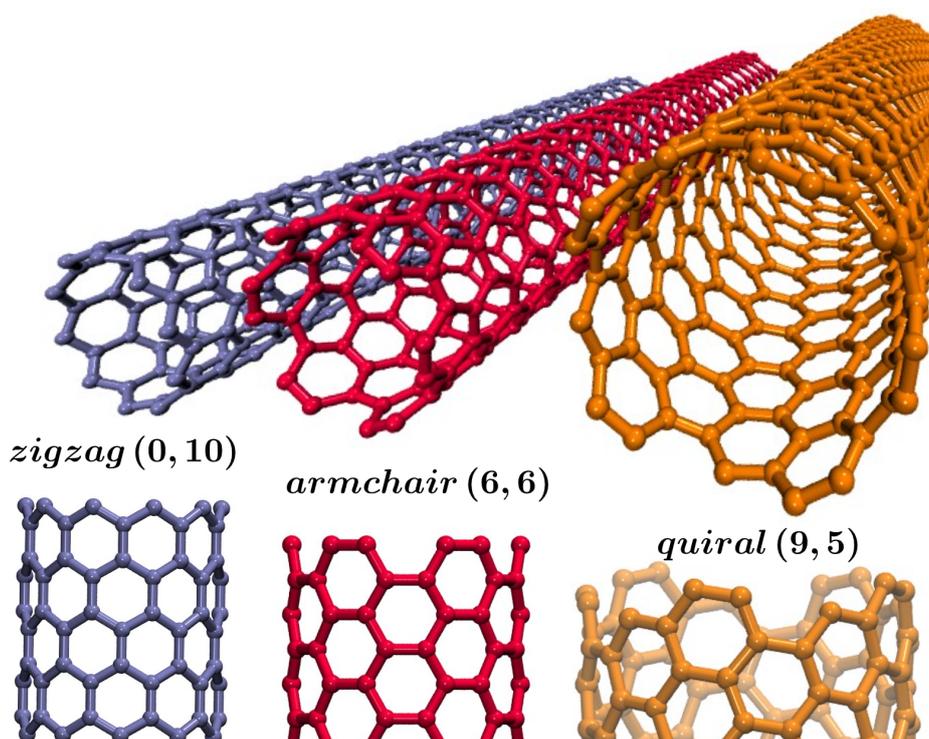


Figura 27 – Exemplos de **SWNTs!**.

### 3.7 Vetor de Translação

O vetor de translação  $\mathbf{T}$  pode ser definido como o menor vetor da rede que é perpendicular ao vetor quiral  $\mathbf{C}_h$  (Figura 28), ou seja, ele corresponde ao primeiro ponto (átomo de Carbono) da folha de grafeno pelo qual passa o vetor  $\mathbf{OB}$  formando, simultaneamente, um ângulo de  $90^\circ$  com o vetor quiral  $\mathbf{C}_h$  [244, 50].

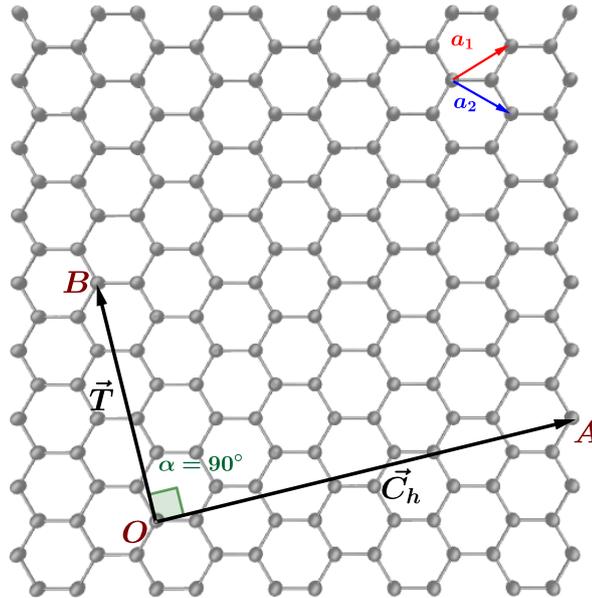


Figura 28 – Vetor de Translação  $\mathbf{T}$ .

Algebricamente, o vetor de translação  $\mathbf{T}$  pode ser expresso como uma combinação linear dos vetores de base  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  como:

$$\mathbf{T} = \mathbf{a}_1 p + \mathbf{a}_2 q \quad (3.14)$$

onde  $p$  e  $q$  são números inteiros.

A partir dessa definição, fica claro que os coeficientes  $p$  e  $q$  são inteiros que não possuem um divisor comum, com exceção óbvia da unidade. Assim, lembrando das definições de vetor quiral e vetor de translação expressas, respectivamente, pelas equações (3.2) e (3.14), bem como das propriedades operatórias dos vetores unitários, obtidas nas equações (3.8) e (3.9), podemos fazer uso da condição de perpendicularidade imposta aos vetores  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{T}$ , e encontrar uma relação que expresse os coeficientes  $p$  e  $q$  de  $\mathbf{T}$  em função dos parâmetros  $n$  e  $m$  de  $\mathbf{C}_h$ . Assim, temos:

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$$

$$(\mathbf{a}_1 n + \mathbf{a}_2 m) \cdot (\mathbf{a}_1 p + \mathbf{a}_2 q) = 0$$

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1 np + \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 nq + \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1 mp + \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2 mq = 0$$

$$a^2 np + \frac{a^2}{2} nq + \frac{a^2}{2} mp + a^2 mq = 0$$

$$a^2(2np + nq + mp + 2mq) = 0$$

Colocando os termos  $p$  e  $q$  em evidência, temos:

$$(2n + m)p + (2m + n)q = 0 \quad (3.15)$$

Para encontrar os valores de  $p$  e  $q$  na equação (3.15) temos que, primeiramente, reconhecer nela a estrutura de uma *Equação Diofantina Linear* [245] e empregar alguma das várias técnicas de solução disponíveis na literatura para abordar esse tipo de problema.

**Definição 3.1** *Uma equação diofantina linear a duas incógnitas  $x$  e  $y$  e coeficientes  $\alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{Z}$  é uma equação do tipo*

$$\alpha x + \beta y = \gamma$$

*Dizemos que essa equação tem solução no conjunto dos inteiros  $\mathbb{Z}$ , se existirem inteiros  $x_0$  e  $y_0$  tais que  $\alpha x_0 + \beta y_0 = \gamma$ .*

Um importante resultado matemático estabelece que há uma fórmula geral através da qual é possível obter o conjunto de todas as soluções de uma equação diofantina. Essa fórmula pode ser enunciada no seguinte teorema [245]:

**Teorema 3.1** *Se uma equação diofantina linear  $\alpha x + \beta y = \gamma$  possui solução  $(x_0, y_0)$ , com  $\alpha$  e  $\beta$  não nulos, então a equação possui infinitas soluções e o conjunto de todas elas é*

$$S = \left\{ \left( x_0 + \frac{\beta}{d}k, y_0 - \frac{\alpha}{d}k \right) \mid k \in \mathbb{Z} \right\}$$

*onde  $d$  é o Máximo Divisor Comum (MDC) entre os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$ , ou seja,  $d = \text{mdc}(\alpha, \beta)$ .*

Isso significa que os possíveis valores de  $x$  e  $y$  em uma equação do tipo  $\alpha x + \beta y = \gamma$ , são expressos por:

$$x = x_0 + \frac{\beta}{d}k \quad e \quad y = y_0 - \frac{\alpha}{d}k \quad (3.16)$$

onde  $k \in \mathbb{Z}$ .

Assim, podemos considerar uma equação diofantina onde  $\gamma = 0$  e as soluções iniciais  $x_0$  e  $y_0$  são igualmente nulas. Em tal situação, a forma geral das soluções dessa equação expressas em (3.16) passam a ser:

$$x = \frac{\beta}{d}k \quad e \quad y = -\frac{\alpha}{d}k \quad (3.17)$$

onde  $k = 1$ .

Feitas essas considerações matemáticas, podemos voltar ao nosso problema inicial que consistia em encontrar os possíveis valores de  $p$  e  $q$ . Dessa forma, a solução da equação (3.15) pode ser obtida por meio das expressões mostradas em (3.17), ou seja:

$$\underbrace{(2n+m)}_{\alpha} p + \underbrace{(2m+n)}_{\beta} q = 0$$

$$p = \frac{(2m+n)}{d_R} \quad e \quad q = -\frac{(2n+m)}{d_R} \quad (3.18)$$

onde  $d_R$  é o MDC entre os inteiros  $(2m+n)$  e  $(2n+m)$ , de tal forma que:

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } (n-m) \text{ não é múltiplo de } 3d \\ 3d, & \text{se } (n-m) \text{ é múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (3.19)$$

Para calcular o comprimento do vetor de translação  $\mathbf{T}$  podemos recorrer ao caso análogo expresso na equação (3.6), onde calculamos o comprimento do vetor quiral  $\mathbf{C}_h$ . Assim, temos:

$$|\mathbf{T}| = \sqrt{(p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2) \cdot (p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2)},$$

$$|\mathbf{T}| = \sqrt{p^2\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1 + pq\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 + qp\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_1 + q^2\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2},$$

recorrendo mais uma vez às propriedades operatórias dos vetores unitários deduzidas nas equações (3.8) e (3.9), temos:

$$|\mathbf{T}| = a\sqrt{p^2 + \frac{pq}{2} + \frac{pq}{2} + t_2^2} = a\sqrt{p^2 + pq + q^2}. \quad (3.20)$$

Os valores de  $p$  e  $q$  em função dos parâmetros  $n$  e  $m$  foram obtidos na equação (3.18), então:

$$p^2 = \left[ -\frac{(2m+n)}{d_R} \right]^2 = \frac{4m^2 + 4nm + n^2}{d_R^2} \quad e \quad q^2 = \left( \frac{2n+m}{d_R} \right)^2 = \frac{4n^2 + 4nm + m^2}{d_R^2}$$

$$pq = -\frac{(2m^2 + 5mn + 2n^2)}{d_R^2}$$

Portanto, substituindo esses valores na equação (3.20), temos:

$$|\mathbf{T}| = \sqrt{\frac{4m^2 + 4nm + n^2 - (2m^2 + 5mn + 2n^2) + 4n^2 + 4nm + m^2}{d_R^2}}.$$

Simplificando a expressão acima, chegamos no resultado:

$$|\mathbf{T}| = \frac{a}{d_R} \sqrt{3m^2 + 3mn + 3n^2} = \frac{a\sqrt{3}}{d_R} \sqrt{m^2 + mn + n^2}$$

$$|\mathbf{T}| = \frac{a\sqrt{3}}{d_R} |\mathbf{C}_h| \quad (3.21)$$

Para melhor ilustrar a construção matemática desenvolvida acima, façamos uma aplicação desse conceito através do seguinte exemplo: Sobre uma folha de grafeno, determinemos um vetor  $\mathbf{C}_h = (5, 2)$ , como ilustra a (Figura 29) abaixo:

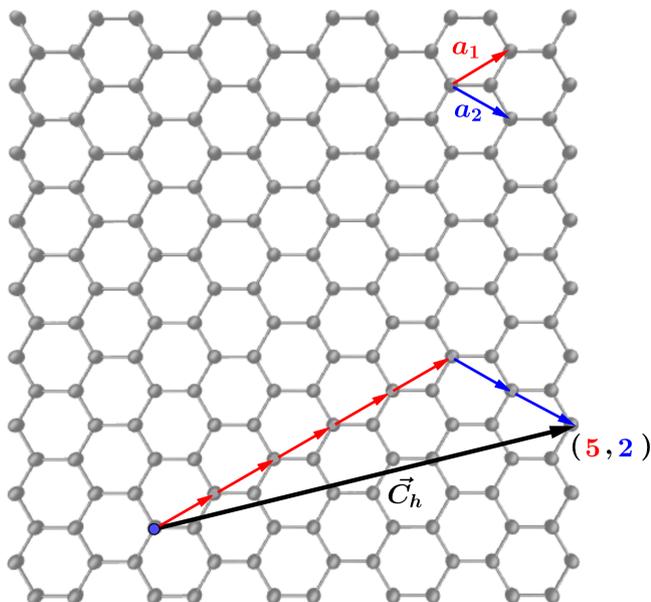


Figura 29 – Vetor quiral  $\mathbf{C}_h = (5, 2)$ .

Para determinar o vetor de translação  $\mathbf{T}$  correspondente ao vetor  $\mathbf{C}_h$ , precisamos determinar os coeficientes  $p$  e  $q$  da expressão (3.14). Lembrando que os valores de  $p$  e  $q$  são obtidos através das equações mostradas em (3.18), ou seja:

$$p = \frac{(2m+n)}{d_R} \quad e \quad q = -\frac{(2n+m)}{d_R},$$

tal que  $d_R$  é o MDC entre os inteiros  $(2m+n)$  e  $(2n+m)$ , onde  $n$  e  $m$  são coeficientes do vetor  $\mathbf{C}_h$  expressos em (3.2).

Assim, como o vetor quiral  $\mathbf{C}_h$  do nosso exemplo tem coordenadas  $(5, 2)$ , os valores de  $n$  e  $m$  são, respectivamente, 5 e 2. Então, temos

$$p = \frac{(2m+n)}{d_R} = \frac{(2 \cdot 2 + 5)}{d_R} = \frac{9}{d_R} \quad e \quad q = -\frac{(2n+m)}{d_R} = -\frac{(2 \cdot 5 + 2)}{d_R} = -\frac{12}{d_R},$$

Devemos lembrar que termo  $d_R$  foi definido como sendo o MDC entre os inteiros  $(2m+n)$  e  $(2n+m)$  e que o seu valor pode ser obtido por meio da relação expressa em (3.19), ou seja:

$$d_R = \begin{cases} d, & \text{se } (n-m) \text{ não é múltiplo de } 3d \\ 3d, & \text{se } (n-m) \text{ é múltiplo de } 3d \end{cases},$$

onde  $d$  representa o MDC entre os coeficientes  $n$  e  $m$ .

Dessa forma, sendo  $n = 5$  e  $m = 2$ , então o  $d = \text{mdc}(5, 2) = 1$ . Logo, temos que  $n - m = 5 - 2 = 3$  é múltiplo de  $3d$  e, portanto,  $d_r = 3d = 3$ . Assim, conseguimos chegar aos valores de  $p$  e  $q$ :

$$p = \frac{9}{d_R} = \frac{9}{3} = 3 \quad e \quad q = -\frac{12}{d_R} = -\frac{12}{3} = -4.$$

Assim, teremos o vetor de translação  $\mathbf{T} = 3\mathbf{a}_1 - 4\mathbf{a}_2$ , que pode ser expresso simplesmente como  $\mathbf{T} = (3, -4)$  (Figura 30). Após definirmos as coordenadas do vetor

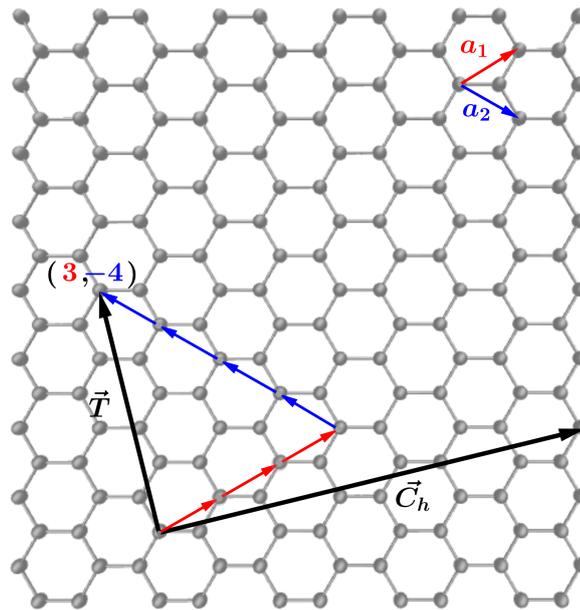


Figura 30 – Vetor de Translação  $C_h = (3, -4)$ .

quiral  $C_h$  e com elas construirmos o vetor de translação  $\mathbf{T}$ , somos capazes de delimitar uma região retangular da rede de grafeno cujos lados correspondem aos comprimentos  $|C_h|$  e  $|\mathbf{T}|$ , como ilustra a Figura 31. Dessa maneira, quando conectamos os pontos da rede  $O$  e  $A$ ,  $B$  e  $B'$ , formamos a célula unitária de um nanotubo quiral  $(5, 2)$ , com diâmetro sendo determinado pelo valor de  $|C_h|$  e comprimento longitudinal dependente do número pelo qual multiplicamos o  $|\mathbf{T}|$ .

No entanto, vale lembrar que a célula unitária que nos interessa para formar o nanotubo não tem exatamente o formato retangular mostrado na (Figura 31), embora deva possuir a mesma área coberta pelos hexágonos que a compõe. Assim, se dividirmos a área total dessa célula  $(|C_h \times \mathbf{T}|)$  pela área de um hexágono  $(|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|)$  conseguiremos calcular o número  $N$  de hexágonos por célula unitária em função dos coeficientes  $n$  e  $m$ , ou seja:

$$N = \frac{|C_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}$$

Para calcular o termo do numerador, façamos

$$|C_h \times \mathbf{T}| = |C_h||\mathbf{T}| \text{sen}(90^\circ)$$

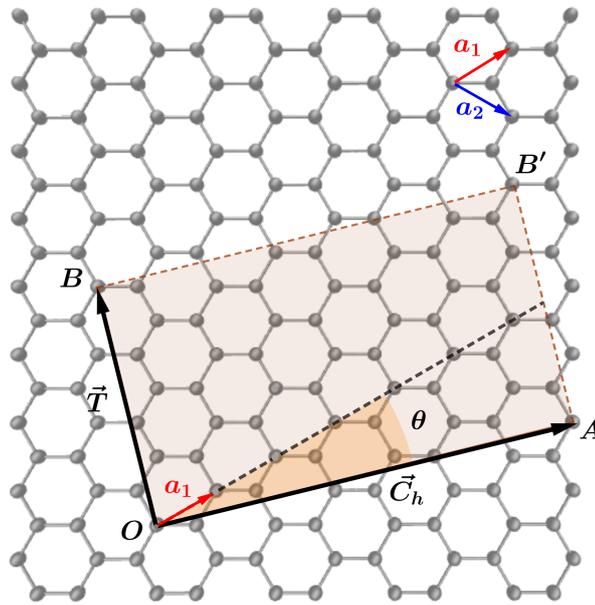


Figura 31 – Célula unitária para o nanotubo quiral (5,2), com  $\theta \approx 16^\circ$ .

onde os termos  $|\mathbf{C}_h|$  e  $|\mathbf{T}|$  já forma previamente definidos nas expressões (3.10) e (3.21), respectivamente. Então, fazendo uso das referidas expressões e da fórmula para do produto vetorial [243], temos

$$|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}| = |\mathbf{C}_h||\mathbf{T}| = |\mathbf{C}_h| \frac{a\sqrt{3}}{d_R} |\mathbf{C}_h| = (a\sqrt{n^2 + nm + m^2})^2 \frac{a\sqrt{3}}{d_R} = a^2(n^2 + nm + m^2) \frac{\sqrt{3}}{d_R}.$$

Quanto ao denominador, podemos fazer uso das propriedades operatórias dos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  expressas na equação (3.9) e assim obter:

$$|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_1||\mathbf{a}_2| \sin(60^\circ) = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Portanto, para obter o valor de  $N$  basta efetuar a divisão:

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{a^2(n^2 + nm + m^2) \frac{\sqrt{3}}{d_R}}{a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}}.$$

Fazendo as devidas simplificações, obtemos a expressão:

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (3.22)$$

Dessa forma, aplicando a equação ao nosso exemplo onde  $n = 5$ ,  $m = 2$  e  $d_R = 3$ , temos

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} = \frac{2(5^2 + 5 \cdot 2 + 2^2)}{3} = \frac{78}{3} = 26$$

Então, se selecionarmos os 26 hexágonos da rede de grafeno delimitada pelo retângulo ilustrado na (Figura 31), podemos enrolar essa folha ao longo do vetor  $\mathbf{C}_h$  e obter um nanotubo, como mostra a (Figura 24)

### 3.8 Nanotubos de Bifenileno (BPN-NT)

Apesar do sucesso obtido pela equipe de Fan em sintetizar a monocamada de Bifenileno, até o presente momento não foi divulgada qualquer rota de síntese para o nanotubo desse material. No entanto, as contínuas inovações alcançadas pela nanociência nos últimos anos, alimentam a expectativa de que essa lacuna experimental será preenchida em breve.

A célula unitária de BPN possui 6 átomos de carbono e pode ser representada por um retângulo ( $4,26 \text{ \AA} \times 3,88 \text{ \AA}$ ) como o ilustrado na Figura 32. As folhas de BPN usadas para construir os nanotubos foram obtidas a partir de uma quantidade de replicações verticais e horizontais desta célula unitária.

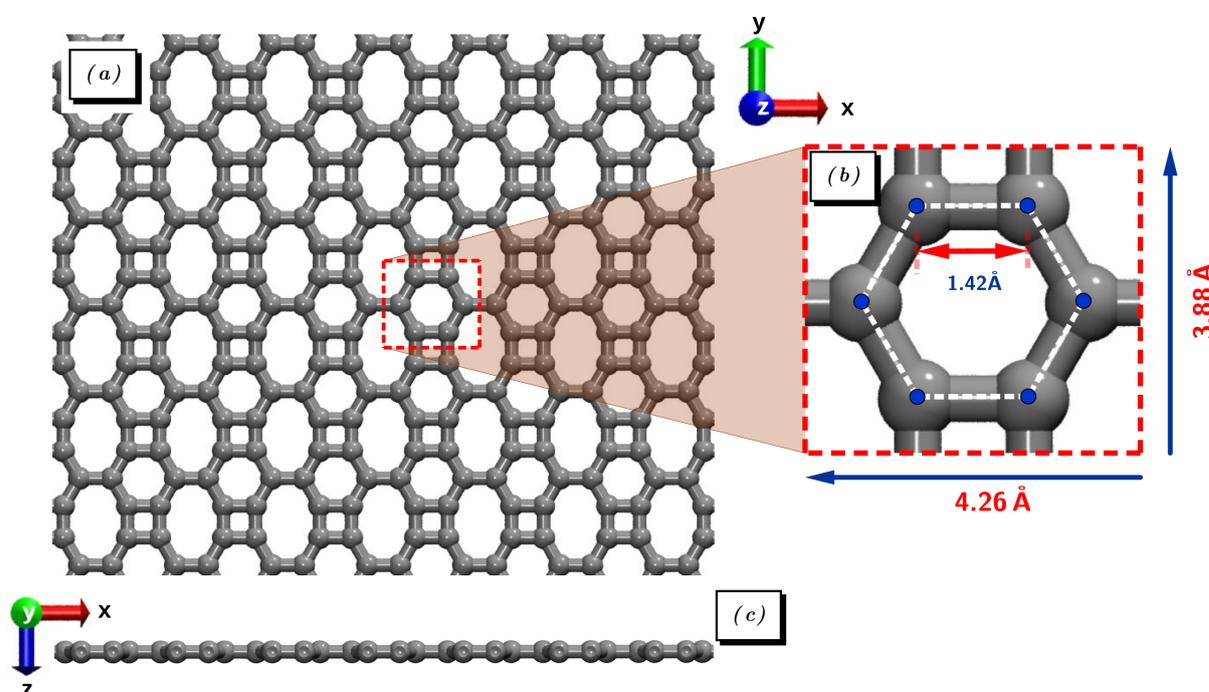


Figura 32 – Representação esquemática de uma folha de BPN (a), sua célula unitária com os comprimentos dos vetores unitário (b) e uma visão lateral da estrutura (c).

A obtenção do BPN-NT segue uma metodologia análoga a utilizada para criar nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) [246], segundo o qual definimos um vetor quiral  $C_h$  dado por:

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n, m) \quad (3.23)$$

onde  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são ortogonais entre si de tal forma que, com  $m$  e  $n$  inteiros. A partir disso, temos que  $|\mathbf{a}_1| = 3a_c = 4,26 \text{ \AA}$  e  $|\mathbf{a}_2| = a_c(1 + \sqrt{3}) = 3,88 \text{ \AA}$ . Esses valores foram obtidos utilizando um comprimento de ligação ( $a_c$ ) igual aos encontrados para ligações C-C em grafeno ( $1,42 \text{ \AA}$ ) [61], para simplificação do modelo, uma vez que já foi reportado que o BPN possui comprimentos de ligação de  $1,41$ ,  $1,45$  e  $1,46 \text{ \AA}$  [247].

Para construir um nanotubo precisamos também definir o vetor translacional  $\mathbf{T} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2$  (com  $p$  e  $q$  inteiros) que corresponde ao menor vetor ortogonal a  $C_h$ . Sabendo que  $C_h \cdot \mathbf{T} = 0$ , então:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} &= 0 \\ (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) \cdot (p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2) &= 0 \\ 3np + (1 + \sqrt{3})mq &= 0 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Assim, a única maneira de obtermos  $p$  e  $q$  inteiros, é se  $n = 0$  ou  $m = 0$ . Nanotubos quirais podem ser obtidos com aproximações razoáveis para a razão  $p/q$ , pois da equação 3.24, temos:

$$\begin{aligned} 3np + (1 + \sqrt{3})mq &= 0 \\ \frac{p}{q} &= -\frac{(1 + \sqrt{3})m}{3n} \end{aligned}$$

sabendo que  $\frac{1 + \sqrt{3}}{3} \approx 0.91$ , então:

$$\frac{p}{q} \approx -\left(\frac{m}{n}\right) \cdot 0.91 \quad (3.25)$$

Dessa forma, se quisermos obter, por exemplo, um (4,2)-BPN-NT, podemos considerar a aproximação expressa na equação (3.25) como igualdade, onde  $n = 4$  e  $m = 2$ , ou seja:

$$\begin{aligned} \frac{p}{q} &= -\left(\frac{2}{4}\right) \cdot 0.91 \\ \frac{p}{q} &= -0.455 \\ \frac{p}{q} &= -\frac{455}{1000} \end{aligned}$$

que nos leva à equação diofantina:

$$1000p + 455q = 0 \quad (3.26)$$

Sabendo que o MDC entre os números 1000 e 455 é 5, podemos usar a expressão geral (3.17) para concluir que as possíveis soluções para  $p$  e  $q$  são:

$$p = \frac{455}{5} = 91 \quad q = -\frac{1000}{5} = -200$$

ou seja, o vetor translacional de um (4,2)-BPN-NT seria  $\mathbf{T} = (91, -200)$ .

Com isso, podemos concluir que os nanotubos quirais dessas estruturas são possíveis apenas para inteiros  $p, q$  consideravelmente altos, mesmo com valores pequenos de  $m, n$  como os mostrados no exemplo. Com essa abordagem, os sistemas gerados possuirão um elevado número de átomos. Para termos uma ideia mais clara

das dimensões envolvidas nessas estruturas quirais, o (4,2)-BPN-NT do nosso exemplo é formado ao enrolar apenas uma única super-célula unitária com 5899 átomos e 867.44 Å de comprimento!

Dessa forma, nossa discussão será focada primeiramente em sistemas com quiralidades  $(n,0)$  (*armchair*) e  $(0,m)$  (zigue-zague), que são os tipos de nanotubos estudados neste trabalho. Porém, logo a seguir será apresentada uma forma expandida da metodologia usada na criação dos nanotubos  $(n,0)$  e  $(0,m)$  para construir os  $(n,m)$ -BPN-NTs.

Os BPN-NTs estudados neste artigo foram gerados com auxílio do software VMD [238] enrolando folhas de BPN ao longo dos vetores quirais  $(n,0)$  e  $(0,m)$ , para obter nanotubos como os ilustrados na Figura 33.

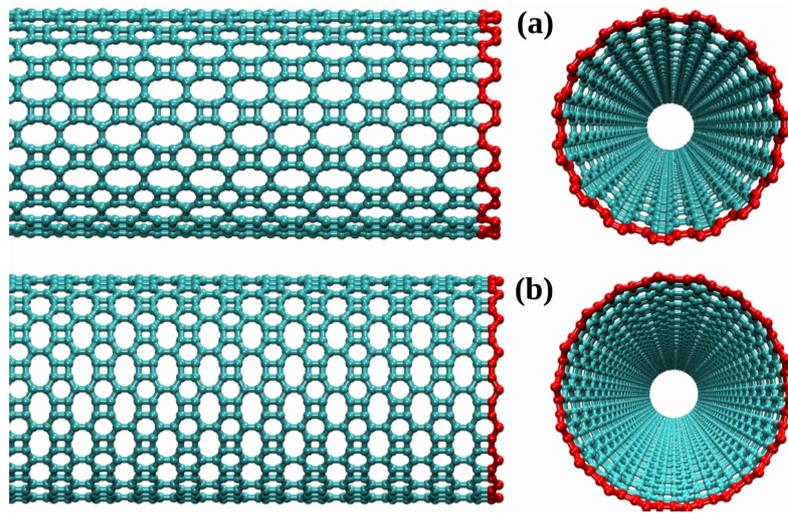


Figura 33 – Visão lateral e frontal de um (a)  $(n,0)$ -BPN-NT e (b)  $(0,m)$ -BPN-NT. As regiões em vermelho destacam a quiralidade da estrutura.

O diâmetro  $D$  desses nanotubos podem ser obtidos por meio da expressão

$$D = \frac{|\mathbf{a}_i| \sqrt{n^2 + m^2}}{\pi} \quad \forall i = 1, 2 \quad (3.27)$$

onde  $|\mathbf{a}_1| = 4,26 \text{ Å}$  e  $m = 0$  para os  $(n,0)$ -BPN-NT, e  $|\mathbf{a}_2| = 3,88 \text{ Å}$  para os  $(0,m)$ -BPN-NT.

O comprimento dos nanotubos são obtidos a partir do vetor translacional  $L = |\mathbf{T}|$ . No caso  $(n,0)$ -BPN-NT, tem-se  $\mathbf{T} = q\mathbf{a}_2$ , enquanto que o nanotubo com borda  $(0,m)$  concerne vetor de translação  $\mathbf{T} = p\mathbf{a}_1$ , foram escolhidos  $p = 24$  e  $q = 26$ , que consistem nos menores inteiros que remontam um nanotubo com comprimento de, no mínimo, 100 Å. Por meio desse procedimento, construímos cinco BPN-NTs de cada quiralidade, com diâmetros variando entre  $D \approx 5 \text{ Å}$  e  $D \approx 25 \text{ Å}$ . Na Tabela 1 estão listados os parâmetros geométricos e estruturais dos nanotubos analisados neste estudo.

Tabela 1 – Parâmetros geométricos e estruturais de BPN-NTs.

BPN-NT	N.º de Átomos	Diâmetro (Å)	Comprimento (Å)
(4,0)	672	5,43	100,88
(7,0)	1176	9,50	100,88
(11,0)	1848	14,92	100,88
(15,0)	2520	20,35	100,88
(19,0)	3192	25,78	100,88
(0,5)	780	5,45	102,24
(0,9)	1404	9,80	102,24
(0,14)	2184	15,25	102,24
(0,18)	2808	19,61	102,24
(0,22)	3432	23,96	102,24

### 3.9 Criação dos Modelos de Nanotubos

A modelagem e a construção de nanotubos de carbono podem ser feitas utilizando diversos softwares que podem ser empregados em diferentes etapas desses processos. Para realizar, por exemplo, cálculos de estrutura eletrônica e simulação de materiais usando métodos de primeiros princípios, pode-se utilizar softwares como o VASP [248], o Quantum Espresso [249] e o Gaussian [250], a escolha do programa utilizado depende do tipo de estudo que se pretende realizar. Para modelar as propriedades térmicas, estruturais e mecânicas em nível atômico e molecular de sistemas de grande escala, pode-se utilizar softwares como o LAMMPS [81]. No entanto, quando se trata da criação e otimização de estruturas atômicas, costuma-se recorrer a softwares como o Materials Studio [251] devido à sua robusta plataforma com diversos recursos para a realização de simulações de dinâmica molecular e cálculos de propriedades químicas e físicas das estruturas criadas.

Apesar da ampla diversidade de ferramentas computacionais à disposição, proponho apresentar aqui uma abordagem um tanto mais “manual” e intuitiva de construir nanotubos de diferentes variedades alotrópicas do carbono. Com este objetivo, utilizaremos o **GeoGebra**, uma software de visualização geométrica de livre acesso [252].

Como pode ser observado na (Figura 34), o GeoGebra é uma software de matemática dinâmica que pode ser facilmente utilizado para gerar modelos geométricos cujos vértices representariam as coordenadas atômicas. Porém, não é necessário gerar toda a estrutura a partir das ferramentas do GeoGebra, basta construir uma célula unitária retangular, obter as coordenadas de cada vértice e utilizar um script em Python para gerar o restante da estrutura do nanotubo de carbono [253, 254].

Para ilustrar em detalhes a aplicação desse processo, vamos construir um nanotubo de Bifenileno, cuja célula unitária pode ser vista na (Figura 32).

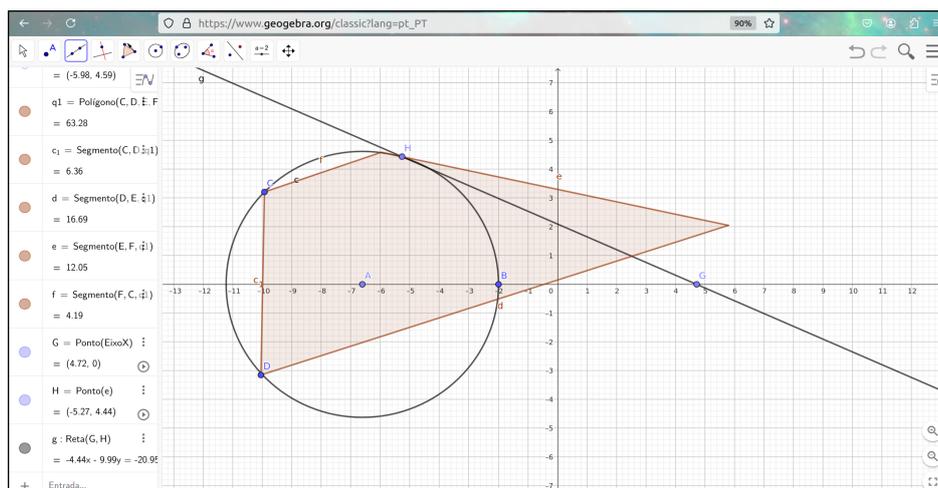
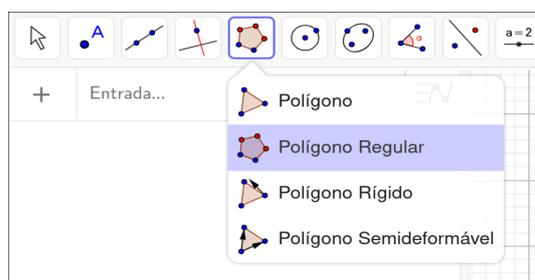
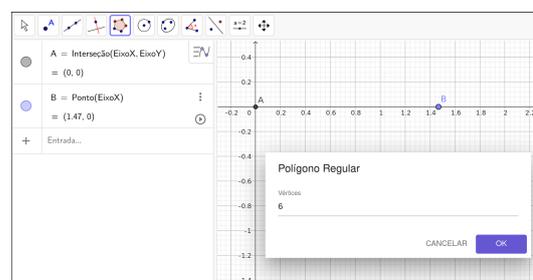


Figura 34 – Interface do *software* GeoGebra

- **1º Passo:** Sabendo que a célula unitária da folha de BPN é composta por seis átomos de carbono, podemos ilustrá-la a partir da formação hexagonal que a compõe. Assim, podemos acessar a ferramenta  Polígono e escolher a opção Polígono Regular (Figura 35a). Logo em seguida, basta clicar em dois lugares quaisquer da janela de visualização para formar um segmento AB (Figura 35b). Nesse momento, basta digitar a quantidade de vértices (no nosso caso, 6) para que um polígono regular de seis lados seja formado.



(a)



(b)

Figura 35 – Construção de um polígono regular.

- **2º Passo:** Ao número de vértices do polígono, clique em **OK**, e um hexágono regular será gerado automaticamente. As coordenadas de cada vértice podem ser visualizadas clicando com o botão direito do mouse sobre eles. Por exemplo, as coordenadas do vértice **B** são (1.42, 0), onde 1.42 foi escolhido por corresponder ao comprimento de ligação entre dois átomos de carbono [51]. Para garantir essa precisão no posicionamento do ponto **B**, use o comando **Ctrl + scroll** para aplicar *zoom* na área de visualização até que o grau de precisão desejado seja claramente distinguido.
- **3º Passo:** Seguindo os dois primeiros passos acima, já temos condições de obter as coordenadas de cada um dos vértices (a posição de cada átomo da célula unitária)

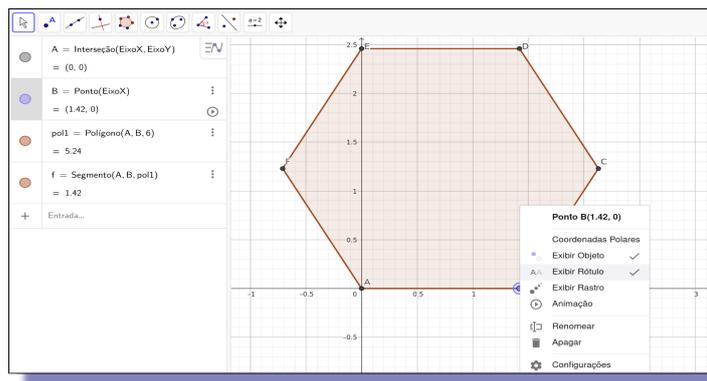
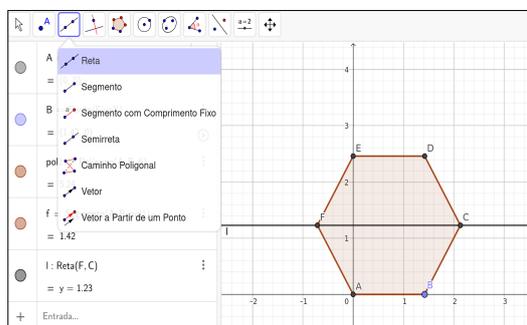
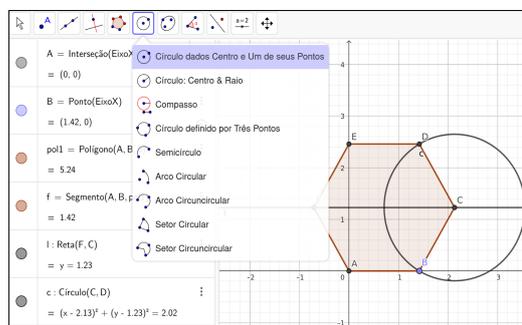


Figura 36 – Posição dos vértices (átomos) da célula unitária do BPN.

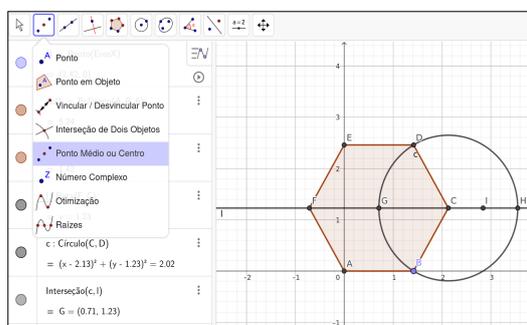
bem como a posição de uma das arestas da “caixa” que contém esses pontos. Primeiramente, devemos traçar uma reta entre dois pontos opostos em relação ao centro do polígono (por exemplo, os pontos C e F) (Figura 37a). Para isto, basta clicar no ícone , selecionar a opção **Reta** e logo em seguida clicar nos dois pontos escolhidos (Figura 37b). Logo após fazer isso, podemos traçar um círculo a partir da função **Círculo dados Centro e Um de seus Pontos**  (Figura 37b), onde usaremos como centro o ponto C.



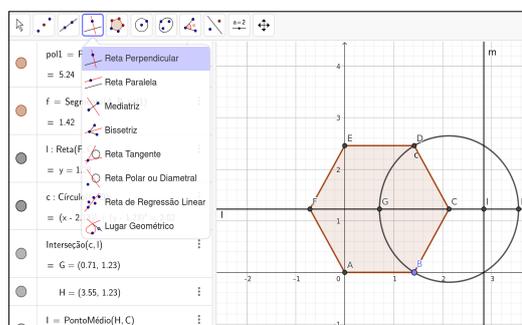
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 37 – Definindo a caixa da célula unitária.

Podemos destacar os pontos G e H da reta l que intersectam o círculo recém

construído, para fazer isso, basta selecionar o ícone  e clicar, simultaneamente, em *Intersecção de Dois Objetos*, no círculo e na reta *l*. Essa etapa é relevante para podermos identificar o ponto central do seguimento *CH*, o que pode ser feito clicando novamente no ícone  e escolhendo a opção *Ponto Médio ou Centro* (Figura [37c](#)). A seguir, traçaremos uma reta perpendicular a *l* passando por este ponto médio *l* clicando no ícone  (Figura [37d](#)).

- **4º Passo:** Para finalizar, vamos construir as arestas restantes da caixa que contém nossa célula unitária e medir o comprimento de cada uma delas. Levando em conta a disposição simétrica dos pontos da célula unitária em relação à caixa que os contém, podemos estabelecer a segunda aresta refletindo-a em relação ao ponto *G* central da caixa. Para isto, basta clicar no ícone , escolhendo a opção *Reflexão em Relação a um Ponto* (Figura [38a](#)). Após fazer isso, basta selecionar o objeto a ser refletido (reta *m*) seguido do ponto em relação ao qual ocorrerá a reflexão (ponto *G*), dando origem à reta *m'*. Agora, para delimitar as outras duas retas que servirão de suporte para as aresta horizontais da caixa, basta repetir o Passo 1 para gerar um quadrado a partir dos pontos *D* e *E* (Figura [38b](#)) e repetir o Passo 3 para selecionar o ponto médio de uma das arestas verticais desse quadrado e, a partir dele, traçar uma reta perpendicular à reta *m*. Dessa forma, podemos usar novamente a ferramenta de reflexão para refletir a reta *s* em relação ao ponto *G* obtendo, assim, a reta *s'*. Agora, basta usar novamente o recurso para obter a interseção entre dois objetos visto no passo anterior para identificar os pontos *M*, *N*, *O* e *P* mostrados na Figura [38c](#). Desas forma, podemos traçar seguimentos de retas unindo esses pontos 2 a 2 e identificar os seus respectivos comprimentos, onde veremos  $\text{Seguimento}(N,O)=3.88$  e  $\text{Seguimento}(O,P)=4.26$ , as medidas da caixa que contém nossa célula unitária.

Após a realização dos quatro passos descritos acima, podemos criar um arquivo de texto com extensão *.xyz*, na forma como é mostrado na imagem logo abaixo:

```

1 6
2 BPN-unit #{4.26 3.88 0.0}
3 C 0.00000 0.00000 0.00000
4 C 0.00000 1.42000 0.00000
5 C 2.13000 1.23000 0.00000
6 C -0.71000 1.23000 0.00000
7 C 1.42000 2.46000 0.00000
8 C 0.00000 2.46000 0.00000

```

Na primeira linha desse arquivo deve constar a quantidade de pontos (átomos) da célula unitária. A linha seguinte pode constar algum tipo de comentário como, por exemplo, as medidas da caixa que contém a célula unitária nas direções *x*, *y* e *z*. A partir da terceira linha, devem ser inseridas quatro colunas de dados, onde a primeira delas deve informar

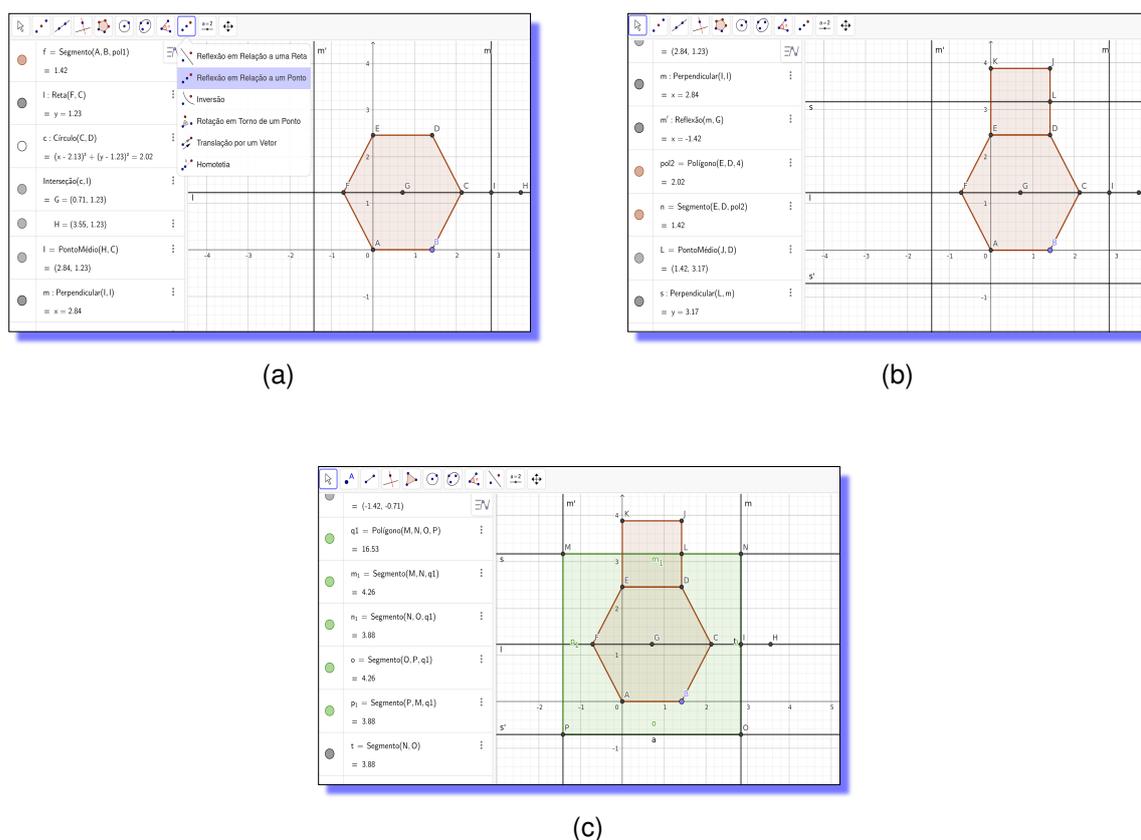


Figura 38 – Definindo a caixa da célula unitária.

o tipo atômico da estrutura (no exemplo acima, o carbono representado pelo letra C), enquanto as colunas seguintes deverão ser preenchidas com as coordenadas de cada átomo na célula unitária nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente. Por fim, basta salvar o arquivo com algum nome intuitivo (por exemplo, `cel-unit.xyz`) para que possamos usá-lo na construção das folhas e nanotubos usados ao longo deste trabalho.

No **Apêndice C** deste trabalho, é apresentado na íntegra um script em Python que, após ler as coordenadas do arquivo de dados `cel-unit.xyz`, realiza basicamente os seguintes passos de execução para construir um nanotubo:

- (i) Replica a célula unitária ao longo do eixo  $x$ ;
- (ii) Transforma a célula replicada em um cilindro (forma geométrica de um nanotubo);
- (iii) Replica o cilindro formado a partir da célula unitária ao longo do eixo  $y$ , criando várias camadas que formará o nanotubo com o comprimento desejado;
- (iv) Salva a estrutura construída em um arquivo nomeado `nanotube.xyz`, que pode ser visualizada em softwares como o VMD e preparada para a realização de simulações.

Com o procedimento descrito até acima, é possível gerar qualquer nanotubo com quiralidades  $(n,0)$  e  $(0,m)$  a partir do arquivo de coordenadas da célula unitária cujos vetores de base sejam perpendiculares entre si, como é o caso do BPN e do DHQ estudados no presente trabalho. No entanto, a construção de nanotubos quirais  $(n,m)$  destas estruturas demanda alguns procedimentos adicionais, que pode ser explicado a partir do exemplo já desenvolvido previamente para o  $(4,2)$ -BPN-NT.

Assim, partindo da equação (3.26), dada por

$$1000p + 455q = 0$$

deduzimos que o vetor translacional  $\mathbf{T}$  possui coordenadas  $(91,-200)$ . Em outras palavras, temos que, enquanto o vetor quiral  $\mathbf{C}_h = (4,2)$  terá um comprimento dado por

$$|\mathbf{C}_h| = \sqrt{(|\mathbf{a}_1| \cdot 4)^2 + (|\mathbf{a}_2| \cdot 2)^2} \approx 18,72 \text{ \AA}, \quad (3.28)$$

o comprimento do vetor translacional  $\mathbf{T}$  será

$$|\mathbf{T}| = \sqrt{(|\mathbf{a}_1| \cdot 91)^2 + (|\mathbf{a}_2| \cdot 200)^2} \approx 867,44 \text{ \AA}. \quad (3.29)$$

As medidas calculadas nas equações (3.28) e (3.29) correspondem à largura e ao comprimento da célula unitária que, após ser enrolada ao longo do vetor  $\mathbf{C}_h$ , formará o  $(4,2)$ -BPN-NT.

Assim, o primeiro passo será construir o reticulado retangular  $\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}$ . Para isso, podemos usar o *script* em Python mostrado no **Apêndice D** para replicar as coordenadas da célula unitária `cel-unit.xyz` ao longo das duas direções horizontais e verticais, formando um reticulado plano e periódico maior que contenha a região retangular  $\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}$ .

Por meio da função `ler_coordenadas`, o referido *script* fará a leitura das coordenadas atômicas do arquivo de dados `cel-unit.xyz`. Em seguida, as coordenadas lidas serão recebidas pela a função `replicar_celula`, bem como os comprimentos da célula nas direções  $x$  e  $y$  (`comprimento_x` e `comprimento_y`, respectivamente) e os parâmetros de replicação  $n$  e  $m$  que informarão a quantidade de replicações horizontais e verticais que serão efetuados. Os deslocamentos em cada direção serão calculado com base nos valores dos comprimentos fornecidos pelo usuário bem como pelo sinal de  $n$  e  $m$  que, por sua vez, permitirá a replicação da célula unitária por uma combinação de direções diferentes para a criação de reticulado retangular completo.

Ao gerar todas as coordenadas da célula unitária replicada, o *script* chamará a função `salvar_coordenadas` para registrar a estrutura plana resultante desse processo num arquivo chamado `folha.xyz`, que terá uma estrutura semelhante ao `cel-unit.xyz`. Assim, teremos a primeira linha desse arquivo de dados informando um número

correspondente ao total de átomos da estrutura, seguida por uma linha vazia de descrição que pode ser personalizada no *script*. A partir da terceira linha, veremos quatro colunas de dados, informando a espécie atômica da estrutura e as coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  com 5 casas decimais de precisão, onde a coordenada  $z$  é fixada como 0.00000 por se tratar de uma estrutura 2D.

```
1 115776
2 Replicacao da celula unitaria para formar um retangulo
3 C 0.00000 0.00000 0.00000
4 C 1.42000 0.00000 0.00000
5 C 2.13000 1.23000 0.00000
```

No **Apêndice E** é mostrado um programa em Python para manipular as coordenadas do arquivo `folha.xyz` gerado anteriormente, destacando dele uma região retangular específica baseada em vetores de replicação, e rotacionando-a para obter uma nova estrutura com quiralidade  $(n,m)$ . Apesar do *script* conter comentários para auxiliar a sua devida execução, farei uma exposição resumida em tópicos sobre seu funcionamento geral:

- **Leitura das Coordenadas:** O programa começa chamando a função `ler_folha` para fazer a leitura do arquivo `folha.xyz`, ignorando as duas primeiras linhas e armazenando as coordenadas  $x$  e  $y$  em uma lista.
- **Identificação da Célula Inicial:** Em seguida, a célula unitária da estrutura quiral que se pretende construir é localizada com a função `identificar_celula_inicial`, que se baseará nos comprimentos da mesma nas direções  $x$  e  $y$ .
- **Construção do vetor C:** Após identificar a célula unitária da nova estrutura quiral, a função `construir_vetor_C` definirá um retângulo nomeado como  $R_C$  a partir dos números de replicações nas direções  $x$  e  $y$ . Como exemplo, podemos ver no *zoom* da Figura 39 o vetor  $C_h$  (correspondente ao **C** do *script*) sendo definido a partir de 4 replicações horizontais do vetor  $\mathbf{a}_1$  e duas verticais do  $\mathbf{a}_2$ , resultando numa estrutura com quiralidade  $(4,2)$ .
- **Construção do vetor T:** O vetor **T** é gerado pela da função `construir_vetor_T`, a partir dos números de replicações nas direções  $x$  e  $y$  determinadas, por sua vez, pelas valores  $p$  e  $q$  de equações diofantinas como a (3.26), por exemplo. A referida equação ilustra o caso de nanotubo com quiralidade  $(4,2)$  a que nos referimos anteriormente. Assim, os valores de  $p$  e  $q$  que satisfazem essa equação e fornecem o par coordenadas  $(91, -200)$  do vetor **T**, que pode ser visto na Figura 39. A construção do vetor **T** define o retângulo quiral chamado no código de  $R_q$  (destacado em amarelo na Figura 39).

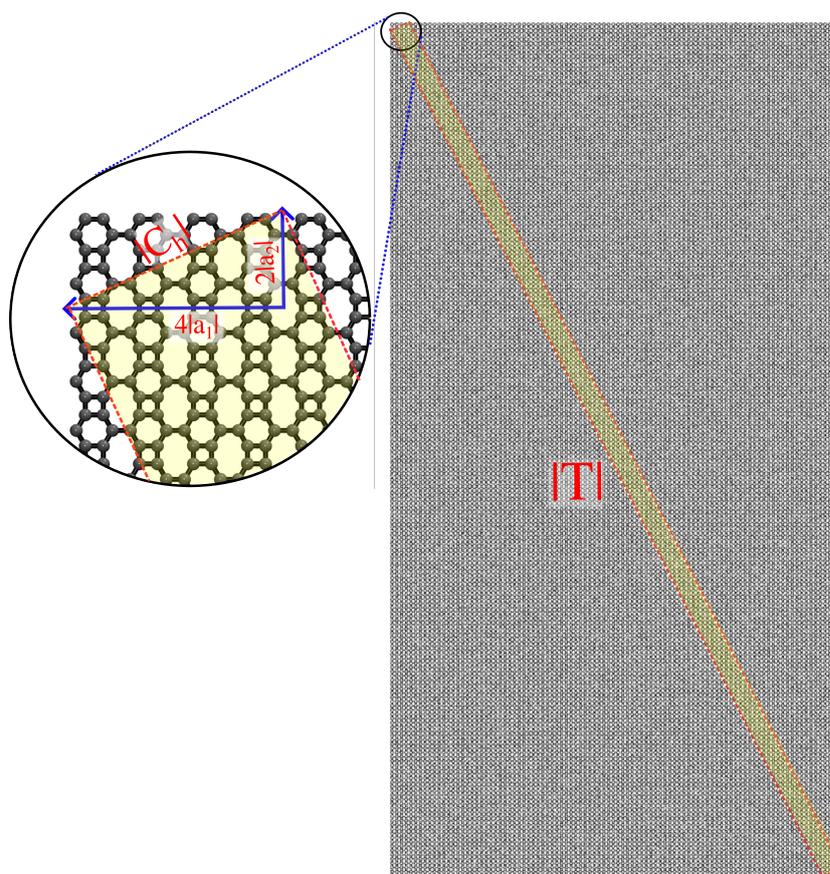


Figura 39 – Representação de um recorte quiral de uma monocamada de BPN.

- **Filtragem de pontos:** No passo seguinte entra em cena a função `filtrar_pontos`, que identifica e seleciona apenas os pontos de `folha.xyz` que pertencem ao retângulo  $R_q$ .
- **Rotação dos Pontos:** Após definir as coordenadas que pertencem ao retângulo  $R_q$ , as mesmas são rotacionadas de tal forma a “zerar” o ângulo quiral, ou seja, alinhar o vetor **C** ao eixo  $x$ .
- **Salvar a Estrutura Quiral:** Por fim, a função `salvar_quiral` grava as novas coordenadas rotacionadas em um arquivo chamado de `quiral.xyz`. Nesse arquivo de dados, o número de pontos da estrutura é elencado na primeira linha, seguido dos respectivos comprimentos dos vetores **C** e **T**. No nosso exemplo tratado aqui para a estrutura quiral (4,2), as primeiras linhas do seu arquivo `quiral.xyz` terão o seguinte aspecto:

```

1      5899
2      Comprimento de C: 18.72376, Comprimento de T: 867.44238
3      C -1.92380 -7.65069 0.00000
4      C -0.76788 -6.82555 0.00000
5      C -0.90426 -5.41190 0.00000
6

```

Assim, ao executar corretamente o *script* do **Apêndice E**, basta voltar as linhas de código para gerar nanotubos apresentados no **Apêndice C** e fazer as seguintes alterações para gerar um (4,2)-BPN-NT:

```
1  coords = read_xyz("quiral.xyz")
2  coords = np.array(coords) # Converter para numpy array
3
4  # Definir os comprimentos ao longo de x e y fornecidos pelo usuario
5  length_x = 18.72376
6  length_y = 867.44238
7
8  # Definir o numero de replicases ao longo de x e y
9  n_replicas_x = 1
10 n_replicas_y = 1
```

Por fim, o resultado será uma supercélula unitária de um (4,2)-BPN-NT, uma estrutura que possui um comprimento tão grande em relação ao seu diâmetro a ponto de ser facilmente confundida com uma linha. Porém, fazendo uma ampliação em qualquer parte do nanotubo, podemos enxergar a disposição dos arranjos geométricos que caracterizam sua quiralidade (Figura 40).

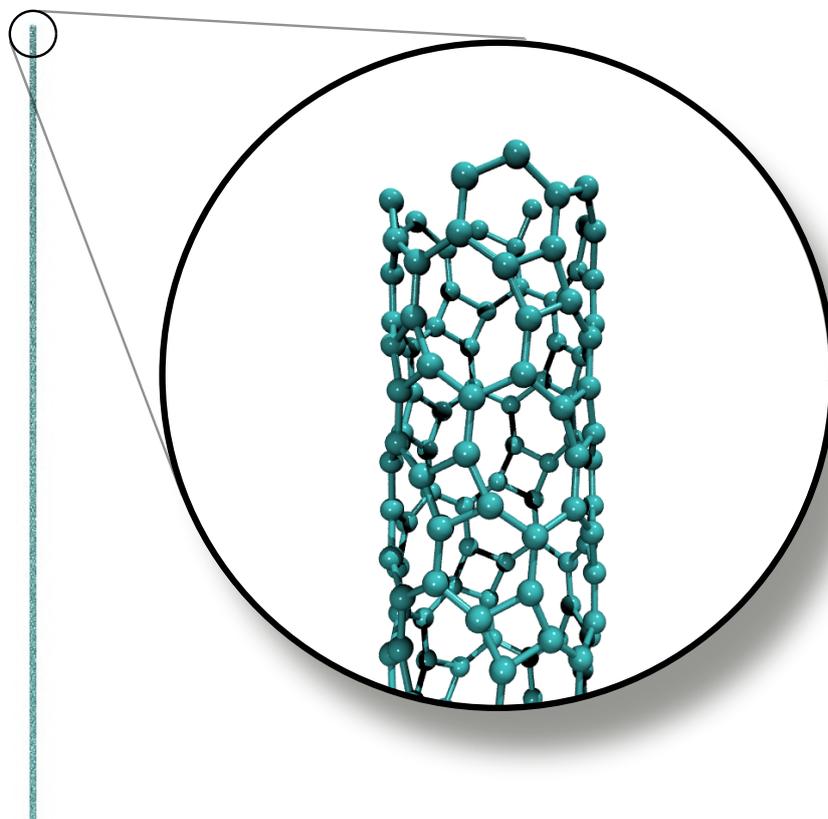


Figura 40 – Representação de um (4,2)-BPN-NT .

### 3.9.1 Nanotubos de DHQ-Grafeno (DHQ-NT)

O DHQ é um sistema planar, inteiramente composto por átomos de carbono, que pode ser entendido como a união lateral, após desidrogenação, de moléculas de naftaleno [70, 76]. A célula unitária do sistema é ortorrômbica, com o grupo de simetria  $Cmmm$  na notação de Schoenflies [255]  $D_{2H}^{19}$ , contendo 20 átomos de carbono, com hibridização  $sp^2$ , distribuídos em anéis de carbono de 4, 6 e 10 membros. As topologias DHQ investigadas e sua célula unitária são apresentadas na Figura 41. No painel 41(a), a representação esquemática da monocamada DHQ é mostrada. Na direção horizontal,  $x$ , indicado pelo eixo vermelho, é a terminação em ziguezague da molécula de naftalina, que coincide com a do grafeno [256]. O mesmo se aplica à direção vertical do plano material, destacado pela seta verde do eixo cartesiano, que será chamado aqui de *armchair*. Em 41(b), a célula unitária DHQ é mostrada, com os vetores de rede no plano denotados por  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . Existem quatro comprimentos de ligação diferentes no sistema, considerando a temperatura zero na otimização da geometria. A partir disso, temos que  $d_1$  representa os comprimentos de ligação que conectam os anéis de 4 membros,  $d_2$  aqueles compartilhados pelos anéis de 4 e 6 átomos de carbono,  $d_3$  o comprimento de ligação entre os anéis de 6 e 10 membros e, finalmente,  $d_4$ , representando os comprimentos de ligação compartilhados entre dois anéis adjacentes de 6 átomos.

A obtenção do DHQ-NT segue uma abordagem metodológica semelhante àquela empregada na criação de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) [246] e de BPN-NTs mostradas anteriormente. Nesse contexto, definimos um vetor quiral  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n, m)$ , onde  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são vetores ortogonais entre si, e  $\mathbf{m}$  e  $\mathbf{n}$  inteiros.

Os DHQ-NTs estudados neste artigo foram construídos com o auxílio do *software* VMD [238] seguindo uma metodologia semelhante a utilizada para gerar nanotubos de carbono de parede simples, ou seja, enrolando folhas de DHQ (Figura 42) na direção dos vetores quirais previamente determinados.

O processo de modelagem dos nanotubos de DHQ segue a mesma abordagem teórica aplicada aos BPN-NTs. Assim, resumindo o procedimento, definimos inicialmente um vetor quiral  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , onde  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são vetores de rede ortogonais do sistema (com  $m$  e  $n$  inteiros), e também um vetor translacional  $\mathbf{T} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2$ , que é o menor vetor ortogonal a  $\mathbf{C}_h$ , gerando as replicações no sistema, definindo assim o comprimento longitudinal do nanotubo gerado. Como  $\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2$ , a relação entre  $n$ ,  $m$ ,  $p$  e  $q$  na construção de nanotubos é dada por  $np|\mathbf{a}_1|^2 + mq|\mathbf{a}_2|^2 = 0$  [50]. Dessa forma, haverá duas quiralidades possíveis: quando  $n = 0$ , correspondendo a um nanotubo com uma aresta *armchair*, e quando  $m = 0$   $d_{(0,m)} = m^2 \cdot |\mathbf{a}_2|^2 / \pi$ , teremos um nanotubo com uma

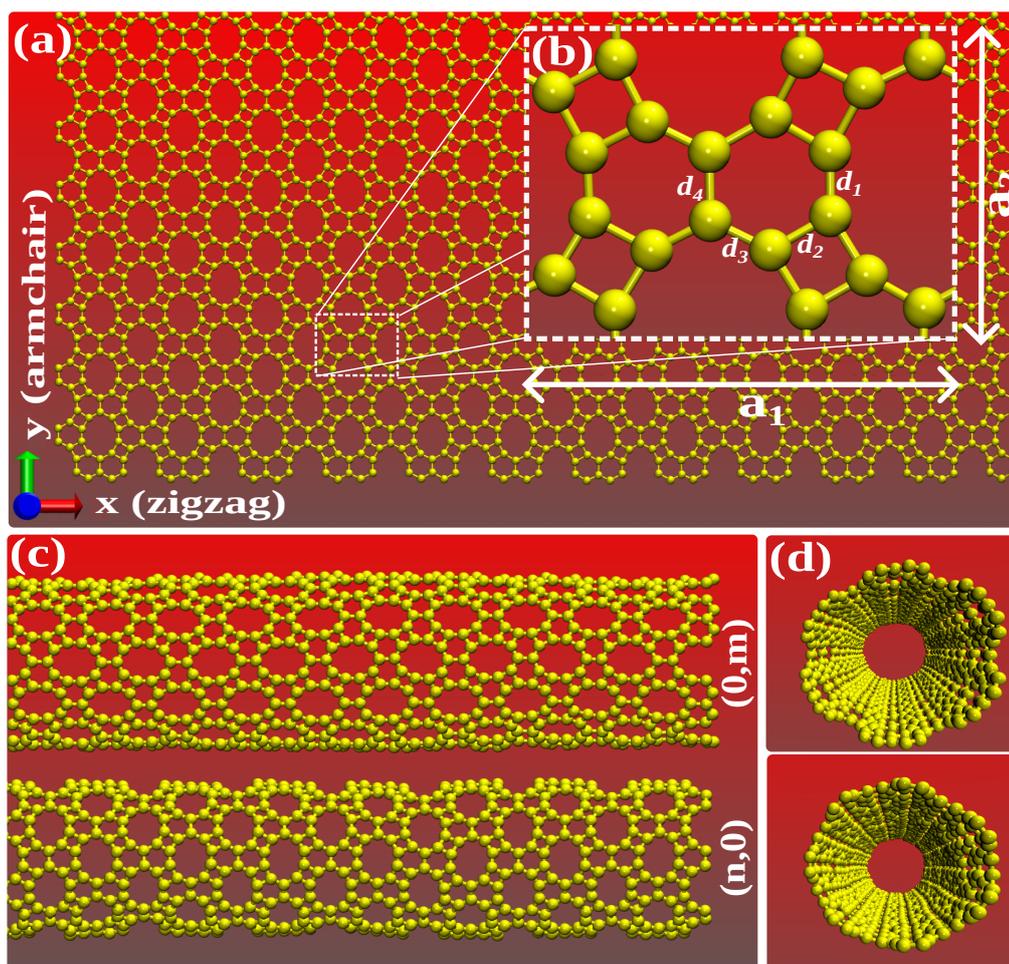


Figura 41 – Representação esquemática da monocamada DHQ (a), destacando as direções ziguezague e *armchair*, e a célula unitária (b) do sistema com vetores de rede  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ , mostrando os comprimentos de ligação atômica  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  e  $d_4$ . Exemplos de nanotubos DHQ com quiralidade *armchair* e ziguezague são mostrados nas vistas lateral (c) e frontal (d).

borda em ziguezague, com  $d_{(n,0)} = n^2 \cdot |\mathbf{a}_2|^2 / \pi$  e  $\mathbf{T} = \mathbf{a}_2$  [257, 258]. Como os nanotubos quirais possuem comprimentos consideravelmente grandes [259], consideramos aqui apenas nanotubos com quiralidades *armchair* e ziguezague. Em nossa abordagem, consideramos valores de  $n$  ( $m$ ) de 2 a 10, juntamente com um caso extrapolado de 20, correspondendo a uma variação de diâmetro de aproximadamente 4 Å a 60 Å, com o número de átomos variando de 480 a 6400. A Figura 41 (c,d) apresenta as vistas lateral e frontal de nanotubos com quiralidades em ziguezague  $(0, m)$  e de *armchair*  $(n, 0)$ .

### 3.9.2 Simulações de dinâmica molecular reativa clássica

Dada a natureza quase 1D dos sistemas baseados em DHQ investigados aqui, com supercélulas atingindo até 6400 átomos, simulações Dinâmica Molecular *ab initio* (*ab initio Molecular Dynamics*) (AIMD) se tornam impraticáveis. Por outro lado,

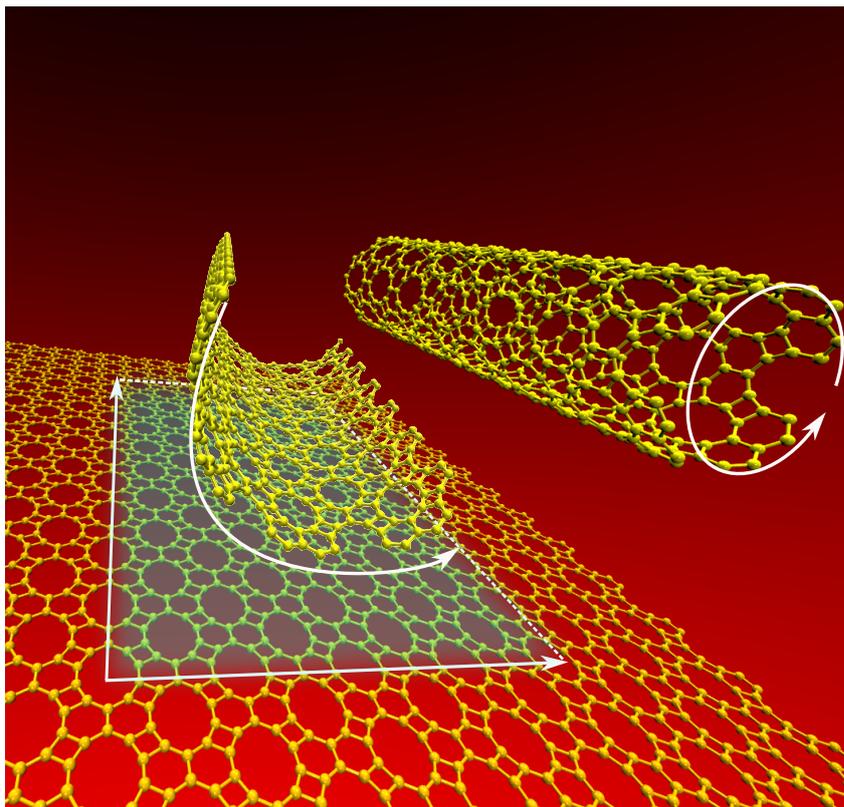


Figura 42 – Visualização do processo de construção de um DHQ-NT a partir de uma supercélula da monocamada de DHQ.

simulações de dinâmica molecular (MD) apresentam uma abordagem computacional viável para investigar a dinâmica atômica em escalas de tempo e espaço que não são facilmente acessíveis por meio de métodos de primeiros princípios, apesar de sua precisão relativamente menor. Em MD, átomos e moléculas são tratados como partículas clássicas, governadas pelas equações de movimento de Newton, onde para cada partícula  $i$ , essas equações são expressas como:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (3.30)$$

onde  $m_i$  representa a massa da partícula,  $\mathbf{r}_i$  é sua posição e  $E$  é a energia potencial total do sistema. A energia potencial  $E$  é modelada por potenciais interatômicos que descrevem interações, incluindo termos ligados (por exemplo, alongamento de ligação, flexão de ângulo, etc.) e termos não ligados (por exemplo, interações de van der Waals e Coulombiana). A escolha do campo de força desempenha um papel crucial nas simulações de MD, pois determina a precisão dos resultados na replicação das propriedades físicas dos materiais.

Numericamente, empregamos o software LAMMPS [235, 260] para executar simulações MD totalmente atomísticas. As equações de movimento foram numericamente integradas usando o algoritmo *velocity-Verlet* [142, 261, 262] com um passo de tempo de  $1 \times 10^{-4}$  ps. Antes de qualquer processo de simulação específico, to-

das as nanoestruturas baseadas em DHQ foram otimizadas a 0 K para atingir uma configuração de energia mínima com pressão zero ao longo das direções periódicas. Os sistemas foram então equilibrados em um *ensembles* isotérmico-isobárico (NPT) com número de partículas, pressão e temperatura constantes, onde a temperatura foi mantida a 300 K por 100 ps, e a pressão em zero usando um termostato e barostato de Nosé-Hoover [263]. Uma segunda etapa de preparação foi aplicada, novamente a 300 K, mas com o *ensemble* canônico (NVT), fixando o volume e não a pressão, como foi feito inicialmente.

Para a análise mecânica, a deformação de tração uniaxial foi aplicada ao longo do eixo longitudinal do nanotubo (e ambos os eixos principais do plano no caso de sistemas bidimensionais), com uma taxa de deformação de engenharia de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$ . Durante o processo de deformação uniaxial, a direção perpendicular (apenas na topologia 2D) à deformação foi integrada com o *ensembles* NPT para medir o efeito Poisson [264].

Termicamente, a monocamada DHQ foi avaliada sistematicamente em temperaturas incrementadas de 100 K para valores mais altos, usando um *ensemble* NVT, ao longo de 200 ps (para cada temperatura). A energia total média do sistema foi avaliada nos últimos 100 ps da simulação até que uma variação não linear na resposta de energia com o aumento da temperatura fosse observada, permitindo o cálculo do calor específico do DHQ e da temperatura crítica de transição de fase do nanomaterial.

Para o sistema baseado em DHQ modelado neste estudo, campos de força reativos como AIREBO [93, 98], TersoFF [90] e ReaxFF [82, 97, 265, 266] foram aplicados (Figura 43). No entanto, em todos os casos, o sistema produziu resultados insuficientes em termos de características estruturais e propriedades mecânicas quando comparado com cálculos de primeiros princípios, indicando que esses potenciais interatômicos não eram escaláveis para o DHQ. Consequentemente, treinamos um potencial interatômico baseado em aprendizado de máquina específico para DHQ, derivado de cálculos de primeiros princípios, que serão descritos em detalhes na próxima seção.

### 3.9.3 Campos de Força Gerado com *Machine Learning*

Para investigar as propriedades física intrínsecas de monocamadas e nanotubos de DHQ usando CMD, uma abordagem baseada em aprendizado de máquina foi empregada para derivar um campo de força paramétrico especificamente para o DHQ, já que os potenciais empíricos existentes forma considerados não escaláveis para este nanomaterial. O treinamento foi conduzido usando um banco de dados construído a partir de cálculos *ab initio*. Todos os detalhes do processo são discutido detalhadamente

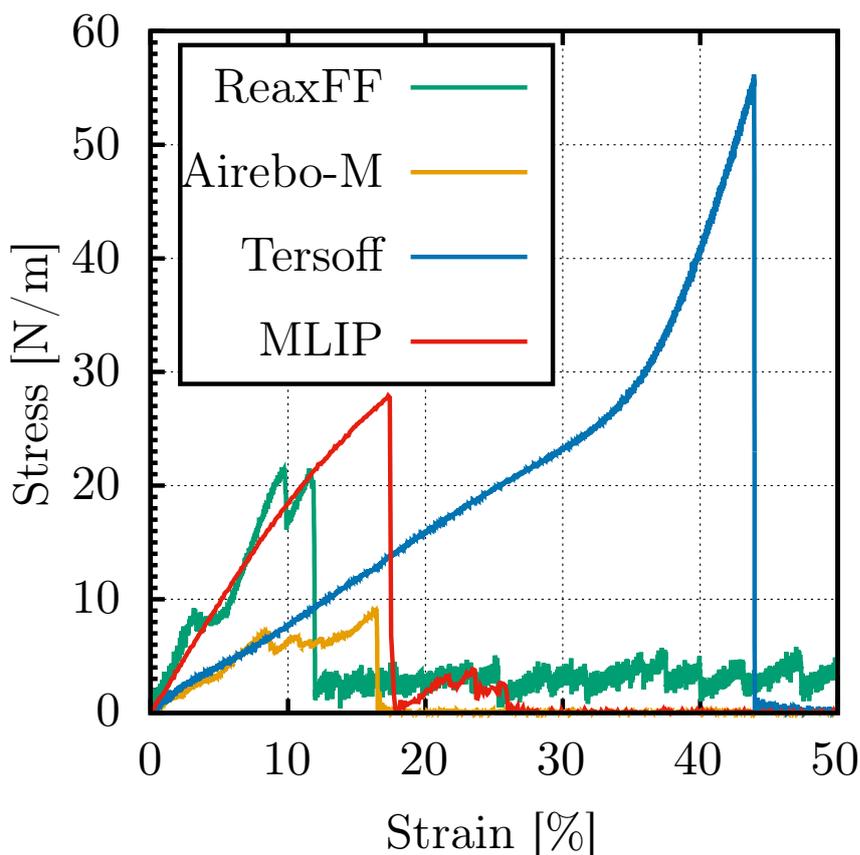


Figura 43 – Comparação das curvas de *stress-strain* de um DHQ-NT com diferentes campos de força.

nesta seção.

### Construção de Banco de Dados via Cálculos DFT

Para a simulação de sistemas baseados em DHQ em escalas maiores do que as variáveis com o formalismo DFT, construímos um conjunto de dados por meio de simulações AIMD. Os cálculos foram realizados usando o Pacote de Simulação Ab Initio de Viena (*Vienna Ab initio Simulation Package*) (VASP) [267], empregando a Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*) (GGA) com o funcional *Perdew–Burke–Ernzerhof* (PBE) [268] para correlação de troca e o método de Onda Projetada Aumentada (*Projected Augmented Wave*) (PAW) para interações elétron-íon [269]. Uma grade Monkhorst–Pack [270]  $2 \times 2 \times 1$  foi aplicada, com uma energia de corte de 500 eV, um critério de convergência de  $10^{-5}$  e componentes de força configurados em  $0,01 \text{ eV \AA}^{-1}$ . Para a estrutura DHQ, simulações AIMD foram conduzidas em supercélulas  $2 \times 2 \times 1$  (80 átomos). A integração das equações de movimento de Newton usou o algoritmo Velocity-Verlet [262]. Com os dados altamente correlacionados, a temperatura e a deformação estrutural foram variadas usando um passo de tempo de 1,0 fs com 500 etapas de simulação para cada caso. Todas as simulações empregaram um *ensemble* NPT para garantir pressão zero nas direções

Tabela 2 – Níveis MTP e graus polinomiais de Chebyshev utilizados.

MTP	Grau do Polinômio			
16	6	7	8	9
20	6	7	8	9
24	6	7	8	
26	6	7		
28	6			

não deformadas, permitindo ajustes de volume do sistema em diferentes temperaturas. Restrições de comprimento foram aplicadas apenas ao longo das direções de deformação. O controle de temperatura e pressão foi obtido usando o termostato Langevin e o barostato [271]. Para a deformação estrutural, as tensões variaram de  $-15\%$  (compressão) a  $15\%$  (tensão) em incrementos de  $5\%$ , independentemente para as direções  $x$  e  $y$ , totalizando 13 conjuntos de simulação distintos. As simulações AIMD foram conduzidas em temperaturas variadas de 300 a 1000 K. Além disso, uma correção de interação de Van der Waals foi incluída em todas as simulações. Este processo foi previamente validado na literatura [272].

Após esta etapa, as distâncias interatômicas mínimas foram calculadas ao longo da dinâmica usando o método MLIP. Várias ordens de polinômios de Chebyshev [273] foram testadas para determinar a resposta ótima para a tarefa necessária e, de forma semelhante, os níveis de MTP foram ajustados conforme mostrado na Tabela 2.

Graus polinomiais foram restringidos de acordo com o nível de MTP para reduzir o custo computacional sem comprometer a precisão do modelo. Para níveis de MTP mais altos, graus polinomiais mais baixos foram aplicados para avaliar a eficácia de cada campo de força treinado.

Uma vez que os dados de treinamento do AIMD foram compilados com o VASP, este conjunto de dados foi dividido em  $20\%$  para validação e  $80\%$  para treinamento. Deste último grupo, uma amostra de  $10\%$  foi selecionada para um treinamento inicial, seguido de retreinamento com os dados restantes. Os dados mais apropriados e não redundantes foram selecionados com base no campo de força inicial gerado com o método MLIP. Parâmetros potenciais, como  $lev_{max}$  e o número de funções base  $N_Q$ , foram ajustados para maximizar a precisão, mantendo a eficiência computacional, conforme detalhado na Tabela 2. Mais detalhes intrínsecos do treinamento de Machine Learning (ML) são apresentados na seção a seguir.

### **Validação do Campo de Força:**

Após o treinamento do campo de força realizado conforme a descrição feita na seção (2.1.5), parte-se para a primeira avaliação do campo de força treinado. Essa etapa é realizada a partir do cálculo dos erros quadráticos médios contra os conjuntos de dados de treinamento e validação, que serviram como o passo inicial para avaliar a capacidade do campo em descrever as propriedades intrínsecas do material. Campos com erros excedendo a faixa esperada foram descartados.

Subsequentemente, para verificar a precisão do campo de força treinado, calculamos a dispersão de fônons do DHQ usando o software PHONOPY [274], aplicando o formalismo DFT. Este cálculo de dispersão também foi realizado para o DHQ usando o campo de força treinado para comparação. Como o DHQ não exhibe modos vibracionais imaginários, quaisquer campos de força que produzissem tais modos foram descartados. Apenas campos que relataram exclusivamente modos vibracionais reais e corresponderam de perto aos resultados do DFT são retidos.

Em virtude das propriedades inovadoras do grafeno e às crescentes pesquisas realizadas visando explorar suas promissoras aplicações tecnológicas, houve um considerável impulsionamento dos estudos de outros alótropos baseados em carbono bidimensionais. É nesse contexto que, ao longo do presente trabalho, conduzimos simulações de MD reativas usando potenciais como o ReaxFF e o MLIP para investigar a dinâmica de fratura e as propriedades termomecânicas de um determinado conjunto de BPN-NTs e de estruturas formadas por DHQ (monocamada e nanotubo) com diferentes quiralidades e diâmetros à temperatura ambiente.

Iniciaremos nossa discussão tratando primeiramente dos nanotubos de bifenileno. Os valores do módulo de Young dos BPN-NTs foram estimados em uma faixa de 746 a 1259 GPa. Após um processo de deformação longitudinal, observamos transformações morfológicas significativas precedendo a fratura estrutural de BPN-NTs que ocorreram em fases inelásticas distintas.

## 4.1 Propriedades Mecânicas e Padrões de Fratura de BPN-NT's

### Estabilidade Mecânica

Exploramos a correlação entre tensão ( $\sigma$ ) e deformação de tração ( $\epsilon$ ), aplicando tensão ao longo dos vetores unitários  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_1$  correspondentes às direções das quiralidades  $(n, 0)$  e  $(0, m)$ , respectivamente. A Figura 44 ilustra a relação tensão-deformação de BPN-NTs. Nossas simulações revelam fases estruturais distintas conforme a defor-

mação progride, iniciando com uma região linear (elástica) e transitando para rearranjos atômicos no regime plástico. Independentemente do diâmetro, uma nova configuração de nanotubo (transição de fase) ocorre em torno de 8% de tensão para  $(n,0)$  e 12% de tensão para  $(0,m)$ , particularmente evidente nos sistemas  $(n,0)$ , onde uma quebra completa de ligação em um dos anéis de 4 lados é observada. Posteriormente, em todos os casos, o processo de ruptura final forma Cadeias Atômicas Lineares (*Linear Atomic Chains*) (LACs). A ruptura completa do sistema é observada em todos os  $(n,0)$ -BPN-NTs, enquanto em  $(0,m)$ -BPN-NTs, a separação ainda não é evidente mesmo com 50% de deformação.

Na Figura 44 (a), os sistemas  $(4,0)$ ,  $(7,0)$ ,  $(11,0)$ ,  $(15,0)$  e  $(19,0)$ -BPN-NT são mostrados em preto, vermelho, azul, roxo e amarelo, respectivamente. Esses sistemas, com uma borda idêntica à vista em nanotubos de carbono *armchair*, exibem uma transição abrupta do regime elástico para o plástico. O Módulo de Young dos sistemas para os nanotubos cresce com o aumento dos diâmetros. A Tabela 3 apresenta os valores numéricos das propriedades elásticas. O Módulo de Young ( $Y_M$ ) foi calculado por meio de um ajuste linear de tensão durante os primeiros 3% de deformação (dentro do regime linear). A Resistência Máxima (*Ultimate Strength*) (US) e a Deformação por Fratura (*Fracture Strain*) (FS) também foram obtidas a partir da curva tensão-deformação.

O sistema  $(4,0)$ -BPN-NT, apresentado na Figura 44 (a), possui dois aspectos

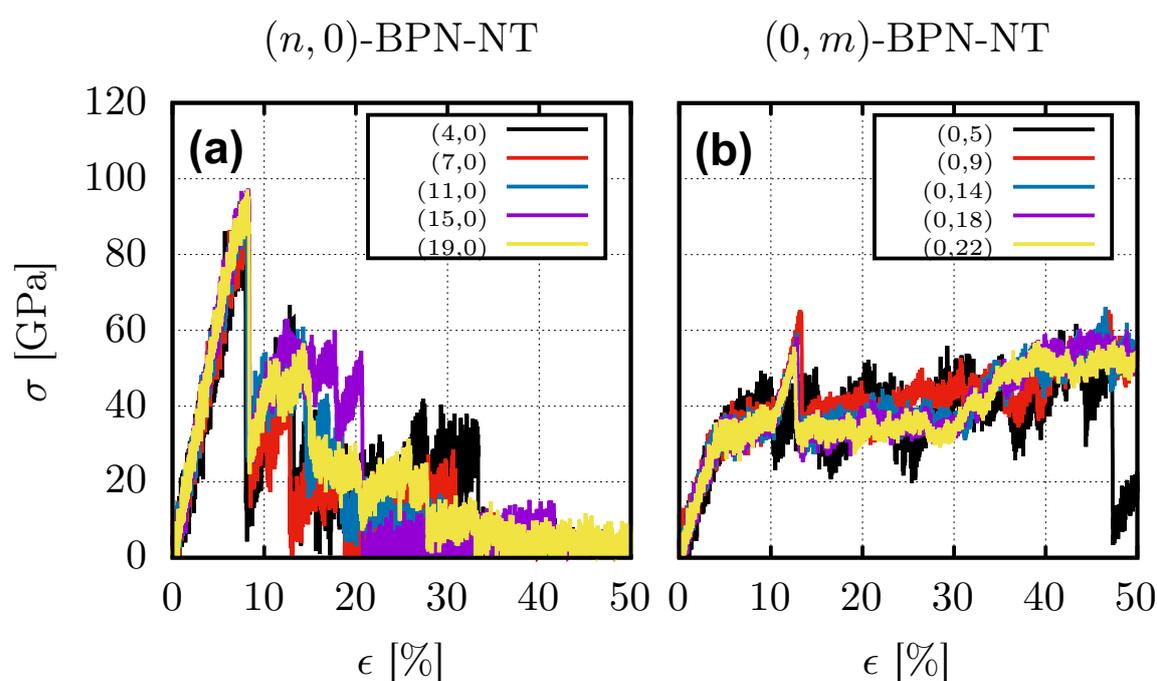


Figura 44 – Curvas tensão-deformação (*Stress-strain*) para deformações uniaxiais aplicadas na direção longitudinal de nanotubos em quiralidades *armchair* (a) e *zigzag* (b), para diferentes diâmetros.

Tabela 3 – Propriedades elásticas dos  $(n,0)$  and  $(0,m)$ -BPN-NTs: Módulo de Young ( $Y_M$ ), deformação de fratura (FS), e resistência final (US).

BPN-NT	$Y_M$ [GPa]	FS [%]	US [GPa]
(4,0)	1108.94	7.53	93.18
(7,0)	1200.07	8.16	96.52
(11,0)	1220.93	7.62	96.21
(15,0)	1212.05	8.23	97.39
(19,0)	1259.92	8.16	97.13
(0,5)	746.26	8.94	49.37
(0,9)	782.77	13.17	65.27
(0,14)	794.06	12.84	59.41
(0,18)	795.52	12.83	58.22
(0,22)	796.70	12.53	55.63

que o tornam mais suscetível à deformação: o diâmetro relativamente pequeno ( $\approx 5$  Å), que confere uma curvatura mais significativa, e as interações de van der Waals entre suas paredes internas, tornando este sistema menos estável que os demais. Apesar da abordagem relativamente diferente com sistemas periódicos, os valores de Módulo de Young apresentados são consistentes com aqueles relatados na literatura para BPN 2D, em torno de 1020 GPa, na direção equivalente [275].

Na mesma perspectiva, um comportamento similar é apresentado para os sistemas (0,5), (0,9), (0,14), (0,18) e (0,22)-BPN-NT na Figura 44(b), com curvas em preto, vermelho, azul, roxo e amarelo, respectivamente. Assim como no caso *armchair*, aqui os nanotubos  $(0,m)$ -BPN (zigue-zagues) mostram um comportamento não afetado significativamente pelo diâmetro, mas com uma mudança do regime elástico para o plástico ocorrendo em deformações consideravelmente menores, em torno de 5%. Os sistemas com essa quiralidade se mostram consideravelmente mais maleáveis, apresentando tensões máximas com quase a metade dos valores observados nas estruturas *armchair*. Pode-se notar que o US médio dos sistemas nesta quiralidade gira em torno de 60 GPa (ver Tabela 3), enquanto os sistemas *armchair* estão próximos de 100 GPa.

Ainda na Figura 44(b), os sistemas  $(0,m)$ -BPN-NT passam por uma transição de fase para outro sistema composto por anéis de 8 membros (que pode ser observado nos instantâneos da Figura 45). Esses anéis são dispostos horizontalmente na direção da deformação, gerando um acúmulo considerável de tensão, onde posteriormente o sistema se rompe (em torno de 13%) com poros e uma formação constante de LACs até a deformação máxima de 50% investigada no estudo. Os Módulos de Young de cada um dos sistemas são consideravelmente próximos, em torno de 790 GPa, sendo verificada uma disparidade apenas no caso de menor diâmetro, (0,5)-BPN-NT, que apresentou  $Y_M = 746$  GPa. O caso 2D equivalente relata um Módulo de Young na ordem

de 740 GPa [275].

A diferença observada nos valores de US entre os casos  $(n,0)$  e  $(m,0)$  reside no tipo de arranjo dos anéis envolvidos. O BPN compreende sistemas formado por anéis de 4, 6 e 8 membros, sendo os dois primeiros geometricamente próximos de anéis regulares. No entanto, o anel de 8 membros exibe assimetria considerável, que se alinha com a direção de deformação no caso *armchair*, tornando o sistema mais rígido nessa direção. Por outro lado, na quiralidade em zigue-zague, esse anel de 8 membros tem o seu diâmetro menor alinhado à direção de deformação, tornando-o mais flexível nessa direção, conforme observado no padrão de fratura discutido na Figura 45.

Para uma discussão mais abrangente sobre a dinâmica de BPN-NT sob carga de tração, ilustramos na Figura 45 uma sequência de instantâneos MD representativos para deformação uniaxial aplicada ao longo do eixo longitudinal de  $(11,0)$ -BPN-NTs (painéis (a), (c) e (e)) e  $(0,14)$ -BPN-NTs (painéis (b), (d) e (f)), exibindo os valores de tensão de von Mises ( $\sigma_{VM}^k$ ) [263, 276]. Os valores  $\sigma_{VM}^k$  fornecem informações relevantes sobre a estrutura local durante a fratura, tornando possível identificar regiões de alta concentração de tensão e prever onde falhas estruturais são mais propensas a ocorrer.

Nas Figuras 45(a) e 45(b), comportamentos distintos de BPN-NTs emergem mesmo nos estágios iniciais do processo de deformação. Por exemplo, o  $(11,0)$ -BPN-NT mantém sua integridade estrutural durante a deformação, resistindo até um percentual final da região elástica (7,6%) antes de sofrer quebras de ligação. No Painel 45(c), um instantâneo em 8,2% revela a presença de poros no sistema. O Painel (e) desta figura ilustra a ampliação desses poros, acompanhados pela formação de pequenas LACs. Esta característica particular leva a uma queda temporária no estresse dentro do sistema, que aumenta novamente com o aumento da deformação, elucidando as oscilações de estresse na região plástica descritas na Figura 44.

No caso de  $(0,14)$ -BPN-NT (Figura 45(b,d,f)), o primeiro painel (a 13% de deformação) ilustra a aparência do sistema após atingir seu ponto de FS. Este instantâneo mostra a ocorrência de várias falhas estruturais, incluindo quebras de ligação na região de fratura. Os painéis (d) e (f) desta figura retratam o sistema com deformações de 46% e 50%, respectivamente. O processo de fratura nesta direção é análogo ao sistema bidimensional, onde a reorganização atômica permite que a estrutura sofra um alto nível de deformação plástica sem ruptura completa, mantendo a tensão em torno de 60 GPa durante todo o processo de deformação.

Vale a pena discutir mais a fundo que, em ambos os casos, algumas ligações envolvidas nos anéis de quatro membros são sempre as primeiras a se dissociar. Isso se deve à configuração  $sp^2$  com um ângulo de  $90^\circ$ . Em todos os casos, a dissociação de uma ligação envolvida no anel retangular leva à formação de fragmentos octogonais

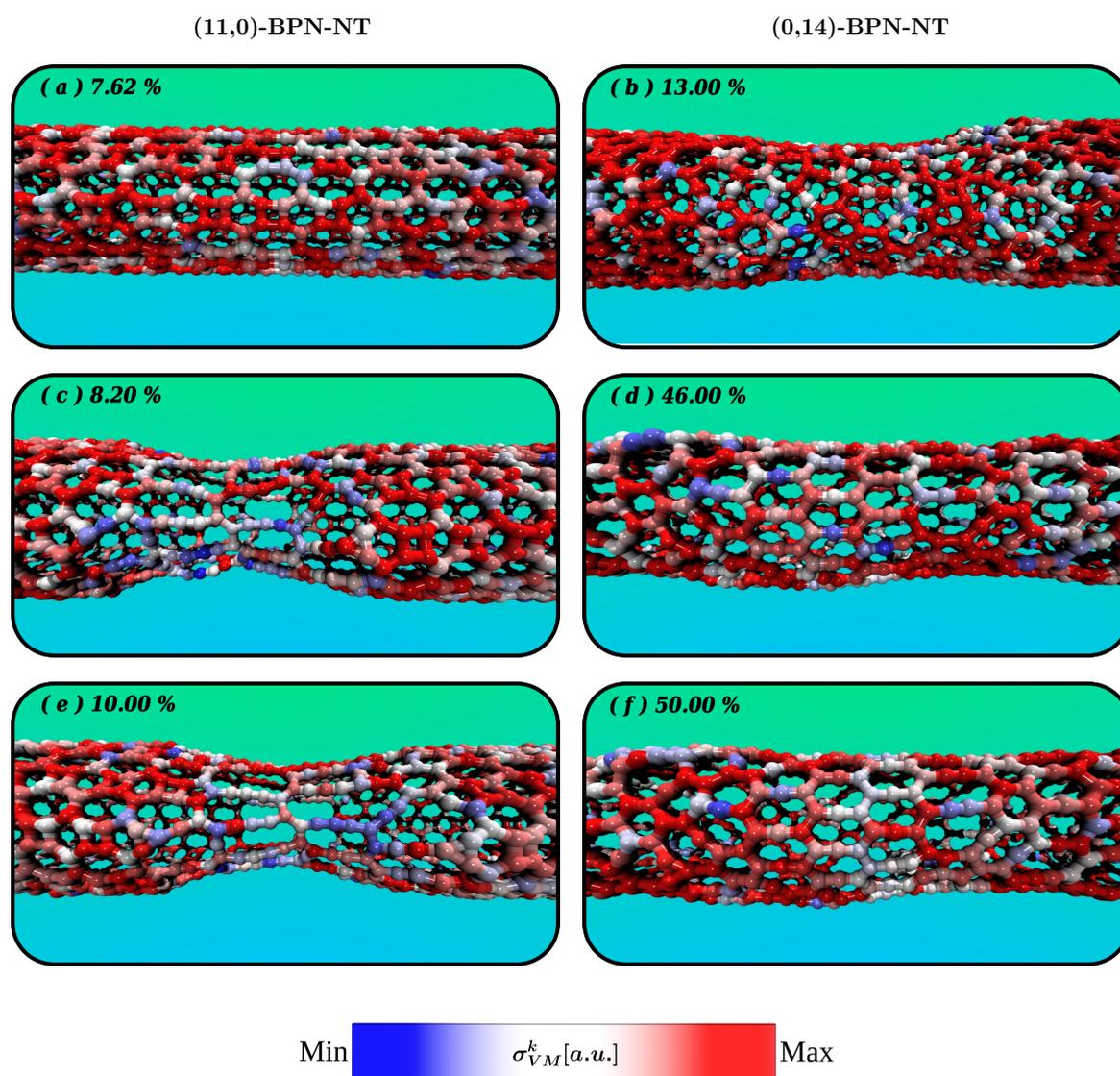


Figura 45 – Instantâneos representativos de MD com os valores de tensão de von Mises  $\sigma_{VM}^k$  por átomo, para os (11,0)-BPN-NTs (ilustrado nos painéis (a), (c) e (e)) e (0,14) (ilustrado nos painéis (b), (d) e (f)) sob o efeito de uma tensão uniaxial aplicada ao longo dos seus comprimentos. Os painéis superiores (a) e (b) mostram a transição do regime elástico para o plástico. Os painéis intermediários (c) e (d) representam a deformação sofrida pelas estruturas imediatamente antes da primeira fratura. Por fim, os painéis (e) e (f) ilustram o momento da primeira falha estrutural.

no sistema. Na quiralidade *armchair*, isso ocorre próximo à região da fratura (ver Figura 45 (c,e)), enquanto nas estruturas zigue-zague, esse fenômeno leva ao aparecimento de fragmentos alongados paralelos à direção da deformação (ver Figura 45 (d,f)).

Características mecânicas como padrões de fratura e resposta estrutural ao aquecimento já foram parcialmente abordadas em nossos resultados atuais. O aquecimento do sistema intermediário obtido em torno de 1000 K não deve sofrer mudanças significativas em relação ao que foi discutido aqui. Mas o sistema com anéis octogonais alinhados na direção da deformação (caso de nanotubos (0, *m*)) não apresentou

rupturas completas mesmo com a deformação chegando a 50% do seu tamanho inicial, por isso suas características ainda não são totalmente compreendidas. Por fim, apesar de mais estudos serem necessários para caracterizar essas estruturas intermediárias, elas provavelmente não são recuperáveis, pois fazem parte da região de deformação plástica do *BPN*.

## 4.2 Estabilidade Térmica

Por fim, analisamos a estabilidade térmica do BPN-NT. A temperatura do sistema e a energia total em função do tempo são quantidades de saída padrão fornecidas pelo LAMMPS. Assim, usando um código de pós-processamento, calculamos a derivada da energia total em relação à temperatura dos dados normalizados, obtendo assim a capacidade térmica  $C_V$ . Realizamos simulações de aquecimento gradual (processo de sublimação) em uma faixa de temperatura de 300 a 10000 K durante 200 ps. A Figura 46 ilustra a relação entre energia total (representada em vermelho) e capacidade térmica ( $C_V$ , representada em ciano) que, neste estudo, foi obtida pela variação de energia em relação à temperatura em um *ensemble* canônico NVT [257]. Esta figura mostra que a energia total aumenta quase linearmente em relação à temperatura, com três regimes claramente definidos indicados pelas inclinações observadas: 300-1000 K, 1100-3000 K e 5000-10000 K.

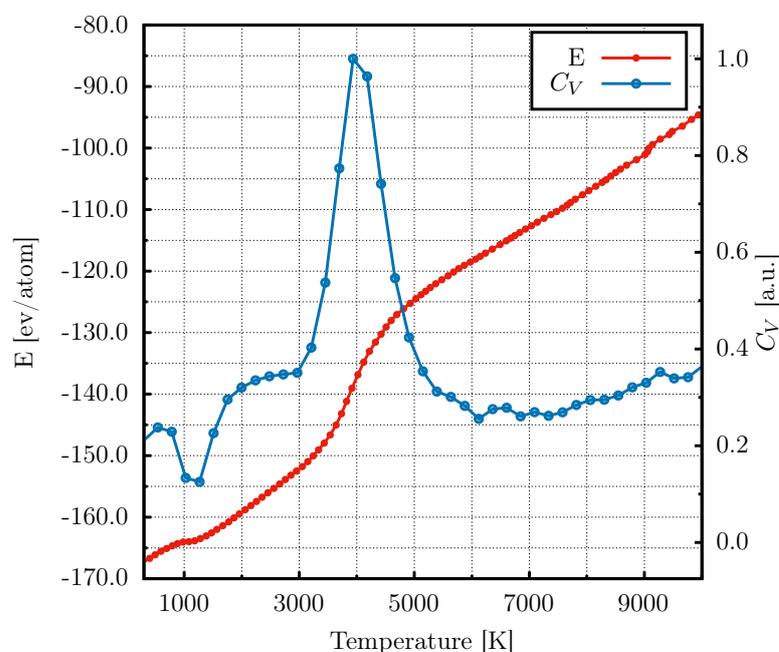


Figura 46 – Energia total ( $E$ ) e capacidade térmica ( $C_V$ ) para um BPN-NT em função da temperatura durante o processo de aquecimento.

O primeiro estágio de aquecimento (300-1000 K) é caracterizado pelo aumento

linear da curva de potência total com a temperatura, partindo da temperatura ambiente até o primeiro pico na curva  $C_V$ . Durante esta fase, o BPN-NT mantém sua integridade estrutural intacta. No entanto, à medida que a temperatura ultrapassa esta faixa de aquecimento, as vibrações térmicas causam deformações significativas na morfologia original do nanotubo, resultando em uma estrutura semelhante à apresentada na Figura 45 (f). Esta tendência indica que este novo sistema é mais estável do que o nanotubo original sob condições extremas, como aumento de temperatura e deformação.

O segundo estágio de aquecimento (1100-3000 K) corresponde ao aquecimento contínuo da estrutura recém-formada, levando à transição da fase sólida para a fase gasosa. Este fenômeno é representado pela inclinação acentuada na curva de energia total e pela formação de um pico proeminente na curva  $C_V$ , indicando o ponto de sublimação do BPN-NT em 4000 K. Vale ressaltar que este valor é comparável ao que já foi verificado em uma monocamada de grafeno (4095 K), bem como na monocamada de grafeno amorfa (3626 K) [277] e na de BPN (4024 K) [275]. Existem também estudos anteriores que previram a transição do estado sólido para o gasoso no grafeno se situava numa faixa de 4000 K a 6000 K [278, 279, 280].

Assim como as monocamadas de BPN, a sublimação do BPN-NT ocorre a uma temperatura aproximada de 4000 K [275]. Antes de atingir essa temperatura crítica, a curva de energia total não apresenta mudanças significativas em sua inclinação. Entretanto, no intervalo entre 4100 K e 5000 K, observamos uma mudança drástica na inclinação da curva, representando o aumento da energia cinética devido às maiores velocidades das partículas na fase gasosa. Adicionalmente, as energias vibracional, oscilatória e torcional na fase sólida se convertem em energia cinética ao longo do processo de sublimação, contribuindo para o aumento da potência total. Temperaturas acima de 5000 K caracterizam o terceiro regime de aquecimento onde a fase gasosa predomina.

Na Figura 47, apresentamos uma série de instantâneos representando estágios da simulação de uma rampa de aquecimento, com uma temperatura variando de 300 K a 5000 K. Usamos um esquema de cores para representar a temperatura por átomo, o branco corresponde a temperaturas próximas a 300 K, enquanto o vermelho representa as elevadas temperaturas entorno de 5000 K, com base no teorema da equipartição de energia [281]. Em temperaturas de 1000 K e 2000 K (Figuras 47 (b) e 47 (c), respectivamente), as flutuações térmicas causam mudanças na morfologia, resultando em estruturas semelhantes às apresentadas nas Figuras 45 (b) e 45 (c). Assim, podemos ver que a temperatura e a deformação afetam de forma semelhante as mudanças estruturais em regimes de baixa temperatura. Em aproximadamente 3000 K, vemos o início do processo de sublimação da estrutura (Figura 47 (d)), e acima de 4000 K (Figura 47 (e)), as vibrações térmicas adquiriram intensidade suficiente para

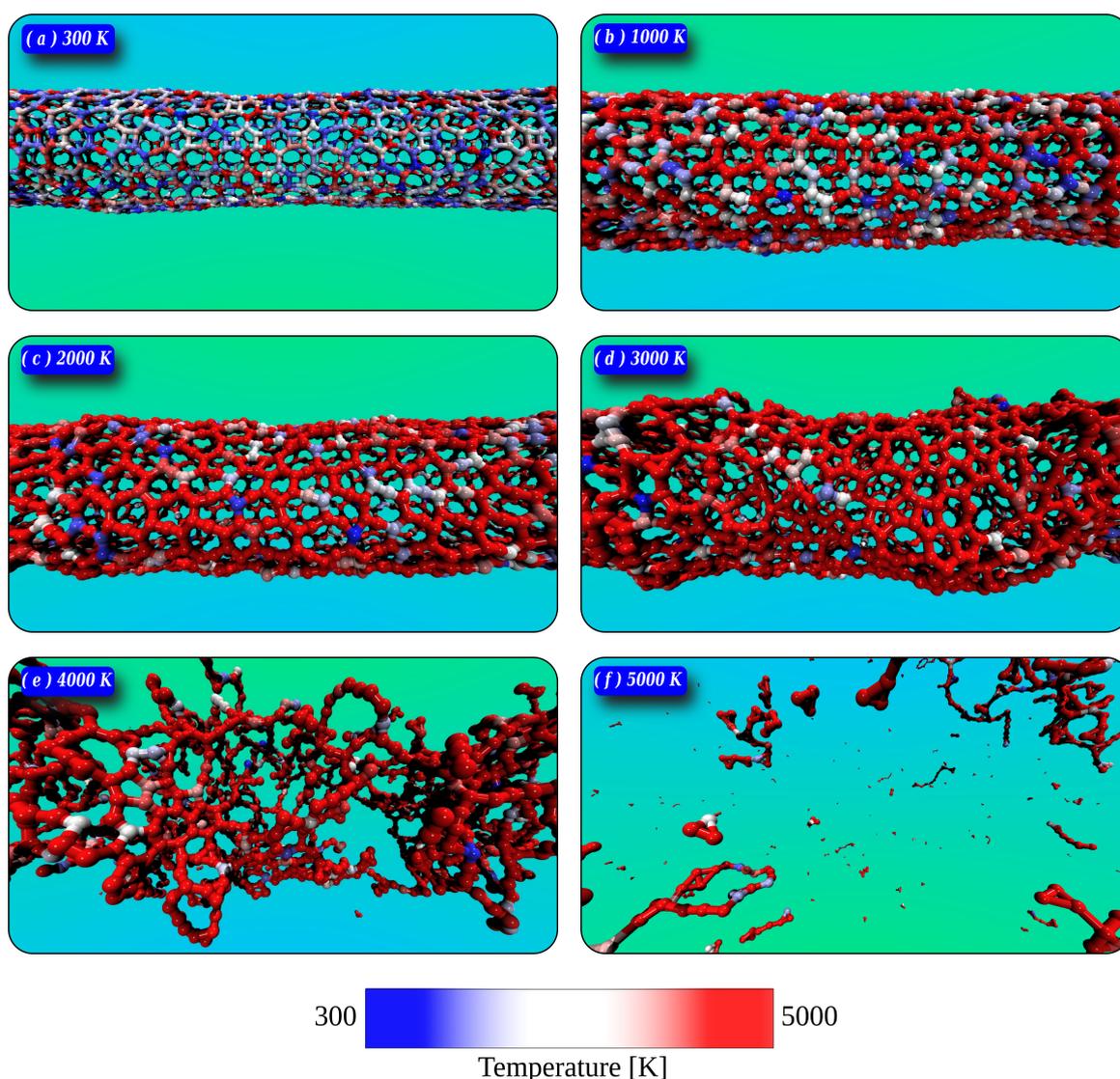


Figura 47 – Instantâneos MD representativos para as simulações de rampa de aquecimento (processo de sublimação) para 300 K a 0 ps (a), 1000 K a 20 ps (b), 2000 K a 40 ps (c), 3000 K a 60 ps (d), 4000 K a 80 ps (e) e 5000 K a 100 ps (f). A temperatura por átomo varia de 300 a 5000 K, representada pelas cores na escala BWR.

permitir a formação de apenas alguns LACs em uma estrutura amorfa, que não guarda qualquer semelhança com BPN-NT original. Acima dessa temperatura, ocorre uma transição estrutural completa para uma fase gasosa, com quebra contínua das LACs no sistema.

### 4.3 DHQ-Grafeno

Conduzimos também uma série de simulações de AIMD baseadas em cálculos de primeiros princípios via DFT para construir um conjunto de dados de arranjos atômicos e energias presentes em monocamadas de DHQ sob vários graus de deformação

e temperatura. Esses dados foram empregados para desenvolver um potencial interatômico de MLIP usando a estrutura MTP. O campo de força construído passou por uma validação rigorosa e foi posteriormente aplicado para investigar as propriedades mecânicas do DHQ em sistemas de larga escala por meio de simulações de CMD, incluindo topologias 2D (monocamada) e quase-1D (nanotubo), que estão além das escalas viáveis para o uso do DFT. Além disso, examinamos a resposta do nanomaterial a diferentes temperaturas. Nossos resultados indicam que, dependendo da quiralidade e do diâmetro do nanotubo, o módulo de Young dos DHQ-NTs varia de 127 a 243 N/m, com fratura ocorrendo entre 13,6 e 17,4% de deformação em relação ao comprimento inicial. Finalmente, mostramos que a monocamada de DHQ retém sua integridade estrutural até uma temperatura de banho térmico próxima a 2200 K, passando por uma transição de fase quando esse limite é ultrapassado.

Nossas expectativas é de que as descobertas relatadas aqui contribuam para uma compreensão mais abrangente desse material nanoporoso planar à base de carbono, bem como de sua topologia tubular quase-1D. Esperamos que nossos resultados abram novos caminhos de pesquisa ao fornecer um potencial interatômico baseado em aprendizado de máquina que permite novas perspectivas para simulações de CMD, expandindo os *insights* sobre as potenciais aplicações com DHQ.

### 4.3.1 Validação de Campo de Força e Propriedades Estruturais do DHQ

Para avaliar a precisão do MLIP para o DHQ, comparamos a dispersão de fônons obtida via cálculos de primeiros princípios àquela derivada do campo de força finalizado por meio de treinamento em dados AIMD. A Figura 48 exibe os resultados de ambas as metodologias: na Figura 48(a), a dispersão de fônons obtida usando DFT é mostrada, enquanto a Figura 48(b) apresenta o mesmo cálculo com base no modelo treinado por DFT. Notavelmente, ambas as tendências são muito semelhantes, especialmente dentro dos modos vibracionais acústicos. Uma ligeira diferença é observada nos modos ópticos de frequência mais alta, onde DHQ exibe modos vibracionais ópticos máximos em 51,6 THz e 51,9 THz para DFT e DFT, respectivamente. Os resultados se alinham bem com aqueles relatados por Wang e colaboradores em seu estudo DHQ inicial, que indicou uma frequência máxima de 52,8 THz para os modos ópticos. Notavelmente, a ausência de frequências imaginárias na dispersão confirma a estabilidade dinâmica do sistema e destaca a precisão do campo de força derivado de ML.

Uma vez que o sistema foi confirmado como estável, analisamos suas relações estruturais, desconsiderando os efeitos da temperatura neste estágio. Para fins de comparação, realizamos a otimização da célula unitária (veja a Figura 41(b)). A

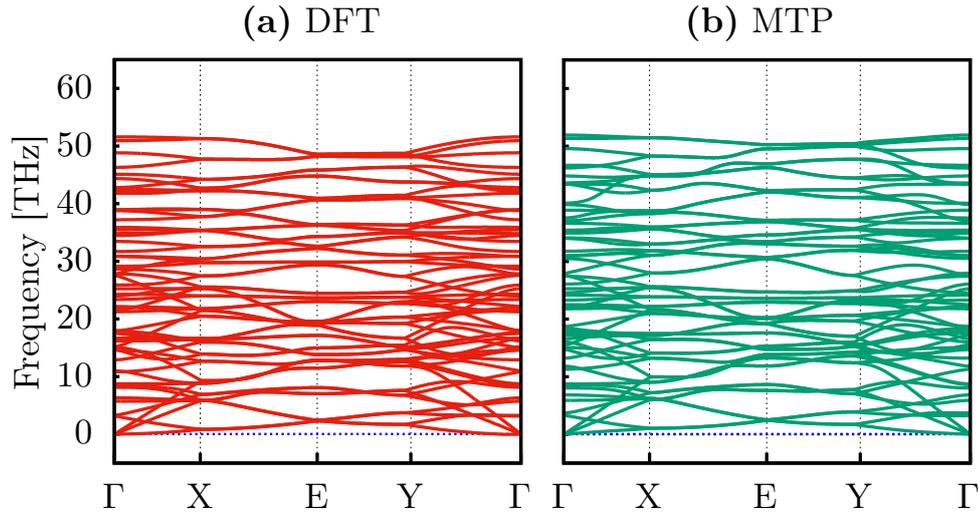


Figura 48 – Dispersão de fônons para a monocamada DHQ obtida a partir de cálculos DFT (a) e usando o potencial interatômico treinado por MTP (b).

partir dos cálculos de DFT, obtivemos os vetores de rede  $|\mathbf{a}_1| = 8,98 \text{ \AA}$  e  $|\mathbf{a}_2| = 6,69 \text{ \AA}$ , valores consistentes com aqueles relatados na literatura [70]. Em relação aos comprimentos de ligação, obtivemos  $d_1 = 1,38 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 1,46 \text{ \AA}$ ,  $d_3 = 1,40 \text{ \AA}$  e  $d_4 = 1,51 \text{ \AA}$ . Esses comprimentos de ligação também correspondem aos relatados na literatura [70]. Para a otimização clássica realizada usando o MLIP, obtivemos  $|\mathbf{a}_1| = 8,98 \text{ \AA}$  e  $|\mathbf{a}_2| = 6,67 \text{ \AA}$ , com  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  e  $d_4$  iguais a 1,37, 1,46, 1,40 e 1,50  $\text{ \AA}$ , respectivamente. Para comparação, a otimização realizada usando o potencial ReaxFF [82] produziu  $|\mathbf{a}_1| = 10,38 \text{ \AA}$  e  $|\mathbf{a}_2| = 6,93 \text{ \AA}$ , com comprimentos de ligação  $d_1 = 1,38 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 1,52 \text{ \AA}$ ,  $d_3 = 1,42 \text{ \AA}$  e  $d_4 = 1,45 \text{ \AA}$ , além de outra ligação no anel de 4 membros, que apareceu como um quadrado com DFT e MLIP, mas como um retângulo com ReaxFF ( $1,52 \times 1,48 \text{ \AA}^2$ ), produzindo um desvio de aproximadamente 16% nos vetores de rede e quase 5% nos comprimentos de ligação.

Variamos o diâmetro dos nanotubos replicando a célula unitária ao longo da direção de interesse. O número de replicações variou entre 2 e 10 ao longo de ambas as direções, com um caso extrapolado envolvendo 20 replicações para estudar um nanotubo com um diâmetro consideravelmente grande. Como quanto maior o diâmetro do nanotubo, menor o efeito de curvatura, o sistema se comporta de forma semelhante ao sistema 2D. Assim, buscamos determinar o limite no qual a curvatura não pode mais influenciar as propriedades mecânicas. Para nanotubos *armchair*  $(n,0)$ , os diâmetros variam de 4,25  $\text{ \AA}$  a 21,24  $\text{ \AA}$  para  $n$  valores entre 2 e 10, enquanto para  $n = 20$ , o diâmetro do nanotubo é  $d_{(20,0)} = 42,47 \text{ \AA}$ . Para todos os casos *armchair*,  $p = 12$  replicações do vetor translacional foram usadas para garantir que todos os nanotubos tenham pelo menos 100  $\text{ \AA}$  de comprimento. Após a otimização, observamos que a curvatura causa um alongamento do comprimento do nanotubo em configurações *armchair*, onde para  $n = 2$ , o comprimento é 110  $\text{ \AA}$ , e para  $n = 3$ , é 109  $\text{ \AA}$ . Ele diminui muito lentamente para

Tabela 4 – Características geométricas de DHQ-NTs após otimização na temperatura de 0 K.

(n,0)-DHQ-NT			(0,m)-DHQ-NT				
	N	D [Å]	L [Å]		N	D [Å]	L [Å]
(2,0)	480	4.25	110.03	(0,2)	640	5.72	106.57
(3,0)	720	6.37	109.04	(0,3)	960	8.58	106.63
(4,0)	960	8.49	108.45	(0,4)	1280	11.44	106.69
(5,0)	1200	10.62	108.22	(0,5)	1600	14.30	106.72
(6,0)	1440	12.74	108.08	(0,6)	1920	17.16	106.73
(7,0)	1680	14.87	107.98	(0,7)	2240	20.02	106.74
(8,0)	1920	16.99	107.94	(0,8)	2560	22.88	106.74
(9,0)	2160	19.11	107.91	(0,9)	2880	25.74	106.74
(10,0)	2400	21.24	107.89	(0,10)	3200	28.59	106.74
(20,0)	4800	42.47	107.82	(0,20)	6400	57.19	106.75

$n \geq 4$ , com comprimentos de 108,4 e 107,8 Å para  $n$  valores de 4 e 20, respectivamente. O número de átomos no sistema pode ser expresso como  $N_{(n,0)} = 240 \cdot n$ , variando de 480 a 4800 átomos. Para a quiralidade em zigue-zague  $(0, m)$ , os diâmetros variam de 5,7 Å a 28,6 Å para valores de  $m$  de 2 a 10, e para  $m = 20$ , o nanotubo tem  $d_{(0,20)} = 57,2$  Å. Diferentemente do caso *armchair*, a quiralidade em zigue-zague não apresenta mudanças significativas no comprimento devido à curvatura, permanecendo em torno de 106,6 Å em todos os casos. Para o vetor translacional,  $q = 16$  replicações foram usadas, com o número de átomos variando de acordo com a expressão  $N_{(0,m)} = 320 \cdot m$ , variando de 640 a 6400 átomos. Todos os detalhes estruturais dos nanotubos estão resumidos na Tabela 4.

### 4.3.2 Propriedades Mecânicas

Antes de avaliar as propriedades mecânicas de sistemas DHQ em larga escala, incluindo monocamadas e nanotubos, calculamos as constantes elásticas das monocamadas de DHQ usando DFT, com base na abordagem de energia-deformação [282], para comparar nossos resultados com os do CMD.

### Cálculos de DFT

Para sólidos cristalinos com simetria ortorrômbica, a energia de deformação total é expressa como [283]:

$$E(\boldsymbol{\eta}) = E_0 + \frac{1}{2} V_0 \sum_{\alpha, \beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \eta_\alpha \eta_\beta, \quad (4.1)$$

onde  $E_0$  é a energia da estrutura de equilíbrio,  $V_0$  é o volume da célula unitária,  $C_{\alpha\beta}$  são as constantes elásticas independentes e  $\eta_\alpha$  representa os componentes do tensor de deformação de Lagrange  $\boldsymbol{\eta}$  na notação de Voigt [284].

No caso de sistemas bidimensionais com simetria retangular, a energia de deformação total é reescrita como [285]:

$$E(\boldsymbol{\eta}) = E_0 + \frac{1}{2} A_0 (C_{11} \eta_1^2 + C_{22} \eta_2^2 + 2C_{12} \eta_1 \eta_2 + 4C_{66} \eta_6^2), \quad (4.2)$$

onde  $A_0$  é a área da célula unitária, e os coeficientes  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{12}$ , e  $C_{66}$  representam as constantes elásticas independentes para a monocamada.

Os componentes  $\eta_\alpha$  referem-se a deformações específicas, onde  $\eta_1$  representa a deformação ao longo da direção  $x$  (alongamento horizontal uniaxial ou compressão),  $\eta_2$  representa a deformação ao longo da direção  $y$  (alongamento vertical uniaxial ou compressão) e  $\eta_6$  descreve a deformação de cisalhamento no plano  $xy$ .

Nesta abordagem, as constantes elásticas são determinadas diretamente a partir da segunda derivada da energia total referente à deformação [286, 287]:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_\alpha \partial \eta_\beta} \Big|_{\eta=0}. \quad (4.3)$$

Diferentes tipos de deformação foram aplicados para calcular as constantes elásticas. Para deformação uniaxial, com  $\eta_1 = \eta$  e  $\eta_2 = 0$  ao longo da direção  $x$ , usando a expressão:

$$\frac{E(\eta) - E_0}{A_0} = \frac{C_{11}}{2} \eta^2, \quad (4.4)$$

e para a direção  $y$ , com  $\eta_1 = 0$  e  $\eta_2 = \eta$ :

$$\frac{E(\eta) - E_0}{A_0} = \frac{C_{22}}{2} \eta^2. \quad (4.5)$$

Para deformação biaxial, com  $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ , a equação se torna:

$$\frac{E(\eta) - E_0}{A_0} = (C_{11} + C_{22} + 2C_{12}) \eta^2. \quad (4.6)$$

Finalmente, para a deformação por cisalhamento, com  $\eta_6 = 2\eta$ , obtemos:

$$\frac{E(\eta) - E_0}{A_0} = 2C_{66} \eta^2. \quad (4.7)$$

Os cálculos foram realizados variando  $\eta$  em intervalos uniformes de  $\Delta\eta = 0,005$  dentro de uma faixa de deformação de  $\eta = -0,03$  a  $\eta = 0,03$ . A energia total foi calculada para cada valor de  $\eta$ , e os resultados foram ajustados a um polinômio quadrático em  $\eta$ . Essa abordagem permitiu determinar precisamente os coeficientes  $C_{\alpha\beta}$ .

Os valores obtidos para as constantes elásticas da monocamada DHQ são  $C_{11} = 230,7$  N/m,  $C_{22} = 299,4$  N/m,  $C_{12} = 61,3$  N/m e  $C_{66} = 82,7$  N/m. Esses valores refletem a anisotropia da monocamada DHQ e são consistentes com as propriedades esperadas de materiais bidimensionais com simetria retangular. Além disso, os valores

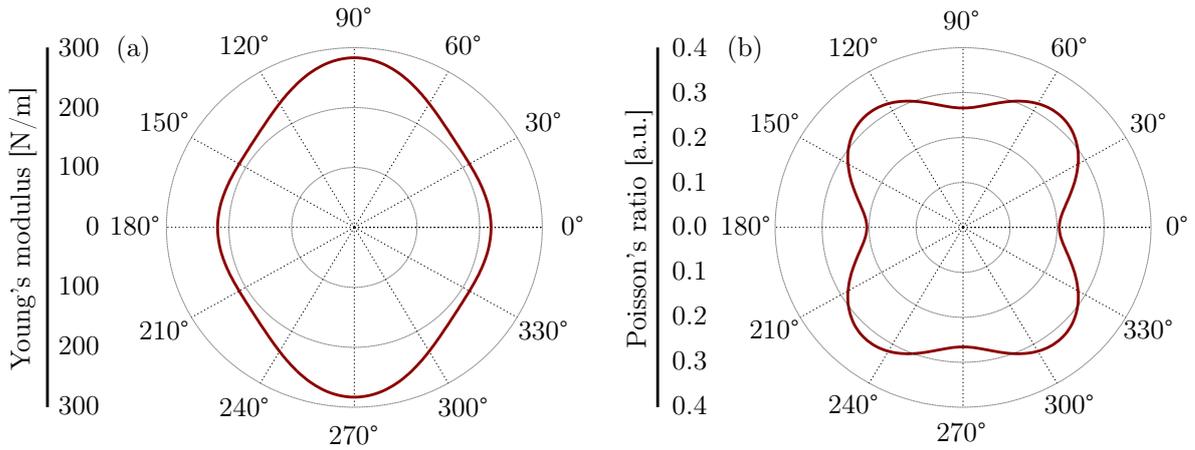


Figura 49 – Módulo de Young (a) e razão de Poisson (b) para monocamadas DHQ em função do ângulo de deformação no plano em relação ao eixo horizontal.

das constantes elásticas aqui obtidos também satisfazem o critério de Born-Huang [194], indicando ainda mais a estabilidade do DHQ, conforme demonstrado anteriormente por Wang *et al.* [70].

Com essas constantes estabelecidas, podemos facilmente calcular o módulo de Young ( $Y(\theta)$ ) e o coeficiente de Poisson ( $\nu(\theta)$ ) usando as seguintes relações [219, 288]:

$$Y(\theta) = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11} \sin^4\theta + \left( \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12} \right) \cos^2\theta \sin^2\theta + C_{22} \cos^4\theta} \quad (4.8)$$

e

$$\nu(\theta) = \frac{C_{12}(\cos^4\theta + \sin^4\theta) - \left( C_{11} + C_{22} - \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} \right) \cos^2\theta \sin^2\theta}{C_{11} \sin^4\theta + \left( \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12} \right) \cos^2\theta \sin^2\theta + C_{22} \cos^4\theta}, \quad (4.9)$$

onde  $\theta$  denota a direção no plano relativa ao eixo  $x$ .

Na Figura 49, o módulo de Young (a) e a razão de Poisson (b) são mostrados como funções do ângulo de deformação  $\theta$  no plano, em relação à direção horizontal do DHQ (Figura 41). Os resultados demonstram variações em ambas as propriedades, confirmando a anisotropia mecânica do nanomaterial. O módulo de Young exibe valores de 212,1 N/m a 283,2 N/m. O valor médio em todos os ângulos é  $\langle Y \rangle = 233,8$  N/m, com um desvio padrão de  $\sigma_Y = 24,4$  N/m, indicando anisotropia moderada. Os valores mínimos de  $Y$  ocorrem em  $\theta = 30^\circ$ , enquanto os valores máximos são encontrados em  $\theta = 90^\circ$  (a direção  $y$ ). Esses extremos se repetem periodicamente ao longo do intervalo angular, com variações características a cada  $90^\circ$ , consistentes com a simetria tetragonal associada ao grupo de pontos  $C_{4v}$  observado no arranjo atômico do DHQ. Outra direção de interesse é a direção horizontal,  $\theta = 0^\circ$ , onde  $Y = 218,1$  N/m.

A geometria da estrutura DHQ influencia fortemente sua dureza. Como mostrado na Figura 41, apesar de ser construída a partir de moléculas de naftalina, a monocamada DHQ adota uma topologia análoga às nanofolhas de BPN ao longo de duas direções oblíquas em relação ao eixo horizontal. Os anéis quadrados contribuem significativamente para a rigidez do sistema nesta configuração. Em um caso, suas ligações são orientadas em 30° e 60° em relação ao eixo  $x$ , incluindo suas respectivas rotações. Quando a deformação aplicada se alinha em 30°, o módulo de Young mínimo é observado, pois esta direção é diretamente perpendicular à topologia da estrutura molecular semelhante a BPN, onde as ligações do anel quadrado são paralelas. Esta topologia explica a menor dureza nesta direção, pois nenhum cisalhamento significativo ocorre nestes anéis, resultando em uma expansão das ligações que conectam as regiões topológicas relacionadas à estrutura semelhante a BPN.

Além disso, a deformação aplicada em 60° também envolve ligações de anel quadrado paralelas à direção de deformação, mas com um alinhamento longitudinal ao arranjo da molécula BPN. Esta configuração é notavelmente mais rígida do que a deformação aplicada perpendicularmente a essas regiões do DHQ. O módulo de Young do BPN ao longo da orientação análoga 60° é 259,7 N/m [289], comparado a 238,7 N/m para DHQ. Esta redução é atribuída à maior porosidade da estrutura DHQ.

Como esperado,  $\nu$  exibe comportamento anisotrópico, variando de 0,21 a 0,32. A média calculada é  $\langle \nu \rangle = 0,28$ , com um desvio padrão de  $\sigma_\nu = 0,038$ , indicando variação moderada entre ângulos. O valor mínimo de  $\nu$  ocorre em  $\theta = 0^\circ$  (a direção  $x$ ), correspondendo a direções de maior rigidez elástica. Em contraste, o valor máximo é aproximadamente  $\theta = 50^\circ$ , coincidindo com direções de menor rigidez, onde o módulo de Young é reduzido. Semelhante ao módulo de Young, as variações em  $\nu$  também exibem uma periodicidade de 90°, corroborando a simetria estrutural do DHQ. A razão de Poisson na direção  $y$  (vertical) é 0,27.

## Simulações MLIP-CMD

Simulações de CMD foram realizadas para investigar o comportamento de tensão-deformação da monocamada de DHQ usando o campo de força MLIP discutido e validado na seção anterior. Além disso, o protocolo completo e os parâmetros usados nessa simulação são descritos na seção 3.9.3 da Metodologia. Os componentes de tensão em nível atômico foram calculados com base no teorema virial e normalizados pela área no plano  $A_0$ :

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{A_0} \left[ \sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i,j} f_{ij\alpha} r_{ij\beta} \right], \quad (4.10)$$

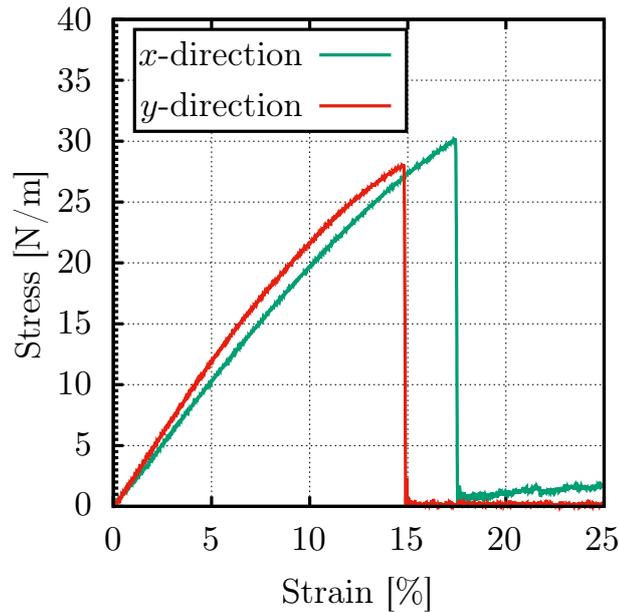


Figura 50 – Curva tensão-deformação da monocamada de DHQ, com deformação uniaxial aplicada separadamente ao longo da direção  $x$  (verde) e da direção  $y$  (vermelho).

onde  $m_i$  é a massa do átomo  $i$ ,  $v_{i\alpha}$  e  $v_{i\beta}$  são componentes de velocidade,  $f_{ij\alpha}$  é a força interatômica entre os átomos  $i$  e  $j$ , e  $r_{ij\beta}$  corresponde à distância entre os átomos  $i$  e  $j$ . O primeiro termo representa a contribuição cinética, enquanto o segundo diz respeito às interações interatômicas.

Vale a pena notar que os valores do módulo elástico empregados em simulações MD usando MLIP levam em conta os efeitos da temperatura, que são conhecidos por enfraquecer os materiais. Como essas simulações foram realizadas em temperatura ambiente, as diferenças observadas nas características mecânicas do DHQ entre modelos de energia-deformação e tensão-deformação com efeitos de temperatura são relativamente pequenas. Além disso, os cálculos de CMD revelam valores de deformação crítica de 17,4% e 14,8% para as direções  $x$  e  $y$ , respectivamente, com tensões críticas correspondentes de 30,2 N/m e 28,1 N/m.

A anisotropia do sistema foi discutida anteriormente no contexto de DFT sob deformações inclinadas em 30° e 60° em relação ao eixo  $x$ . Para as deformações investigadas aqui nas direções  $x$  e  $y$  via CMD, essa anisotropia também pode ser entendida com base na geometria inicial do nanomaterial. Essa característica é mais evidente ao analisar instantâneos do sistema perto de seu ponto crítico de fratura.

A Figura 51 exibe instantâneos diretamente associados ao processo de fratura de monocamadas DHQ. Os painéis 51(a-c) mostram instantâneos sob tensão na direção  $y$  em 17,4%, 17,5% e 18,0%, respectivamente. Enquanto isso, os painéis 51(d-f) apresentam instantâneos sob tensão na direção  $x$ , com os sistemas esticados para 14,8%, 14,9% e 15,5% de seu tamanho inicial, respectivamente. O mapa de cores BWR representa a tensão de Von Mises  $\sigma_{VM}^k$  [191] para cada átomo  $k$ , calculada

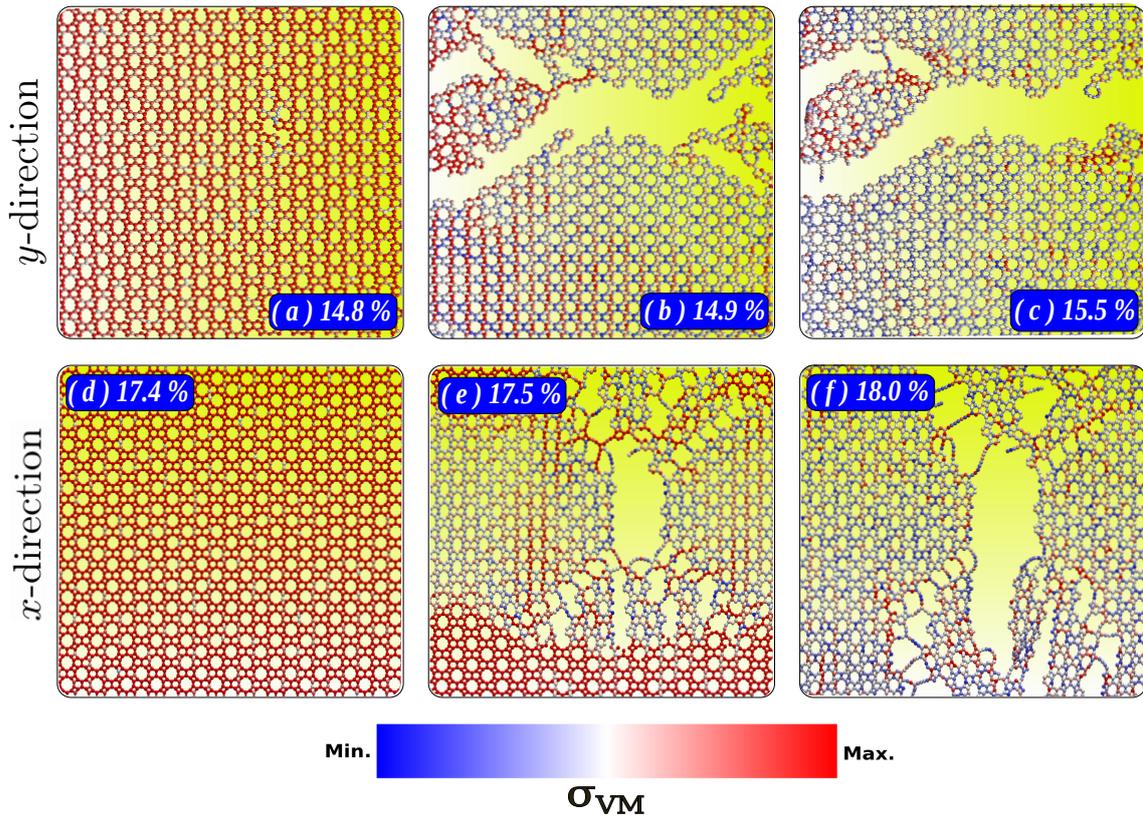


Figura 51 – Instantâneos da deformação da monocamada DHQ em 14,8% (a), 14,9% (b) e 15,5% (c) ao longo da direção  $y$ , e 17,4% (d), 17,5% (e) e 18,0% (f) ao longo da direção  $x$ . O mapa colorido representa a distribuição de tensão de von Mises normalizada.

usando a expressão:

$$\sigma_{VM}^k = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(\sigma_{xx}^k - \sigma_{yy}^k)^2 + (\sigma_{yy}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + (\sigma_{xx}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + 6((\tau_{xy}^k)^2 + (\tau_{yz}^k)^2 + (\tau_{zx}^k)^2)}, \quad (4.11)$$

onde  $\sigma_{xx}^k$ ,  $\sigma_{yy}^k$  e  $\sigma_{zz}^k$  são os componentes de tensão normal, e  $\tau_{xy}^k$ ,  $\tau_{yz}^k$  e  $\tau_{zx}^k$  são os componentes de tensão de cisalhamento. A tensão de Von Mises permite identificar pontos de fratura ou regiões dentro da estrutura, fornecendo *insights* sobre os mecanismos de falha do material.

Em termos gerais, como discutido anteriormente para casos envolvendo deformação 30° e 60°, a estrutura DHQ pode ser entendida como um sistema de rede de unidades de naftalina ligadas covalentemente por anéis de quatro membros. Essa geometria introduz nanoporosidade por meio de um anel de 10 membros. O nanoporo tem uma largura aproximada de 3,9 Å e altura de 5,2 Å, que pode ser modelado como uma elipse com uma excentricidade de 0,62 e seu eixo principal alinhado ao longo da direção  $x$ . Dada a simetria tetragonal e a rigidez do DHQ, a nanoporosidade do anel de 10 membros está diretamente relacionada à dureza do material.

Sob tensão uniaxial na direção  $y$ , ocorre a expansão perpendicular do anel de 10 membros, um processo que é estrutural e energeticamente menos custoso do

que o caso oposto, onde a tensão é aplicada na direção  $x$ , comprimindo ainda mais o nanoporo. Esses efeitos são evidentes nos painéis **51** (a, d), onde as elipses são menos excêntricas sob tensão na direção  $x$ . Ao mesmo tempo, nenhuma compressão significativa é observada em comparação ao estado inicial sob tensão na direção  $x$ . Esses fatores levam a um maior acúmulo de tensão sob tensão  $x$ , resultando em um módulo de Young maior e fratura relativamente mais precoce devido ao acúmulo de tensão. Isso é ainda mais corroborado pelo fato de que  $\nu$  é mais significativo na direção  $x$  (0,27) do que na direção  $y$  (0,21).

Além disso, o padrão de fratura no DHQ é bastante específico. Sob tensão na direção  $y$ , como mostrado na Figura **51** (b), uma mera tensão adicional de 0,1% é suficiente para que o sistema se fracture quase completamente. Essa fratura inicia centralmente nos anéis hexagonais, propagando rachaduras diagonalmente e quebrando principalmente os anéis de quatro membros mais rígidos, que acumulam maior tensão (Figura **51** (c)). No caso da tensão na direção  $x$ , o processo também é frágil, mas exibe maior preservação dos anéis hexagonais (Figura **51** (e)). A ruptura começa com a dissociação nos anéis de quatro membros devido ao acúmulo de tensão, propagando nanofissuras diagonalmente a partir da fratura central. A fratura predominante de anéis de quatro carbonos na direção  $x$  corrobora a observação de menor tensão crítica (e acúmulo de tensão) nessa direção. Em todos os casos, após as fraturas do sistema, observamos a formação de LACs devido à reconfiguração das ligações atômicas (Figura **51** (c,f)).

Para avaliar o efeito da curvatura nas propriedades mecânicas do DHQ, investigamos o rolamento da monocamada ao longo de duas direções distintas. Ao replicar a célula unitária ao longo da direção  $x$  e executar o auto-rolamento, uma quiralidade de borda em zigue-zague  $(0, m)$  é obtida, que, quando deformada uniaxialmente, corresponde à tensão ao longo da direção  $y$  da monocamada. Por outro lado, o rolamento da célula unitária ao longo da direção  $y$  resulta na quiralidade *armchair*  $(n, 0)$ , equivalente à tensão longitudinal ao longo da direção  $x$  da monocamada.

A Figura **52** mostra as curvas de tensão-deformação para nanotubos DHQ com diâmetros e quiralidades variáveis  $(n, 0)$  *armchair* (Figura **52** (a)) e  $(0, m)$  zigue-zague (Figura **52** (b)). Vale ressaltar que todas as quiralidades e diâmetros investigados foram estáveis, não apresentando transições de fase à temperatura ambiente usando simulações em *ensembles* NVT e NPT.

Para o caso *armchair*, o menor diâmetro investigado foi  $d_{(2,0)} = 4,3 \text{ \AA}$ . Conforme discutido anteriormente, a célula unitária do nanotubo se alongou ao longo da direção equivalente à monocamada, e o sistema demonstrou flexibilidade significativamente maior em comparação à monocamada, com módulo de Young de aproximadamente 127 N/m, representando uma redução de quase 38%. No entanto, todos os sistemas

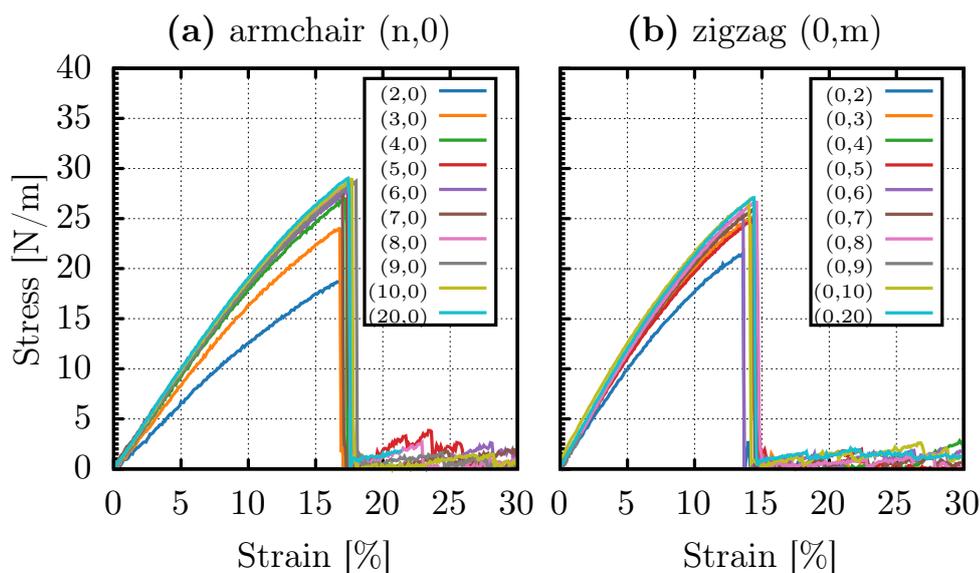


Figura 52 – Curvas de tensão-deformação (*Stress-strain*) para nanotubos DHQ sob tensão longitudinal, com diâmetros variados, para quiralidades armchair ( $n,0$ ) (a) e zigue-zague ( $0,m$ ) (b).

de nanotubos examinados não exibiram diferenças significativas em sua deformação crítica. Para o nanotubo (2,0) DHQ, a deformação crítica foi de 17% (comparado a 17,4% para o sistema 2D), ocorrendo em aproximadamente 19 N/m de tensão crítica, consistente com a mesma redução de 38% em relação ao sistema 2D.

Aumentando a replicação para  $d_{(3,0)} = 6,4 \text{ \AA}$ , o módulo de Young aumentou para 167,4 N/m, com uma tensão crítica de 24,1 N/m, e uma fratura ocorrendo na mesma deformação crítica de cerca de 17%, como na monocamada. Os nanotubos revelaram quase nenhuma mudança significativa nas constantes elásticas para ( $n,0$ ) sistemas com  $n \geq 4$ , iguais nos cálculos de otimização estrutural. O módulo de Young para esses nanotubos variou entre 187 e 200 N/m. Em todos os casos *armchair*, pequenas variações na tensão final foram observadas, com valores em torno de 29 N/m, em comparação com 30 N/m para a monocamada.

Assim,  $n = 3$  é o número crítico de replicações para a transição do comportamento quase 1D para o comportamento 2D em termos de módulo de Young e tensão crítica, sem diferenças substanciais na porcentagem de deformação necessária para a fratura completa dos nanotubos. A Figura 52(a) também revela pequenas flutuações de tensão abaixo de 5 N/m após a deformação crítica dos sistemas. Conforme observado para a monocamada, os nanotubos DHQ exibem fratura frágil, com a formação de pequenos LACs durante o processo antes da separação completa.

Uma tendência semelhante é observada para o caso do zigue-zague, mas é menos pronunciada. Diâmetros menores,  $d_{(0,2)} = 5,7 \text{ \AA}$  e  $d_{(0,3)} = 8,6 \text{ \AA}$ , exibem módulos de Young de 206 e 227 N/m, respectivamente, representando reduções de 15% e 7% em comparação com os 243 N/m do sistema 2D. Essa redução menos pronunciada

Tabela 5 – Constantes elásticas (módulo de Young ( $Y$ ), deformação crítica ( $\eta_C$ ) e tensão crítica ( $\sigma_C$ )) para nanotubos DHQ com diâmetros e quiralidades variáveis.

$(n, 0)$	$Y$ [N/m]	$\eta_C$ [%]	$\sigma_C$ [N/m]	$(0, m)$	$Y$ [N/m]	$\eta_C$ [%]	$\sigma_C$ [N/m]
<b>(2,0)</b>	126.9	17.0	18.9	<b>(0,2)</b>	206.0	13.6	21.6
<b>(3,0)</b>	167.4	16.8	24.1	<b>(0,3)</b>	227.5	14.2	25.1
<b>(4,0)</b>	186.8	17.1	27.1	<b>(0,4)</b>	236.3	14.4	25.9
<b>(5,0)</b>	195.0	17.3	27.9	<b>(0,5)</b>	226.8	14.6	25.0
<b>(6,0)</b>	191.4	17.6	28.0	<b>(0,6)</b>	241.6	13.5	25.8
<b>(7,0)</b>	192.9	16.9	28.0	<b>(0,7)</b>	235.0	14.3	25.8
<b>(8,0)</b>	200.4	17.5	28.8	<b>(0,8)</b>	240.8	14.6	26.8
<b>(9,0)</b>	192.3	18.0	28.7	<b>(0,9)</b>	230.1	14.9	25.9
<b>(10,0)</b>	196.1	17.6	28.9	<b>(0,10)</b>	240.7	14.0	26.7
<b>(20,0)</b>	200.1	17.4	29.0	<b>(0,20)</b>	243.0	14.4	27.1

está associada à menor curvatura dos nanotubos de borda em zigue-zague, que têm diâmetros maiores para  $n = m$ . Para  $m \geq 4$ , os valores convergem para aqueles observados na monocamada, com módulos de Young variando de 235 a 243 N/m e tensão crítica entre 25,9 e 27,1 N/m. Como no caso *armchair*, a curvatura não influencia significativamente a deformação crítica. Todas as propriedades elásticas dos nanotubos DHQ estão resumidas na Tabela 5.

Para investigar os padrões de fratura dos nanotubos DHQ, selecionamos dois casos representativos. A Figura 53 apresenta instantâneos capturados em instantes anteriores e posteriores à fratura dos nanotubos DHQ *armchair* (painéis 53(a-c)) e zigue-zague (painéis 53(d-f)). Para o *armchair* (7,0)-DHQ-NT, a Figura 53(a) apresenta o instantâneo a 17% de esticamento ao longo do eixo longitudinal, mostrando o sistema totalmente estressado, conforme indicado pela escala de estresse de von Mises. A 17,1% de deformação (painel 53(b)), o sistema é fraturado, deixando uma pequena região ligada por LACs. Na Figura 53(c), o nanotubo foi tensionado em 25%, com um LAC remanescente carregando todo o estresse do sistema antes da separação completa.

Similarmente, para o zigue-zague (0,7)-DHQ-NT, o sistema é totalmente tensionado em 14,4% de deformação (painel 53(d)), fraturado em 15,5% de deformação (painel 53(e)) e, em 25% de deformação (painel 53(f)), vemos a ocorrência de uma única LAC presa a um fragmento do DHQ.

Esse comportamento destaca o maior acúmulo de estresse devido à topologia finita dos nanotubos, que difere da topologia infinita modelada na monocamada. No entanto, demonstramos que o padrão de fratura e a deformação crítica não são afetados pela curvatura. No entanto, nanotubos com diâmetros menores exibem rigidez reduzida, refletida em valores mais baixos do módulo de Young. Em todos os casos, um estresse crítico ligeiramente menor também é observado.

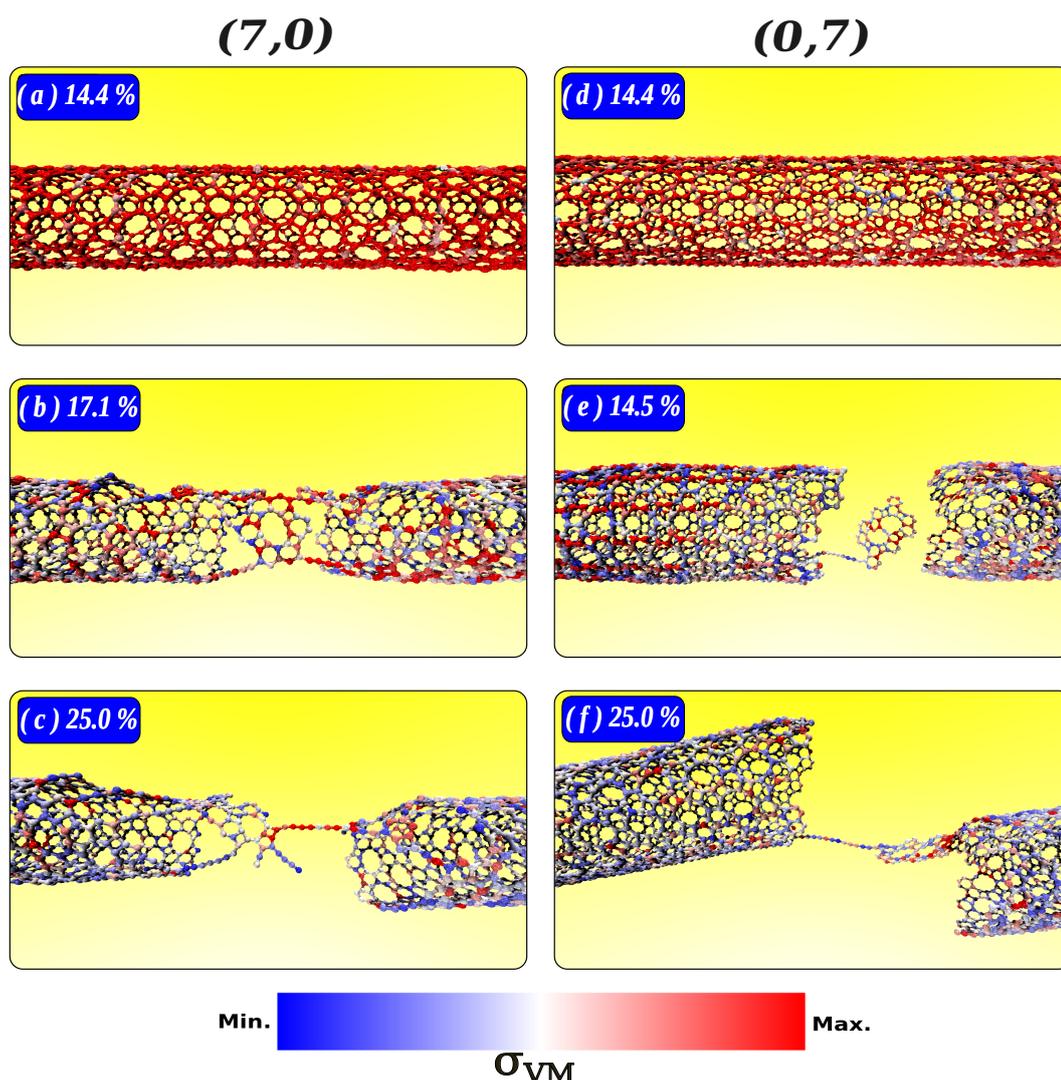


Figura 53 – Instantâneos de padrões de fratura para casos representativos: nanotubos (7,0) armchair (a-c) e (0,7) ziguezague (d-f).

### 4.3.3 Análise Térmica

É amplamente reconhecido que as propriedades mecânicas das nanoestruturas são dependentes da temperatura, com os sistemas se tornando mais flexíveis em temperaturas mais altas. Conseqüentemente, no módulo de Young, deformações críticas e tensões geralmente exibem valores mais baixos conforme a temperatura aumenta [290, 291]. Com base nisso, conduzimos simulações de CMD para avaliar a resposta de temperatura do DHQ usando o MLIP obtido anteriormente e discutido em seções anteriores.

As simulações de CMD forma realizadas em vários regimes de temperatura, variando de 100 K a 2400 K, cada um com duração de 200 ps, empregando os parâmetros descritos na metodologia. Avaliamos a resposta de energia dessas simulações a aumentos de temperatura, observando regimes lineares dentro da mesma topologia.

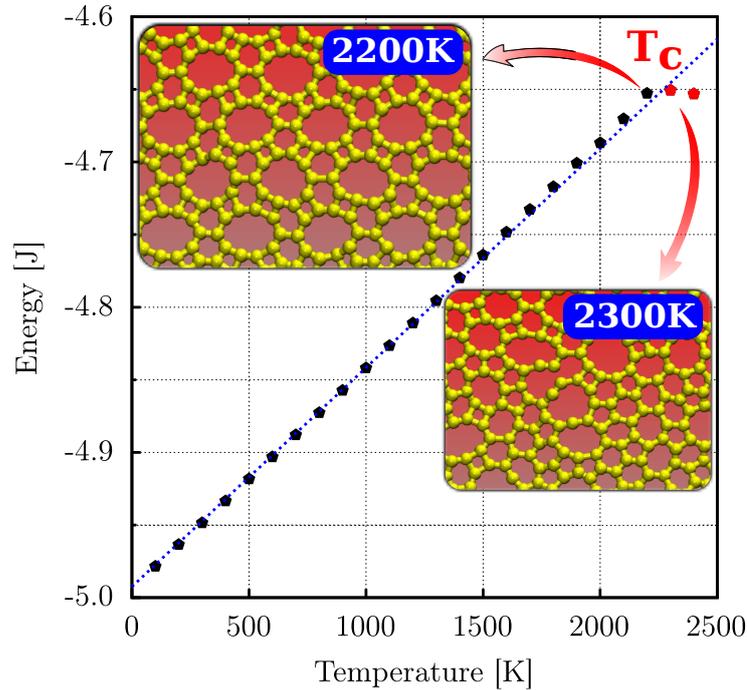


Figura 54 – Energia como uma função de temperatura para monocamadas DHQ obtidas de simulações CMD usando o campo de força MLIP. Inserções mostram instantâneos do sistema em temperaturas de 2200 K e 2300 K. A linha tracejada azul representa o ajuste linear na região correspondente.

Desvios dessa tendência linear indicam transições de fase ou rearranjos atômicos no nanomaterial. A primeira transição de fase observada foi identificada como a temperatura crítica do sistema, especificamente para DHQ neste contexto. Também é sabido pela literatura que a transição de uma topologia 2D para uma topologia quase 1D não influencia fortemente o processo de mudança de fase induzido pela temperatura [292, 257].

Para quantificar o calor específico ( $c$ ), a primeira lei da termodinâmica é aplicada como  $dE = \delta Q - p dV$ , onde  $E$ ,  $Q$ ,  $p$  e  $V$  representam energia interna, calor, pressão e volume, respectivamente. A energia interna como uma função de temperatura e volume é dada por:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + p dV. \quad (4.12)$$

O volume permanece constante para o conjunto canônico usado aqui, levando à expressão de calor específico  $C = \delta Q / dT = (\partial U / \partial T)_V$ . Finalmente, a capacidade de calor específico de massa é  $c = C / M$ , onde  $M$  é a massa de DHQ. A Figura 54 mostra a variação de energia como uma função da temperatura para uma monocamada DHQ contendo 3840 átomos de carbono. O *insight* primário desses dados é a temperatura crítica  $T_C = 2200\text{K}$ , determinada com uma resolução de temperatura de 100 K, representando a temperatura mais alta na qual DHQ retém sua topologia caracterizada pela

presença dos anéis de 4, 6 e 10 átomos de carbono. As inserções dos instantâneos na Figura [54](#), mostram o aspecto estrutural do sistema para as temperaturas 2200 K e 2300 K após 200 ps de simulação. Assim, vemos que a 2200 K a topologia DHQ é preservada, enquanto a 2300 K, a ocorrência de inúmeras reconstruções das ligações covalentes resultam em um sistema amorfo.

A temperatura crítica de DHQ relatada aqui é consideravelmente mais alta do que na literatura para BPN, onde a primeira transição de fase ocorre em torno de 1100 K [\[259, 293\]](#). O calor específico de DHQ, calculado a partir da região de resposta linear de energia-temperatura, é  $c = 2,1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , um valor comparável ao grafeno [\[294\]](#).

## CAPÍTULO

## 5

## Conclusão

Ao longo do presente estudo, investigamos as propriedades mecânicas e térmicas de monocamadas e nanotubos dos alótropos de carbono conhecidos como BPN e DHQ, com diferentes quiralidades e diâmetros (no caso dos nanotubos). No que diz respeito ao BPN, empregamos simulações MD reativas para explorar a dinâmica de fratura e a estabilidade termomecânica de nanotubos com quiralidades  $(n,0)$  e  $(0,m)$ . Nossas descobertas revelaram uma sequência de transformações morfológicas em BPN-NTs durante carga de tração uniaxial, culminando em uma fratura completa. À medida que a deformação progride, fases inelásticas distintas emergem. Ao atingir o ponto crítico de deformação iniciando o processo de fratura, nanoporos se formam no sistema, seguidos pelo desenvolvimento de LACs até que a estrutura sofra ruptura completa.

Semelhante às monocamadas de BPN, os BPN-NTs também apresentam diferentes estágios de deformação, que estão relacionados à formação de outras morfologias. Durante o processo de deformação estrutural, observamos que os  $(n,0)$ -BPN-NTs sofrem acúmulo de tensão nos estágios iniciais de alongamento, conduzindo à falha repentina das estruturas numa conformação estrutural propícia à formação de LACs resistentes a altos graus de alongamento, até que a ruptura completa seja alcançada. Em relação aos  $(0,m)$ -BPN-NTs, o acúmulo de tensão durante o processo de alongamento induz os anéis de quatro e seis átomos a se converterem em estruturas octogonais alongadas na direção da deformação aplicada; esses sistemas não suportam um alto valor de tração, mas apresentam alta deformação.

Quanto à pesquisa relacionada ao DHQ, usamos um potencial interatômico aprendido por máquina desenvolvido a partir de dados obtidos por métodos de primeiros princípios. O MLIP replicou com precisão as características físicas críticas, incluindo a

dispersão de fônons e os parâmetros estruturais, demonstrando assim sua robustez e aplicabilidade para simulações moleculares em larga escala.

Análises mecânicas revelaram que o módulo de Young dos nanotubos DHQ depende de sua quiralidade e diâmetro, com valores variando de 127 a 243 N/m. A deformação crítica para fratura apresentou variações entre 13,6% e 17,4%, com padrões de fratura exibindo anisotropia direcional associada à topologia do material. Análises térmicas identificaram uma temperatura crítica de 2200 K, marcando o início das transições de fase estruturais. Essa temperatura crítica é significativamente maior do que a relatada para sistemas semelhantes, como BPN, e o calor específico é o mesmo do grafeno.

Teoricamente, usando técnicas baseadas em teoria quântica, os novos sistemas cristalinos formados após o alongamento da rede podem ser caracterizados por suas propriedades estruturais e eletrônicas. Ao contrário do DHQ, o bifenileno já está sintetizado (em uma forma 2D), então é suscetível a aplicação de técnicas experimentais de deformação a fim de verificar a ocorrência das transições de fase que foram previstas por simulações computacionais. Uma vez que o desafio inicial da síntese experimental é superado, há vários métodos como Difração de Raios X (*X-Ray Diffraction*) (XRD), Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*) (TEM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (*scanning electron microscopy*) (SEM) que ajudam a entender o arranjo atômico e a estrutura cristalográfica dessas novas fases dos materiais.

Esses resultados destacam o potencial dos nanotubos baseados em DHQ para aplicações em diversas áreas, como nanodispositivos de alta temperatura, sistemas de gerenciamento térmico e reforços mecânicos leves. A robustez do potencial interatômico desenvolvido por *machine learning* sustenta ainda mais a sua aplicabilidade na exploração de outras nanoestruturas baseadas em carbono e seus usos tecnológicos. O módulo de Young observado e a deformação de fratura dos nanotubos DHQ sugerem sua adequação com materiais de reforço mecânico em sistemas compostos. Sua anisotropia direcional e robustez sob tensão os tornam particularmente valiosos para aplicações que exigem propriedades mecânicas personalizadas, como as indústrias aeroespacial e automotiva, onde materiais leves, porém fortes, são essenciais.



---

## Referências

- 1 PHYSICS, W. of. *Life Lessons from Richard Feynman*. 2021. Accessed: December 21, 2024. Disponível em: <[https://www.wondersofphysics.com/2021/05/life-lessons-richard-feynman-motivational.html#google\\_vignette](https://www.wondersofphysics.com/2021/05/life-lessons-richard-feynman-motivational.html#google_vignette)>. 18
- 2 SCHUCH, F. F.; BEVILAQUA, R. C. A.; FAGAN, S. B. Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono e aplicação como carreadores de fármacos. *Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas*, v. 8, n. 1, p. 95–105, 2007. 18
- 3 VOGT, C. *Admirável Nano - Mundo - Novo*. [S.l.]: Nanociências & Nanotecnologias, 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano01.htm>>. Acessado em 12 jan. 2022. 18
- 4 TIMETOAST. *Timeline on Nanotechnology*. n.d. Accessed: December 21, 2024. Disponível em: <<https://www.timetoast.com/timelines/nanotechnology--2>>. 18
- 5 TANIGUCHI, N. On the basic concept of 'nano-technology'. In: JAPAN SOCIETY OF PRECISION ENGINEERING. *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, 1974*. [S.l.], 1974. 18
- 6 PFEIFFER, H. C. Direct write electron beam lithography: a historical overview. In: SPIE. *Photomask Technology 2010*. [S.l.], 2010. v. 7823, p. 367–372. 19
- 7 BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *reviews of modern physics*, APS, v. 59, n. 3, p. 615, 1987. 19
- 8 The Nobel Prize in Physics 1986. *NobelPrize.org*. 2024. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/summary/>>. [Accessed: Thu. 19 Sep 2024]. 19
- 9 BAYDA, S. et al. The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules*, MDPI, v. 25, n. 1, p. 112, 2019. 19
- 10 ESTACCHINI, F. *Nanociência: O mundo em nova dimensão*. 2010. Disponível em: <<http://www.abdi.org.br/website/artigos.asp?id=318>>. Acessado em 12 jan. 2022. 19

- 11 CABRERA, C. R.; MIRANDA, F. *Advanced nanomaterials for aerospace applications*. [S.l.]: CRC press, 2014. 19
- 12 DHAKAD, G. et al. Nanotechnology: Trends and future prospective. *Glob. J. Bio-Sci. Biotechnol.*, v. 6, p. 548–553, 2017. 19
- 13 OXTOBY, D. W.; GILLIS, H. P.; BUTLER, L. J. *Principles of modern chemistry*. [S.l.]: Cengage AU, 2016. 20
- 14 BROWN, T. *Química: A ciência central. Edição 13*. [S.l.]: Pearson, 2016. 20
- 15 HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. *Inorganic chemistry* 2 ed. Pearson, 2005. 20
- 16 PIERSON, H. O. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. [S.l.]: William Andrew, 2012. 20
- 17 PAULING, L. *General chemistry*. [S.l.]: Courier Corporation, 1988. 20
- 18 MULLIKEN, R. S. Bonding power of electrons and theory of valence. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 9, n. 3, p. 347–388, 1931. 20
- 19 VLECK, J. H. V.; SHERMAN, A. The quantum theory of valence. *Reviews of modern physics*, APS, v. 7, n. 3, p. 167, 1935. 20
- 20 PARK, B. S. The contexts of simultaneous discovery: Slater, pauling, and the origins of hybridisation. *Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, Elsevier, v. 31, n. 4, p. 451–474, 2000. 20
- 21 TILDEN, W. Famous chemists. *The Men And Their Work*. London: George Routledge & Sons, Ltd, 1921. 20
- 22 CONTRIBUTORS, W. *Jöns Jacob Berzelius — Wikipedia, The Free Encyclopedia*. n.d. Accessed: December 21, 2024. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/J%C3%B6ns\\_Jacob\\_Berzelius](https://en.wikipedia.org/wiki/J%C3%B6ns_Jacob_Berzelius)>. 20
- 23 JENSEN, W. B. The origin of the term allotrope. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 83, n. 6, p. 838, 2006. 20
- 24 KROTO, H. W. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985. 20
- 25 ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials science and engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 37, n. 4-6, p. 129–281, 2002. 21
- 26 HARRIS, P. J. *Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications*. [S.l.]: Cambridge university press, 2009. 21
- 27 HONE, J. i.; DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G. Carbon nanotubes, synthesis, structure, properties and applications. VIRTUAL, 2001. 21
- 28 TORRES, L. E. F.; ROCHE, S.; CHARLIER, J.-C. *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. [S.l.]: Cambridge university press, 2014. 21

- 29 PAULING, L. The nature of the chemical bond. application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 53, n. 4, p. 1367–1400, 1931. 21
- 30 MCQUARRIE, D. Physical chemistry: A molecular approach. *University Science Book*, 1997. 21
- 31 KARADAKOV, P. B. et al. Bent versus. sigma.-. pi. bonds in ethene and ethyne: the spin-coupled point of view. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 115, n. 15, p. 6863–6869, 1993. 21
- 32 HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Inorganic chemistry. 4th. *Harlow UK: Pearson Education Ltd*, 2012. 21
- 33 FRANCIS, A. C. *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms/Carey Francis A., Sundberg Richard J.–*. [S.l.]: Springer, 2007. 21
- 34 RAOA, F. S. Simulação computacional de estruturas de nanodiamantes. 21, 48
- 35 SMALLEY, R. E. Discovering the fullerenes. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 69, n. 3, p. 723, 1997. 21
- 36 HIRSCH, A.; BRETTREICH, M. *Fullerenes: chemistry and reactions*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. 21
- 37 VICULIS, L. M.; MACK, J. J.; KANER, R. B. A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 299, n. 5611, p. 1361–1361, 2003. 21
- 38 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. 21
- 39 BAUGHMAN, R.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp<sup>2</sup> and sp atoms. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 87, n. 11, p. 6687–6699, 1987. 22, 46
- 40 TOH, C.-T. et al. Synthesis and properties of free-standing monolayer amorphous carbon. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 577, n. 7789, p. 199–203, 2020. 22
- 41 LI, S. et al. Electronic and transport properties of porous graphene sheets and nanoribbons: benzo-cmps and bn codoped derivatives. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 37, p. 9637–9649, 2015. 22
- 42 SOFO, J. O.; CHAUDHARI, A. S.; BARBER, G. D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, APS, v. 75, n. 15, p. 153401, 2007. 22
- 43 WANG, S. et al. Popgraphene: a new 2d planar carbon allotrope composed of 5–8–5 carbon rings for high-performance lithium-ion battery anodes from bottom-up programming. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 16, p. 6815–6821, 2018. 22

- 44 WANG, Z. et al. Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 9, p. 6182–6186, 2015. 22
- 45 ZHANG, S. et al. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 112, n. 8, p. 2372–2377, 2015. 22
- 46 SUI, C. et al. Morphology-controlled tensile mechanical characteristics in graphene allotropes. *Acs Omega*, ACS Publications, v. 2, n. 7, p. 3977–3988, 2017. 22
- 47 XIE, Q. et al. General principles to high-throughput constructing two-dimensional carbon allotropes. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 29, n. 3, p. 037306, 2020. 22
- 48 SUN, H. et al. New insights into the structure-nonlinear mechanical property relations for graphene allotropes. *Carbon*, Elsevier, v. 110, p. 443–457, 2016. 22
- 49 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. 22, 46
- 50 DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R. *Physical properties of carbon nanotubes*. [S.l.]: World scientific, 1998. 22, 46, 88, 90, 108
- 51 BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; HEER, W. A. D. Carbon nanotubes—the route toward applications. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 297, n. 5582, p. 787–792, 2002. 22, 100
- 52 POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 43, n. 3, p. 61–102, 2004. 22
- 53 UFJF, E. E. I. *Thomas Edison: O Desenvolvimento da Eletrônica e da Comunicação*. n.d. Accessed: December 21, 2024. Disponível em: <<https://energiainteligenteufjf.com.br/biografia/thomas-edison-o-desenvolvimento-da-eletronica-e-da-comunicacao/>>. 22
- 54 DICKSON, W. K.-L.; DICKSON, A. *The life and inventions of Thomas Alva Edison*. [S.l.]: Chatto & Windus, 1894. 22
- 55 PARKER, S. *The Science of Light: Projects and Experiments with Light and Color*. [S.l.]: Heinemann-Raintree Library, 2005. 22
- 56 FRIEDEL, R. *Edison's electric light*. [S.l.]: Rutgers University Press, 1986. 23
- 57 MCLEAN, M. *Encyclopedia of materials science and technology*. [S.l.]: Taylor & Francis, 1986. 23
- 58 SANTOS, L. d. S. et al. Nanotubos de carbono: propriedades e aplicações. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, 2017. 23, 84, 89
- 59 BAFEKRY, A. et al. Biphenylene monolayer as a two-dimensional nonbenzenoid carbon allotrope: a first-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 34, n. 1, p. 015001, 2021. 23, 24
- 60 RADSAR, T.; KHALESI, H.; GHODS, V. Graphene properties and applications in nanoelectronic. *Optical and Quantum Electronics*, Springer, v. 53, n. 4, p. 178, 2021. 23

- 61 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals. *Assembly Autom*, v. 20, p. 11–19, 2010. 23, 96
- 62 NEWS, C. *Nobel Physics Prize for Ultrathin Carbon Discovery*. 2010. Accessed: December 21, 2024. Disponível em: <<https://www.ctvnews.ca/nobel-physics-prize-for-ultrathin-carbon-discovery-1.560044>>. 23
- 63 NOBELPRIZE.ORG. *The Nobel Prize in Physics 2010*. 2024. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>>. Accessed: 29 November 2024. 23
- 64 ASHTON, M. et al. Topology-scaling identification of layered solids and stable exfoliated 2d materials. *Physical review letters*, APS, v. 118, n. 10, p. 106101, 2017. 24
- 65 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical review*, APS, v. 71, n. 9, p. 622, 1947. 24
- 66 LIN, Y.; WILLIAMS, T. V.; CONNELL, J. W. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 1, n. 1, p. 277–283, 2010. 24
- 67 LALMI, B. et al. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 97, n. 22, 2010. 24
- 68 KIRALY, B. et al. Borophene synthesis on au (111). *ACS nano*, ACS Publications, v. 13, n. 4, p. 3816–3822, 2019. 24
- 69 FAN, Q. et al. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 372, n. 6544, p. 852–856, 2021. 24
- 70 WANG, X. et al. Dhq-graphene: a novel two-dimensional defective graphene for corrosion-resistant coating. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 15, p. 8967–8974, 2019. 24, 25, 26, 108, 124, 127
- 71 FERGUSON, D.; SEARLES, D. J.; HANKEL, M. Biphenylene and phagraphene as lithium ion battery anode materials. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 24, p. 20577–20584, 2017. 24
- 72 HOSSEINI, M. R. et al. Theoretical study on the al-doped biphenylene nanosheets as no sensors. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 754, p. 137712, 2020. 24
- 73 BARCELLOS, R. *Nao é grafeno: Pesquisadores descobre novo tipo de carbono atômicamente fino*. [S.l.]: CNN Brasil tecnologias, 2001. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/tecnologia/nao-e-grafeno-pesquisadores-descobrem-novo-tipo-de-carbono-atomicamente-fino/>>. Acessado em 30 mar. 2022. 24
- 74 LEE, C.-L.; CHANG, T.-C.; CHANG, C. M. Quantum chemical studies on the adsorption of hexachlorobenzene, decachlorobiphenyl, benzene, and biphenyl by bn-doped graphene and c-doped hexagonal boron nitride modified with  $\beta$ -cyclodextrin. *Crystals*, MDPI, v. 13, n. 2, p. 266, 2023. 25

- 75 ESFANDIARPOUR, R. et al. Carbon dioxide sensor device based on biphenylene nanotube: A density functional theory study. *Computational and Theoretical Chemistry*, Elsevier, v. 1218, p. 113939, 2022. 25
- 76 PAZ, M. L. Á. et al. Naphthylenes: 1d and 2d carbon allotropes based on naphthyl units. *Carbon*, Elsevier, v. 153, p. 792–803, 2019. 25, 26, 108
- 77 SANTOS, M. R. D. et al. Spin-polarized electronic properties of naphthylene-based carbon nanostructures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 25, n. 22, p. 15314–15324, 2023. 26
- 78 LI, T.-S.; LIN, M.-F. Conductance of carbon nanotubes in a transverse electric field and an arbitrary magnetic field. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 17, n. 22, p. 5632, 2006. 27
- 79 BROOKS, C.; KARPLUS, M.; PETTITT, B. Adv. chem. phys. *Proteins, A Theoretical Perspective of Dynamics, Structure, and Thermodynamics*, Wiley New York, v. 71, 1988. 28
- 80 PEIXOTO, R. d. O. Estudo de propriedades vibracionais em sistema de baixa dimensionalidade. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2019. 28, 33, 35
- 81 SHARMA, S. *Molecular dynamics simulation of nanocomposites using BIOVIA materials studio, lammps and gromacs*. [S.l.]: Elsevier, 2019. 28, 74, 75, 99
- 82 DUIN, A. C. V. et al. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001. 29, 30, 31, 111, 124
- 83 SENFTLE, T. P. et al. The reaxff reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 1, p. 1–14, 2016. 29, 49, 50
- 84 SOUSA, J. M. de et al. *Dinâmica molecular reativa de sistemas nanoestruturados*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Física Gleb Wataghin, 2016. 31, 52, 53
- 85 CARNEIRO, B. P. Aplicações de um potencial reativo no estudo da interação entre moléculas e superfícies bidimensionais. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2013. 31, 74, 83
- 86 YIP, S. *Handbook of materials modeling*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. 32
- 87 FRENKEL, D. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications. *Academic Press google schola*, v. 2, p. 131–141, 2002. 32, 44
- 88 TERSOFF, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical review B*, APS, v. 39, n. 8, p. 5566, 1989. 32, 73
- 89 MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2020. 32

- 90 TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 12, p. 6991, 1988. 32, 33, 46, 111
- 91 BRENNER, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical review B*, APS, v. 42, n. 15, p. 9458, 1990. 33
- 92 RAPPE, A. K.; III, W. A. G. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 95, n. 8, p. 3358–3363, 1991. 33, 50
- 93 STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000. 33, 34, 37, 38, 40, 111
- 94 JORGENSEN, W. L. Theoretical studies of medium effects on conformational equilibria. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 87, n. 26, p. 5304–5314, 1983. 37
- 95 SILVA, A. L. B. B. *Estudo da dinâmica molecular em nanocompostos sólidos híbridos orgânico-inorgânicos (ormolitas) por RMN*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2004. 37
- 96 AKTULGA, H. M. et al. Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques. *parallel computing*, Elsevier, v. 38, n. 4-5, p. 245–259, 2012. 38
- 97 CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. V.; GODDARD, W. A. Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 112, n. 5, p. 1040–1053, 2008. 38, 111
- 98 BRENNER, D. W. et al. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 4, p. 783–802, 2002. 39, 111
- 99 SHENDEROVA, O. et al. Atomistic modeling of the fracture of polycrystalline diamond. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 6, p. 3877, 2000. 39
- 100 NI, B.; SINNOTT, S. B. Chemical functionalization of carbon nanotubes through energetic radical collisions. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 24, p. R16343, 2000. 39
- 101 NIKITIN, A. et al. Hydrogenation of single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, APS, v. 95, n. 22, p. 225507, 2005. 39
- 102 RAFII-TABAR, H. Computational modelling of thermo-mechanical and transport properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, Elsevier, v. 390, n. 4-5, p. 235–452, 2004. 39
- 103 O'CONNOR, T. C.; ANDZELM, J.; ROBBINS, M. O. Airebo-m: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 142, n. 2, 2015. 39, 40
- 104 SCHUMAKER, L. L. *Spline functions: computational methods*. [S.l.]: SIAM, 2015. 39

- 105 BARTELS, R. H.; BEATTY, J. C.; BARSKY, B. A. *An introduction to splines for use in computer graphics and geometric modeling*. [S.l.]: Morgan Kaufmann, 1995. 39
- 106 FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. [S.l.]: Elsevier, 2023. 40, 57
- 107 FARUQ, F. Study of nanodiamonds using molecular dynamic simulations with reactive potentials. 2010. 40
- 108 HARRISON, J. A. et al. Review of force fields and intermolecular potentials used in atomistic computational materials research. *Applied Physics Reviews*, AIP Publishing, v. 5, n. 3, 2018. 40
- 109 HÖHNERBACH, M.; BIENTINESI, P. Optimizing airebo: Navigating the journey from complex legacy code to high performance. *arXiv preprint arXiv:1810.07026*, 2018. 40
- 110 SHAPEEV, A. V. Moment tensor potentials: A class of systematically improvable interatomic potentials. *Multiscale Modeling & Simulation*, SIAM, v. 14, n. 3, p. 1153–1173, 2016. 41, 42
- 111 DOLGIREV, P. E.; KRUGLOV, I. A.; OGANOV, A. R. Machine learning scheme for fast extraction of chemically interpretable interatomic potentials. *AIP Advances*, AIP Publishing, v. 6, n. 8, 2016. 41, 42
- 112 ZHANG, L. et al. Deep potential molecular dynamics: a scalable model with the accuracy of quantum mechanics. *Physical review letters*, APS, v. 120, n. 14, p. 143001, 2018. 41
- 113 BEHLER, J.; PARRINELLO, M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Physical review letters*, APS, v. 98, n. 14, p. 146401, 2007. 41
- 114 GASTEGGER, M.; MARQUETAND, P. High-dimensional neural network potentials for organic reactions and an improved training algorithm. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 11, n. 5, p. 2187–2198, 2015. 42
- 115 LUBBERS, N.; SMITH, J. S.; BARROS, K. Hierarchical modeling of molecular energies using a deep neural network. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 148, n. 24, 2018. 42
- 116 PUN, G. P. et al. Physically informed artificial neural networks for atomistic modeling of materials. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 1, p. 2339, 2019. 42
- 117 BEHLER, J. Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 145, n. 17, p. 170901, 2016. 42, 47
- 118 NOVIKOV, I. S. et al. The mlip package: moment tensor potentials with mpi and active learning. *Machine Learning: Science and Technology*, IOP Publishing, v. 2, n. 2, p. 025002, 2020. 42, 44

- 119 POLLOCK, D. S. G. On kronecker products, tensor products and matrix differential calculus. *International Journal of Computer Mathematics*, Taylor & Francis, v. 90, n. 11, p. 2462–2476, 2013. 43
- 120 HORN, R. A.; JOHNSON, C. R. *Matrix analysis*. [S.l.]: Cambridge university press, 2012. 43
- 121 RIVLIN, T. J. *Chebyshev polynomials*. [S.l.]: Courier Dover Publications, 2020. 43
- 122 BERLINSKI, D. *O advento do algoritmo: a idéia que governa o mundo*. [S.l.]: Globo, 2002. 44
- 123 CAJORI, F. Uma história da matemática. trad. *Lázaro Coutinho*. Rio de Janeiro: *Ciência Moderna*, 2007. 44
- 124 LEE, J. G. *Computational materials science: an introduction*. [S.l.]: CRC press, 2016. 44
- 125 CEDER, G. Opportunities and challenges for first-principles materials design and applications to li battery materials. *MRS bulletin*, Springer, v. 35, n. 9, p. 693–701, 2010. 44
- 126 GOODFELLOW, I. *Deep learning*. [S.l.]: MIT press, 2016. 44
- 127 BEDOLLA, E.; PADIERNA, L. C.; CASTANEDA-PRIEGO, R. Machine learning for condensed matter physics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 33, n. 5, p. 053001, 2020. 44
- 128 RAPAPORT, D. C.; RAPAPORT, D. C. R. *The art of molecular dynamics simulation*. [S.l.]: Cambridge university press, 2004. 45, 57
- 129 HESTENES, D. *New foundations for classical mechanics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 15. 45
- 130 DIRAC, P. A. M. *The principles of quantum mechanics*. [S.l.]: Oxford university press, 1981. 45
- 131 GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. chapter 13 in classical mechanics. *Reading: Addison Wesley*, 2001. 45
- 132 MELIA, F. *The cosmic spacetime*. [S.l.]: CRC Press, 2020. 45
- 133 CHANDRASEKHAR, S. Ellipsoidal figures of equilibrium. *New York: Dover*, 1987. 45
- 134 LAPLACE, P. S. marquis de. *Essai philosophique sur les probabilités*. [S.l.]: Bachelier, 1825. 45
- 135 GODFREY-SMITH, P. Models, fictions, and conditionals. *The scientific imagination*, Oxford University Press Oxford, p. 154–177, 2020. 45
- 136 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Course of theoretical physics*. [S.l.]: Elsevier, 2013. 45

- 137 TEGMARK, M. *Our mathematical universe: My quest for the ultimate nature of reality*. [S.l.]: Vintage, 2015. 45
- 138 HAMMING, R. *Numerical methods for scientists and engineers*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. 45
- 139 PRESS, W. H. *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*. [S.l.]: Cambridge university press, 2007. 45
- 140 BATTIMELLI, G.; CICCOTTI, G. Berni alder and the pioneering times of molecular simulation. *The European Physical Journal H*, Springer, v. 43, p. 303–335, 2018. 46
- 141 ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957. 46
- 142 VERLET, L. Computer"experiments"on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967. 46, 51, 52, 56, 110
- 143 STILLINGER, F. H.; RAHMAN, A. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 60, n. 4, p. 1545–1557, 1974. 46
- 144 ABELL, G. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. *Physical Review B*, APS, v. 31, n. 10, p. 6184, 1985. 46
- 145 SMITH, W.; FORESTER, T. DI\_poly\_2. 0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *Journal of molecular graphics*, Elsevier, v. 14, n. 3, p. 136–141, 1996. 46
- 146 BROOKS, B. R. et al. Charmm: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 4, n. 2, p. 187–217, 1983. 46
- 147 WARSHEL, A.; LEVITT, M. A theoretical framework for enzyme catalysis: The transition state approach. *Journal of Molecular Biology*, Elsevier, v. 103, n. 2, p. 227–249, 1976. 47
- 148 SANT, C. M. R. et al. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. *Revista Virtual de Química*, v. 1, n. 1, p. 49–57, 2009. 47
- 149 HEISENBERG, W. *The Revolution in Modern Science*. [S.l.]: Allen & Unwin, 1959. 47
- 150 LONG, A. A. *SEDLEY; DN The Hellenistic Philosophers*. [S.l.]: Cambridge: Cambridge University Press, 1987. 47
- 151 HANKINS, T. L. *Science and the Enlightenment*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1985. 47
- 152 CARTWRIGHT, N. *Nature's Capacities and their Measurement*. [S.l.]: Clarendon Press, 1989. 47

- 153 SILVEIRA, J. F. R. V. Estudo de propriedades mecânicas de novas nanoestruturas de carbono através de simulação molecular. 2016. 47
- 154 LEACH, A. R. *Molecular modelling: principles and applications*. [S.l.]: Pearson education, 2001. 47, 81
- 155 CHOE, J.-I.; KIM, B. Determination of proper time step for molecular dynamics simulation. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, KOREAN CHEMICAL SOC, v. 21, n. 4, p. 419–424, 2000. 48
- 156 JÚNIOR, M. L. P. Dinâmica eletrônica e clássica em sistemas biológicos e nanoestruturados. 2021. 49, 53, 63, 70
- 157 GAO, H.-M. et al. Orientation and surface activity of janus particles at fluid-fluid interfaces. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 141, n. 13, 2014. 50
- 158 ARMANDO, H. R. et al. Poço de potencial finito como átomos hidrogenóides. *e-Boletim da Física*, v. 11, n. 4, 2023. 50
- 159 MONERAT, G. et al. Quantização de sistemas hamiltonianos via método de diferenças finitas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 32, p. 1304–1310, 2010. 51
- 160 OLIVEIRA, E. C. de. *Funções especiais com aplicações*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005. 51
- 161 NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, Taylor & Francis, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984. 53, 54, 56
- 162 MARENDUZZO, D. *Thermostats in Molecular dynamics*. [S.l.]: The University of Edinburgh, 2018. Disponível em: <<https://www2.ph.ed.ac.uk/~dmarendu/MVP/MVP03.pdf>>. Acessado em 17 abr. 2022. 53
- 163 EVANS, D. J.; MORRISS, G. P. *Statistical mechanics of nonequilibrium liquids*. [S.l.]: ANU Press, 2007. 53
- 164 BAGCHI, B. *Statistical mechanics for chemistry and materials science*. [S.l.]: CRC Press, 2018. 53
- 165 GIBBS, J. W. *The Collected Works of J. Willard Gibbs...: Thermodynamics*. [S.l.]: Longmans, Green and Company, 1928. v. 1. 55
- 166 GIBBS, J. W. *Elementary principles in statistical mechanics: developed with especial reference to the rational foundations of thermodynamics*. [S.l.]: C. Scribner's sons, 1902. 55
- 167 SALINAS, S. R.; SALINAS, S. R. Introduction to statistical methods. *Introduction to Statistical Physics*, Springer, p. 1–17, 2001. 55
- 168 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford university press, 2017. 55, 58
- 169 SZ, M. et al. A nosé-hoover thermostat adapted to a slab geometry. *CMST*, PSNC, Poznan Supercomputing and Networking Center, v. 23, n. 3, p. 211–218, 2017. 56

- 170 SHUICHI, N. Constant temperature molecular dynamics methods. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, Oxford Academic, v. 103, p. 1–46, 1991. 56
- 171 METROPOLIS, N.; ULAM, S. The monte carlo method. *Journal of the American statistical association*, Taylor & Francis, v. 44, n. 247, p. 335–341, 1949. 56
- 172 CLAUSIUS, R. Xvi. on a mechanical theorem applicable to heat. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor & Francis, v. 40, n. 265, p. 122–127, 1870. 57
- 173 HUANG, K. *Statistical mechanics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008. 57
- 174 ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 72, n. 4, p. 2384–2393, 1980. 57
- 175 PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, American Institute of Physics, v. 52, n. 12, p. 7182–7190, 1981. 58
- 176 MARTYNA, G. J.; TOBIAS, D. J.; KLEIN, M. L. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 101, n. 5, p. 4177–4189, 1994. 58
- 177 COMPCHEMS. *Molecular Dynamics Ensembles*. Accessed: 2024-11-22. Disponível em: <<https://www.compchems.com/molecular-dynamics-ensembles/>>. 58
- 178 MELCHIONNA, S.; CICCOTTI, G.; HOLIAN, B. L. Hoover npt dynamics for systems varying in shape and size. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 78, n. 3, p. 533–544, 1993. 58
- 179 FONSECA, A. F. Minicurso: Introdução às propriedades físicas e estruturais do grafeno e dos nanotubos de carbono. *Departamento de Física–UFF*, 2011. 58
- 180 MASCIA, D. N. T. Teoria das tensões. *Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo–Departamento de Estruturas. Campinas: Unicamp*, 2006. 59
- 181 IRGENS, F. *Continuum mechanics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008. 59
- 182 SADD, M. H. *Elasticity: Theory, Applications, and Numerics*. 2nd. ed. [S.l.]: Elsevier, 2009. 59
- 183 CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. [S.l.]: LTC, 2013. 61
- 184 ANDRADE, M. A. d. Propriedades elásticas de nanotubos de carbono: utilizando métodos clássicos. 2021. 61
- 185 SHIRASU, K. et al. Mechanical and fracture properties of carbon nanotubes. *Carbon Nanotubes-Recent Progress*, IntechOpen, 2017. 61
- 186 BEER, F. et al. *Mechanics of Materials. Ch. 4*. [S.l.]: New York, United States: McGraw-Hill, 2017. 61

- 187 MALVERN, L. E. *Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium*. [S.l.: s.n.], 1969. 61, 68
- 188 TIMOSHENKO, S. Goodier. *jn, theory of elasticity. New. York McGraw—Hill1*, v. 970, n. 4, p. 279–291, 1970. 61, 67
- 189 CHANDRUPATLA, T. R. et al. *Introduction to finite elements in engineering*. [S.l.]: Pearson London, 2012. 61
- 190 BARCELOS, I. D. *Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas por materiais bidimensionais*. [S.l.]: Researchgate, 2015. Disponível em: <[https://www.researchgate.net-publication294718930\\_Estudo\\_de\\_propriedades\\_estruturais\\_e\\_oticas\\_de\\_heteroestruturas\\_formadas\\_por\\_materiais\\_bidimensionais/figures?lo=1](https://www.researchgate.net-publication294718930_Estudo_de_propriedades_estruturais_e_oticas_de_heteroestruturas_formadas_por_materiais_bidimensionais/figures?lo=1)>. Acessado em 24 abr. 2022. 62
- 191 MISES, R. V. *Gottinger Nachrichten, math.-phys.* [S.l.]: Klasse, 1913. 63, 129
- 192 Encyclopaedia Britannica. *Max Born*. 2023. Accessed: 11-Oct-2024. Disponível em: <<https://www.britannica.com/biography/Max-Born>>. 63
- 193 YU, P. *Pioneer of Phonon Physics: Kun Huang*. 2014. Accessed: 11-Oct-2024. Disponível em: <<https://pyyuwp.wordpress.com/2014/12/01/pioneer-of-phonon-physics-kun-huang-%E9%BB%84%E6%98%86/>>. 63
- 194 BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical theory of crystal lattices*. [S.l.]: Oxford university press, 1996. 63, 127
- 195 VARSHNI, Y. Temperature dependence of the elastic constants. *Physical Review B*, APS, v. 2, n. 10, p. 3952, 1970. 63
- 196 RAHEMI, R.; LI, D. Variation in electron work function with temperature and its effect on the young's modulus of metals. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 99, p. 41–44, 2015. 63, 64
- 197 JR, J. W. et al. Exponential temperature dependence of young's modulus for several oxides. *Physical review*, APS, v. 122, n. 6, p. 1754, 1961. 64
- 198 ANDERSON, O. L. Derivation of wachtmann's equation for the temperature dependence of elastic moduli of oxide compounds. *Physical Review*, APS, v. 144, n. 2, p. 553, 1966. 64
- 199 HUA, G.; LI, D. Generic relation between the electron work function and young's modulus of metals. *Applied physics letters*, AIP Publishing, v. 99, n. 4, 2011. 64
- 200 JAMES, I. *Remarkable mathematicians: from Euler to von Neumann*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2002. 64
- 201 MISHURIS, G. S.; MOVCHAN, A. B.; SLEPYAN, L. I. Waves in elastic bodies with discrete and continuous dynamic microstructure. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, The Royal Society Publishing, v. 378, n. 2162, p. 20190313, 2020. 64
- 202 THOMAS, G. B. *Calculus and analytic geometry. Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, USA, Addison-Wesley Publishing Company, ISBN: 0-201-60700-X*, 1992. 66

- 203 LOVE, A. E. H. *A treatise on the mathematical theory of elasticity*. [S.l.]: Cambridge university press, 2013. 66, 68
- 204 CHADWICK, P. *Continuum mechanics: concise theory and problems*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. 66
- 205 GERCEK, H. Poisson's ratio values for rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, Elsevier, v. 44, n. 1, p. 1–13, 2007. 66
- 206 KOBLAR, D.; ŠKOFIC, J.; BOLTEŽAR, M. Evaluation of the young's modulus of rubber-like materials bonded to rigid surfaces with respect to poisson's ratio. *Strojniški vestnik-Journal of Mechanical Engineering*, Citeseer, v. 60, n. 7-8, p. 506–511, 2014. 66
- 207 HUGHES, T. P. *An Analytical and Numerical Investigation of Auxeticity in Cubic Crystals and Frameworks*. [S.l.]: University of Exeter (United Kingdom), 2012. 66
- 208 SCHENK, M. *Folded shell structures*. Tese (Doutorado) — University of Cambridge, 2012. 66
- 209 WEI, Z. Y. et al. Geometric mechanics of periodic pleated origami. *Physical review letters*, APS, v. 110, n. 21, p. 215501, 2013. 66
- 210 MOUSANEZHAD, D. et al. Hierarchical honeycomb auxetic metamaterials. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 1, p. 18306, 2015. 66
- 211 EIDINI, M.; PAULINO, G. H. Unraveling metamaterial properties in zigzag-base folded sheets. *Science advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 1, n. 8, p. e1500224, 2015. 66
- 212 EIDINI, M. Zigzag-base folded sheet cellular mechanical metamaterials. *Extreme Mechanics Letters*, Elsevier, v. 6, p. 96–102, 2016. 66
- 213 JR, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: John wiley & sons, 2020. 67
- 214 TROWBRIDGE, J. H. On a technique for measurement of turbulent shear stress in the presence of surface waves. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, v. 15, n. 1, p. 290–298, 1998. 67
- 215 LEKHNITSKIUI. *Theory of elasticity of an anisotropic body*. [S.l.: s.n.]. 67
- 216 SLAUGHTER, W. S. *The linearized theory of elasticity*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. 68
- 217 BORESİ, A. P.; CHONG, K.; LEE, J. D. *Elasticity in engineering mechanics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010. 68
- 218 VOIGT, W. Lehrbuch der kristallphysik: mit ausschlußd. *Kristallogoptik (Leipzig: BSB Teubner)*, 1910. 68
- 219 CADELANO, E. et al. Elastic properties of hydrogenated graphene. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 235414, Dec 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.235414>>. 69, 127

- 220 TING, T.; CHEN, T. Poisson's ratio for anisotropic elastic materials can have no bounds. *The quarterly journal of mechanics and applied mathematics*, Oxford University Press, v. 58, n. 1, p. 73–82, 2005. 69
- 221 GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta materialia*, Elsevier, v. 48, n. 1, p. 1–29, 2000. 71
- 222 RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical society reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 35, n. 7, p. 583–592, 2006. 71
- 223 ROCO, M. C. *The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years*. [S.l.]: Springer, 2011. 427–445 p. 71
- 224 ROYALL, C. P.; WILLIAMS, S. R. The role of local structure in dynamical arrest. *Physics Reports*, Elsevier, v. 560, p. 1–75, 2015. 71
- 225 OLSON, E. et al. Size-dependent melting of bi nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 97, n. 3, 2005. 71
- 226 UNSWORTH, J.; DUARTE, F. Heat diffusion in a solid sphere and fourier theory: An elementary practical example. *American Journal of Physics*, ERIC, v. 47, n. 11, p. 981–83, 1979. 71
- 227 CARSLAW, H.; JAEGER, J. *Conduction of heat in solids*, Clarendon. [S.l.]: Oxford, 1959. 72
- 228 ZHANG, G.; LI, B. Thermal conductivity of nanotubes revisited: Effects of chirality, isotope impurity, tube length, and temperature. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 123, n. 11, 2005. 72
- 229 BENEDICT, L. X. et al. Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 286, n. 5-6, p. 490–496, 1998. 72
- 230 DONG, C. Coefficient of thermal expansion of single-wall carbon nanotube reinforced nanocomposites. *Journal of Composites Science*, MDPI, v. 5, n. 1, p. 26, 2021. 72
- 231 HONE, J. et al. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Applied physics A*, Springer, v. 74, p. 339–343, 2002. 72
- 232 KWON, Y.-K.; KIM, P. Unusually high thermal conductivity in carbon nanotubes. *High Thermal Conductivity Materials*, Springer, p. 227–265, 2006. 72
- 233 MARUYAMA, S. A molecular dynamics simulation of heat conduction in finite length swnts. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 323, n. 1-4, p. 193–195, 2002. 73
- 234 ATOMIC, L.-s.; SIMULATOR, M. M. P. Lammmps users manual. 2003. 74
- 235 PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995. 74, 75, 110
- 236 MECHANICS, D. M. S. University science books. *Sausalito, CA*, p. 194–221, 2000. 80

- 237 JÚNIOR, M. L. P. Dinâmica eletrônica e clássica em sistemas biológicos e nanoestruturados. 2022. 81
- 238 HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, Elsevier, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996. 82, 98, 108
- 239 TERRONES, M. et al. Carbon nitride nanocomposites: formation of aligned cxny nanofibers. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 11, n. 8, p. 655–658, 1999. 84
- 240 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. Solid state physics; thomson learning, inc. *Stamford, CT*, 1976. 84
- 241 RAO, C. N. R. et al. Nanotubes. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 2, n. 2, p. 78–105, 2001. 84
- 242 FILHO, A. G. d. S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 30, p. 1695–1703, 2007. 84
- 243 BOULOS, P.; CAMARGO, I. de. Geometria analítica. *CEP*, v. 4533, p. 004, 1987. 87, 95
- 244 PAULA, R. A. R. D. Simulação molecular de nanotubo armchair (6, 6) em solução aquosa. 2015. 89, 90
- 245 SILVA, J. C.; GOMES, O. R. Estruturas algébricas para licenciatura. *Elementos de aritmética superior*, v. 2, 2020. 91
- 246 DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, Elsevier, v. 33, n. 7, p. 883–891, 1995. 96, 108
- 247 XIE, Y. et al. Effective regulation of the electronic properties of a biphenylene network by hydrogenation and halogenation. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 31, p. 20088–20095, 2022. 96
- 248 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. *VASP: Vienna Ab initio Simulation Package*. [S.l.], 1993–2023. Computational Materials Physics, University of Vienna. Disponível em: <<https://www.vasp.at>>. 99
- 249 GIANNOZZI, P. et al. *Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. [S.l.], 2009. v. 21, 395502 p. Disponível em: <<https://www.quantum-espresso.org>>. 99
- 250 FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 16, Revision C.01*. [S.l.], 2016. Gaussian, Inc. Disponível em: <<https://gaussian.com>>. 99
- 251 Dassault Systèmes. *Materials Studio User Guide*. [S.l.], 2023. Disponível em: <<https://www.3ds.com/products-services/materials-studio/>>. 99
- 252 GeoGebra. *GeoGebra Manual*. [S.l.], 2024. Disponível em: <<https://www.geogebra.org/manual/>>. 99
- 253 JONES, J. R.; TERSOFF, J. *Python for Scientific Computing*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2003. 99

- 254 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. [S.l.]: Oxford University Press, 1989. 99
- 255 BRADLEY, C.; CRACKNELL, A. *The mathematical theory of symmetry in solids: representation theory for point groups and space groups*. [S.l.]: Oxford University Press, 2009. 108
- 256 GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009. 108
- 257 SOUSA, J. M. de et al. Nanomechanical behavior of pentagraphyne-based single-layer and nanotubes through reactive classical molecular dynamics. *C*, MDPI, v. 9, n. 4, p. 110, 2023. 109, 120, 135
- 258 JÚNIOR, M. P. et al. On the elastic properties of single-walled phagraphene nanotubes. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 756, p. 137830, 2020. 109
- 259 ARMANDO, H. R. et al. On the mechanical properties and fracture patterns of biphenylene-based nanotubes: A reactive molecular dynamics study. *C*, MDPI, v. 10, n. 2, p. 42, 2024. 109, 136
- 260 AKTULGA, H. M. et al. Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques. *Parallel Computing*, v. 38, n. 4–5, p. 245–259, 2012. 110
- 261 VERLET, L. Computer"experiments"on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Physical Review*, APS, v. 165, n. 1, p. 201, 1968. 110
- 262 MARTYS, N. S.; MOUNTAIN, R. D. Velocity verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions. *Physical Review E*, APS, v. 59, n. 3, p. 3733, 1999. 110, 112
- 263 HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, APS, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985. 111, 118
- 264 HALL, L. J. et al. Sign change of poisson's ratio for carbon nanotube sheets. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 320, n. 5875, p. 504–507, 2008. 111
- 265 MUELLER, J. E.; DUIN, A. C. V.; III, W. A. G. Development and validation of reaxff reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 114, n. 11, p. 4939–4949, 2010. 111
- 266 SRINIVASAN, S. G.; DUIN, A. C. V.; GANESH, P. Development of a reaxff potential for carbon condensed phases and its application to the thermal fragmentation of a large fullerene. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 119, n. 4, p. 571–580, 2015. 111
- 267 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, v. 6, n. 1, p. 15–50, 1996. 112
- 268 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865–3868, 1996. 112

- 269 KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 1758–1775, 1999. 112
- 270 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 5188–5192, 1976. 112
- 271 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford university press, 2017. 113
- 272 MORTAZAVI, B. et al. Atomistic modeling of the mechanical properties: the rise of machine learning interatomic potentials. *Mater. Horiz.*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 1956–1968, 2023. 113
- 273 KARJANTO, N. *Properties of Chebyshev polynomials*. 2020. 113
- 274 TOGO, A. First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 92, n. 1, p. 012001, 2023. 114
- 275 JÚNIOR, M. et al. On the thermomechanical properties and fracture patterns of the novel nonbenzenoid carbon allotrope (biphenylene network): A reactive molecular dynamics study. *arXiv preprint arXiv:2109.11606*, 2021. 117, 118, 121
- 276 JÚNIOR, M. L. P.; JÚNIOR, L. A. R. Thermomechanical insight into the stability of nanoporous graphene membranes. *FlatChem*, Elsevier, v. 24, p. 100196, 2020. 118
- 277 FELIX, L. C. et al. On the mechanical properties and thermal stability of a recently synthesized monolayer amorphous carbon. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 124, n. 27, p. 14855–14860, 2020. 121
- 278 LOS, J. et al. Melting temperature of graphene. *Physical Review B*, APS, v. 91, n. 4, p. 045415, 2015. 121
- 279 GANZ, E. et al. The initial stages of melting of graphene between 4000 k and 6000 k. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 5, p. 3756–3762, 2017. 121
- 280 FOMIN, Y. D.; BRAZHKIN, V. Comparative study of melting of graphite and graphene. *Carbon*, Elsevier, v. 157, p. 767–778, 2020. 121
- 281 REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. [S.l.]: Waveland Press, 2009. 121
- 282 KIELY, E. et al. Density functional theory predictions of the mechanical properties of crystalline materials. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 34, p. 5697–5710, 2021. 125
- 283 NYE, J. F. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. [S.l.]: Oxford university press, 1985. 125
- 284 LURIE, A. I. *Theory of elasticity*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010. 125
- 285 LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. 126

- 286 LEISURE, R. Hydrogen–metal systems: Elastic properties. Elsevier, 2004. 126
- 287 WATSON, G. et al. Lattice energy and free energy minimization techniques. In: *Computer Modeling in Inorganic Crystallography*. [S.l.]: Academic Press London, 1997. p. 55–81. 126
- 288 CHEN, C. et al. Size dependence of young’s modulus in zno nanowires. *Physical review letters*, APS, v. 96, n. 7, p. 075505, 2006. 127
- 289 LUO, Y. et al. A first principles investigation on the structural, mechanical, electronic, and catalytic properties of biphenylene. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 19008, 2021. 128
- 290 ESFAHANI, M. N.; ALACA, B. E. A review on size-dependent mechanical properties of nanowires. *Advanced Engineering Materials*, Wiley Online Library, v. 21, n. 8, p. 1900192, 2019. 134
- 291 ALASFAR, R. H. et al. A review on the modeling of the elastic modulus and yield stress of polymers and polymer nanocomposites: Effect of temperature, loading rate and porosity. *Polymers*, MDPI, v. 14, n. 3, p. 360, 2022. 134
- 292 BARTHELEMY, A. et al. Quasi-two-dimensional electron gas at the oxide interfaces for topological quantum physics. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 133, n. 1, p. 17001, 2021. 135
- 293 PEREIRA, M. et al. On the mechanical properties and fracture patterns of the nonbenzenoid carbon allotrope (biphenylene network): a reactive molecular dynamics study. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 8, p. 3200–3211, 2022. 136
- 294 ELSAID, K. et al. Thermophysical properties of graphene-based nanofluids. *International Journal of Thermofluids*, Elsevier, v. 10, p. 100073, 2021. 136

# Apêndices

## APÊNDICE

**A**

---

**Artigo Publicado****On the Mechanical Properties and Fracture Patterns of  
Biphenylene-Based Nanotubes: A Reactive Molecular  
Dynamics Study**

MDPI.com. C 2024, 10(2), 42; <https://doi.org/10.3390/c10020042>.

Hudson Rodrigues Armando  
Wiliam Ferreira Giozza  
Luiz Antonio Ribeiro Junior  
Marcelo Lopes Pereira Junior



Article

# On the Mechanical Properties and Fracture Patterns of Biphenylene-Based Nanotubes: A Reactive Molecular Dynamics Study

Hudson Rodrigues Armando <sup>1,2</sup>, Wiliam Ferreira Giozza <sup>3</sup>, Luiz Antonio Ribeiro Junior <sup>1,2,\*</sup>  
and Marcelo Lopes Pereira Junior <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil; hudson.armando@aluno.unb.br

<sup>2</sup> Computational Materials Laboratory, University of Brasília, LCCMat, Brasília 70919-970, Brazil

<sup>3</sup> Faculty of Technology, Department of Electrical Engineering, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil; giozza@unb.br (W.F.G.); marcelo.lopes@unb.br (M.L.P.J.)

\* Correspondence: ribeirojr@unb.br

**Abstract:** Carbon-based materials have garnered significant attention since the groundbreaking synthesis of graphene. The exploration of novel 2D carbon allotropes has led to the discovery of materials with intrinsic properties distinct from graphene. Within this context, the biphenylene network (BPN) was successfully synthesized. In this study, we used molecular dynamics (MD) simulations with the Reactive Force Field (ReaxFF) to delve into the thermomechanical properties and fracture patterns of biphenylene-based nanotubes (BPN-NTs) exhibiting armchair (AC-BPN-NT) and zigzag (ZZ-BPN-NT) chiralities. Throughout the longitudinal deformation process, we observed significant morphological transformations preceding the structural fracture of the system. These transformations unfolded in distinct inelastic phases. In both cases, AC- and ZZ-BPN-NT, stress accumulation in four-membered rings led to the creation of octagonal structures; however, in AC, this occurs in the fracture region, subsequently causing the presence of nanopores. On the other hand, for ZZ-BPN-NT, stress accumulation in the rectangular rings occurred in bonds parallel to the deformation, with elongated octagonal structures. The Young's modulus of these nanotubes ranged from 746 to 1259 GPa, with a melting point of around 4000 K. Our results also explore the influence of diameter and curvature, drawing comparisons with BPN monolayers.

**Keywords:** molecular dynamics; mechanical properties; thermal properties; ReaxFF; biphenylene nanotubes



**Citation:** Armando, H.R.; Giozza, W.F.; Ribeiro Junior, L.A.; Pereira Junior, M.L. On the Mechanical Properties and Fracture Patterns of Biphenylene-Based Nanotubes: A Reactive Molecular Dynamics Study. *C* **2024**, *10*, 42. <https://doi.org/10.3390/c10020042>

Academic Editor: Manuel Fernando Ribeiro Pereira

Received: 14 February 2024

Revised: 22 April 2024

Accepted: 26 April 2024

Published: 6 May 2024



**Copyright:** © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Carbon exhibits excellent versatility due to its tendency to be present in various hybridizations [1,2]. Its remarkable characteristics have sparked massive interest in the scientific community, which shows a growing and conspicuous effort in exploring the rich allotropy of this element to make it the basis for an unprecedented technological revolution [3]. In addition to well-known carbon allotropes such as diamond [4], graphite [5], and graphene [6,7], several research groups have successfully reported the synthesis route of new two-dimensional carbon-based materials, biphenylene [8],  $\gamma$ -graphyne [9], and the fullerene network [10].

Carbon-based nanomaterials, such as those mentioned above, have broad applications in various technological fields, including energy storage [11] and conversion [12] devices. They offer a cost-effective alternative that may soon replace conventional silicon-based technology [7]. Thus, among the industrial sectors benefiting from the implementation of these materials, it is worth highlighting the organic photovoltaic industry [13], light-emitting diodes [14], and thin-film transistors [15].

APÊNDICE

**B**

---

## Artigo Submetido

**Machine learning interatomic potential for modeling the mechanical and thermal properties of naphthyl-based nanotubes**

**Journal of Chemical Theory and Computation, 2024**

Hugo Xavier Rodrigues  
Hudson Rodrigues Armando  
Daniel A. da Silva  
João Paulo J. da Costa  
Luiz Antonio Ribeiro Junior  
Marcelo Lopes Pereira Junior

# Machine learning interatomic potential for modeling the mechanical and thermal properties of naphthyl-based nanotubes

Hugo X. Rodrigues,<sup>†,‡</sup> Hudson R. Armando,<sup>¶,‡</sup> Daniel A. da Silva,<sup>§,||</sup>  
João Paulo J. da Costa,<sup>§,||</sup> Luiz A. Ribeiro, Jr,<sup>†,‡,¶</sup> and Marcelo L. Pereira, Jr<sup>\*,⊥,¶</sup>

<sup>†</sup>*University of Brasília, Institute of Physics, Brasília, Federal District, Brazil.*

<sup>‡</sup>*Computational Materials Laboratory, University of Brasília, Brasília, Federal District, Brazil.*

<sup>¶</sup>*University of Brasília, Institute of Physics, Physics Postgraduate Program, Brasília, Federal District, Brazil.*

<sup>§</sup>*Hamm-Lippstadt University of Applied Sciences, Department Lippstadt 2, 59063 Hamm, Germany*

<sup>||</sup>*University of Brasília, College of Technology, Department of Electrical Engineering, Professional Postgraduate Program in Electrical Engineering, Brasília, Federal District, Brazil.*

<sup>⊥</sup>*University of Brasília, College of Technology, Department of Electrical Engineering, Brasília, Federal District, Brazil.*

E-mail: marcelo.lopes@unb.br

## Abstract

Two-dimensional (2D) nanomaterials are at the forefront of potential technological advancements. Carbon-based materials have been extensively studied since synthesizing graphene, which revealed properties of great interest for novel applications across diverse scientific and technological domains. New carbon allotropes continue to be explored theoretically, with several successful synthesis processes for carbon-based materials recently achieved. In this context, this study investigates the mechanical and thermal properties of DHQ-based monolayers and nanotubes, a carbon allotrope characterized by 4-, 6-, and 10-membered carbon rings, with a potential synthesis route using naphthalene as a molecular precursor. A machine-learned interatomic potential (MLIP) was developed to explore this nanomaterial's mechanical and thermal behavior at larger scales than those accessible through first-principles calculations. The MLIP was trained on data derived from DFT/PBE (Density Functional Theory/Perdew-Burke-Ernzerhof) level using ab initio molecular dynamics (AIMD). Classical Molecular Dynamics (CMD) simulations, employing the trained MLIP, revealed that Young's modulus of DHQ-based nanotubes ranges from 127 to 243 N/m, depending on chirality and diameter, with fracture occurring at strains between 13.6% and 17.4% of the initial length. Regarding thermal response, a critical temperature of 2200 K was identified, marking the onset of a transition to an amorphous phase at higher temperatures.

## 1 Introduction

In recent years, nanomaterials have transformed the field of advanced technologies due to their unique properties and high surface-to-volume ratio,<sup>1</sup> making them promising for diverse applications such as electronics,<sup>2</sup> energy storage,<sup>3</sup> sensors,<sup>4,5</sup> and biomaterials.<sup>6</sup> Atomic-level manipulation and control enable the development of devices with specific functionalities, paving new paths for miniaturization and energy efficiency.<sup>7</sup> In this class of materials, dimensionality plays a crucial role in determining applications and properties.<sup>8</sup> In contrast, three-dimensional (3D) materials exhibit more volumetric characteristics,<sup>9</sup> and two-dimensional

## APÊNDICE

## C

---

## Script - Nanotubos

Script em Python usado para gerar os nanotubos utilizados no presente estudo.

```
1 import numpy as np
2
3 # Leitura das coordenadas do arquivo cel_unit.xyz
4 def read_xyz(filename):
5     coords = []
6     with open(filename, 'r') as file:
7         lines = file.readlines()
8     # Ignorar as duas primeiras linhas (numero de atomos e comentario)
9     for line in lines[2:]:
10        parts = line.split()
11        if len(parts) == 4: # Verifica se a linha contem 4 partes
12            (atomo, x, y, z)
13            atom = parts[0]
14            x, y, z = map(float, parts[1:]) # Converter coordenadas
15            para float
16            coords.append([atom, x, y, z])
17        return coords
18
19 # Carregar as coordenadas do arquivo cel_unit.xyz
20 coords = read_xyz("cel_unit.xyz")
21 coords = np.array(coords) # Converter para numpy array
22
23 # Definir os comprimentos da caixa ao longo de x e y
24 length_x = # comprimento em x
25 length_y = # comprimento em y
26
27 # Definir o numero de replicacoes ao longo de x e y
28 n_replicas_x = # numero inteiro
29 n_replicas_y = # numero inteiro
```

```
28
29 # Replicar a celula unitaria ao longo do eixo x
30 replicated_coords = []
31 for i in range(n_replicas_x):
32     for (atom, x, y, z) in coords:
33         new_coord = [atom, float(x) + i * length_x, float(y), float(z)]
34         replicated_coords.append(new_coord)
35
36 # Enrolar as coordenadas replicadas em um cilindro
37 radius = length_x * n_replicas_x / (2 * np.pi)
38 cylindrical_coords = []
39 for (atom, x, y, z) in replicated_coords:
40     theta = (x / (length_x * n_replicas_x)) * 2 * np.pi
41     x_new = radius * np.cos(theta)
42     z_new = radius * np.sin(theta)
43     cylindrical_coords.append([atom, x_new, y, z_new])
44
45 # Replicar o cilindro ao longo do eixo y
46 final_coords = []
47 for j in range(n_replicas_y):
48     for (atom, x, y, z) in cylindrical_coords:
49         new_coord = [atom, x, y + j * length_y, z]
50         final_coords.append(new_coord)
51
52 # Salvar as novas coordenadas no arquivo nanotube.xyz
53 with open("nanotube.xyz", "w") as f:
54     f.write(f"{len(final_coords)}\n")
55     f.write("nanotube-cylinder-replicated\n")
56     for atom, x, y, z in final_coords:
57         f.write(f"{atom} {x:.5f} {y:.5f} {z:.6f}\n")
```

## APÊNDICE

## D

**Script - Folhas**

Script em Python usado para construir monocamadas a partir replicações periódicas horizontais e verticais das coordenadas da célula unitária.

```

1 def ler_coordenadas(arquivo):
2     with open(arquivo, 'r') as f:
3         # Ignorando as duas primeiras linhas
4         f.readline()
5         f.readline()
6         coordenadas = []
7         for linha in f:
8             partes = linha.split()
9             x, y = float(partes[1]), float(partes[2])
10            coordenadas.append((x, y))
11        return coordenadas
12
13 def replicar_celula(coordenadas, comprimento_x, comprimento_y, n, m):
14     novas_coordenadas = []
15
16     # Calcula deslocamento horizontal baseado no sinal de n
17     deslocamentos_x = [i * comprimento_x for i in range(abs(n) + 1)]
18     if n < 0:
19         deslocamentos_x = [-dx for dx in deslocamentos_x]
20
21     # Calcula deslocamento vertical baseado no sinal de m
22     deslocamentos_y = [j * comprimento_y for j in range(abs(m) + 1)]
23     if m < 0:
24         deslocamentos_y = [-dy for dy in deslocamentos_y]
25
26     # Combina deslocamentos para preencher o retangulo completo
27     for dx in deslocamentos_x:
28         for dy in deslocamentos_y:

```

```
29         for x, y in coordenadas:
30             novas_coordenadas.append((x + dx, y + dy))
31
32     return novas_coordenadas
33
34 def salvar_coordenadas(coordenadas, arquivo_saida):
35     with open(arquivo_saida, 'w') as f:
36         f.write(f"{len(coordenadas)}\n")
37         f.write("Replicacao da celula unitaria para formar um retangulo\n")
38         for x, y in coordenadas:
39             f.write(f"C {x:.5f} {y:.5f} 0.00000\n")
40
41 def main():
42     # Leitura das coordenadas a partir do arquivo
43     arquivo = 'cel-unit.xyz'
44     coordenadas = ler_coordenadas(arquivo)
45
46     # Entrada dos comprimentos da celula unitaria
47     comprimento_x = float(input("Insira o comprimento da celula ao longo\n")
48     de x: "))
49     comprimento_y = float(input("Insira o comprimento da celula ao longo\n")
50     de y: "))
51
52     # Entrada dos numeros de replicacoes
53     n = int(input("Insira o numero de replicacoes na direcao x (use\n")
54     numeros positivos para direita e negativos para esquerda): "))
55     m = int(input("Insira o numero de replicacoes na direcao y (use\n")
56     numeros positivos para cima e negativos para baixo): "))
57
58     # Replicacao da celula unitaria para formar um retangulo completo
59     novas_coordenadas = replicar_celula(coordenadas, comprimento_x,
60     comprimento_y, n, m)
61
62     # Salvando as novas coordenadas no arquivo 'folha.xyz'
63     salvar_coordenadas(novas_coordenadas, 'folha.xyz')
64
65     print(f"As coordenadas replicadas foram salvas no arquivo 'folha.xyz\n")
66     ".")
67
68 if __name__ == "__main__":
69     main()
```

## APÊNDICE

## E

**Script - Folhas Quirais**

Script em Python usado para “recortar” folhas (monocamadas) com qualquer quiralidade do arquivo `folha.xyz` gerado com o script do Apêndice D.

```

1 import numpy as np
2
3 def ler_folha(arquivo):
4     with open(arquivo, 'r') as f:
5         num_pontos = int(f.readline().strip())
6         f.readline() # Ignora a segunda linha
7
8         coordenadas = []
9         for _ in range(num_pontos):
10            linha = f.readline().split()
11            x, y = float(linha[1]), float(linha[2])
12            coordenadas.append((x, y))
13
14        return coordenadas
15
16 def identificar_celula_inicial(coordenadas, comprimento_x, comprimento_y
17 ):
18     min_x = min(coord[0] for coord in coordenadas)
19     max_y = max(coord[1] for coord in coordenadas)
20
21     celula_inicial = [(x, y) for x, y in coordenadas if min_x <= x <
22 min_x + comprimento_x and max_y - comprimento_y < y <= max_y]
23     return celula_inicial, min_x, max_y
24
25 def construir_vetor_C(min_x, max_y, comprimento_x, comprimento_y,
26 replicacoes_x_C, replicacoes_y_C):
27     inicio_C = (min_x, max_y - replicacoes_y_C * comprimento_y)
28     fim_C = (min_x + replicacoes_x_C * comprimento_x, max_y)

```

```
26
27     vetor_C = (fim_C[0] - inicio_C[0], fim_C[1] - inicio_C[1])
28     return inicio_C, fim_C, vetor_C
29
30 def construir_vetor_T(inicio_C, replicacoes_x_T, replicacoes_y_T,
31     comprimento_x, comprimento_y):
32     deslocamento_x = replicacoes_x_T * comprimento_x
33     deslocamento_y = replicacoes_y_T * comprimento_y
34
35     vetor_T = np.array([deslocamento_x, deslocamento_y])
36     fim_T = (inicio_C[0] + vetor_T[0], inicio_C[1] + vetor_T[1])
37     return vetor_T, fim_T
38
39 def filtrar_pontos(coordenadas, inicio_C, vetor_C, vetor_T):
40     pontos_filtrados = []
41     ponto_C = (inicio_C[0] + vetor_C[0], inicio_C[1] + vetor_C[1])
42     ponto_T = (inicio_C[0] + vetor_T[0], inicio_C[1] + vetor_T[1])
43
44     C_vetor = np.array(vetor_C)
45     T_vetor = np.array(vetor_T)
46
47     for x, y in coordenadas:
48         ponto = np.array([x, y]) - np.array(inicio_C)
49         proj_C = np.dot(ponto, C_vetor) / np.dot(C_vetor, C_vetor)
50         proj_T = np.dot(ponto, T_vetor) / np.dot(T_vetor, T_vetor)
51
52         if 0 <= proj_C <= 1 and 0 <= proj_T <= 1:
53             pontos_filtrados.append((x, y))
54
55     return pontos_filtrados
56
57 def rotacionar_pontos(pontos, vetor_C):
58     angulo = -np.arctan2(vetor_C[1], vetor_C[0])
59
60     rotacao = np.array([[np.cos(angulo), -np.sin(angulo)],
61         [np.sin(angulo), np.cos(angulo)]])
62
63     pontos_rotacionados = [np.dot(rotacao, np.array([x, y])) for x, y in
64         pontos]
65
66     return pontos_rotacionados
67
68 def salvar_quiral(pontos, comprimento_C, comprimento_T, arquivo_saida):
69     with open(arquivo_saida, 'w') as f:
70         f.write(f"{len(pontos)}\n")
71         f.write(f"Comprimento de C: {comprimento_C:.5f}, Comprimento de
72         T: {comprimento_T:.5f}\n")
```

```
70     for x, y in pontos:
71         f.write(f"C {x:.5f} {y:.5f} 0.00000\n")
72
73 def main():
74     coordenadas = ler_folha('folha.xyz')
75
76     comprimento_x = float(input("Insira o comprimento da celula ao longo
77     de x: "))
78     comprimento_y = float(input("Insira o comprimento da celula ao longo
79     de y: "))
80
81     celula_inicial, min_x, max_y = identificar_celula_inicial(
82     coordenadas, comprimento_x, comprimento_y)
83
84     replicacoes_x_C = int(input("Insira o numero de replicacoes em x
85     para o retangulo Rc: "))
86     replicacoes_y_C = int(input("Insira o numero de replicacoes em y
87     para o retangulo Rc: "))
88     inicio_C, fim_C, vetor_C = construir_vetor_C(min_x, max_y,
89     comprimento_x, comprimento_y, replicacoes_x_C, replicacoes_y_C)
90
91     replicacoes_x_T = float(input("Insira o numero de replicacoes em x
92     para o vetor T: "))
93     replicacoes_y_T = float(input("Insira o numero de replicacoes em y
94     para o vetor T: "))
95     vetor_T, fim_T = construir_vetor_T(inicio_C, replicacoes_x_T,
96     replicacoes_y_T, comprimento_x, comprimento_y)
97
98     comprimento_C = np.linalg.norm(vetor_C)
99     comprimento_T = np.linalg.norm(vetor_T)
100
101     pontos_filtrados = filtrar_pontos(coordenadas, inicio_C, vetor_C,
102     vetor_T)
103
104     pontos_rotacionados = rotacionar_pontos(pontos_filtrados, vetor_C)
105
106     salvar_quiral(pontos_rotacionados, comprimento_C, comprimento_T, '
107     quiral.xyz')
108
109     print(f"Os pontos dentro do retangulo Rq, apos rotacao, foram salvos
110     no arquivo 'quiral.xyz'.")
111
112 if __name__ == "__main__":
113     main()
```