



Universidade de Brasília

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE ALÓTROPOS DE CARBONO 2D: DOS POTENCIAIS CLÁSSICOS AOS MODELOS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA

RODRIGO ALKIMIM FARIA ALVES

TESE DE DOUTORADO EM FÍSICA

INSTITUTO DE FÍSICA



**INSTITUTO
DE FÍSICA**

DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA**

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE ALÓTROPOS DE CARBONO 2D: DOS POTENCIAIS CLÁSSICOS AOS MODELOS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA

STUDIES OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF 2D CARBON ALLOTROPES: FROM CLASSICAL POTENTIALS TO MACHINE LEARNING MODELS

RODRIGO ALKIMIM FARIA ALVES

**ORIENTADOR: LUIZ ANTONIO RIBEIRO JUNIOR, DR.
COORIENTADOR: MARCELO LOPES PERREIRA JÚNIOR, DR.**

TESE DE DOUTORADO EM FÍSICA

**PUBLICAÇÃO: PPGFIS.TD-xxx/xx
BRASÍLIA/DF: NOVEMBRO - 2025**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA**

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE ALÓTROPOS DE CARBONO 2D: DOS POTENCIAIS CLÁSSICOS AOS MODELOS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA

RODRIGO ALKIMIM FARIA ALVES

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA DO INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR.

APROVADA POR:

Dr. Luiz Antonio Ribeiro Junior – IF/Universidade de Brasília
Orientador

Dr. Carlos Maciel De Oliveira Bastos – IF/Universidade de Brasília
Membro Interno

Dr. Gesiel Gomes Silva – Instituto Federal de Goiás
Membro Externo

Dr. Rodrigo Maia Dias Ledo – Instituto Federal de Brasília
Membro Externo

BRASÍLIA, 28 DE NOVEMBRO DE 2025.

FICHA CATALOGRÁFICA

RODRIGO, ALKIMIM F. A.

Estudos das Propriedades Mecânicas de Alótropos de Carbono 2D: Dos Potenciais Clássicos aos Modelos de Aprendizado de Máquina [Distrito Federal] 2025.

xv, 96p., 210 x 297 mm (IF/UnB, Doutor, Física, 2025).

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília, Programa de Pós Graduação em Física.

Instituto de Física

1. Alótropos de Carbono 2D

2. Propriedades Mecânicas

3. Dinâmica Molecular

4. Aprendizado de Máquina

I. IF/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

RODRIGO A. F. A. (2025). Estudos das Propriedades Mecânicas de Alótropos de Carbono 2D: Dos Potenciais Clássicos aos Modelos de Aprendizado de Máquina . Tese de Doutorado em Física, Publicação PPGFIS.TD-xxx/xx, Departamento de Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 96p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Rodrigo Alkimim Faria Alves

TÍTULO: Estudos das Propriedades Mecânicas de Alótropos de Carbono 2D: Dos Potenciais Clássicos aos Modelos de Aprendizado de Máquina .

GRAU: Doutor ANO: 2025

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Rodrigo Alkimim Faria Alves

Instituto de Física (IF) - IF

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

Dedico este trabalho à minha família, cuja presença discreta e constante tornou este trabalho possível.

AGRADECIMENTOS

Ao concluir esta longa e desafiadora jornada, meu coração se enche de gratidão por todos que, de alguma forma, a tornaram possível.

Primeiramente, dedico este trabalho aos meus pais, Nubia e Antonio. Seu amor, sacrifício e incentivo incondicional foram o alicerce sobre o qual tudo foi construído. Sem o apoio de vocês, nenhum passo teria sido dado. À minha avó, Lúbia, por sua dedicação incansável, sua força que sempre me inspirou e por sua confiança silenciosa que sempre me deu segurança. À minha irmã, Monike, por sua amizade, torcida constante e por sempre estar ao meu lado. Guardo com imenso carinho e saudade a memória do meu cunhado, Pedro Henrique, que partiu cedo demais. Sua alegria e apoio não serão esquecidos jamais. Agradeço ao meu tio Allan, cuja trajetória como Doutor e sua disposição em compartilhar sua experiência serviram como um guia desta jornada.

À minha noiva, Fernanda, minha gratidão transborda em palavras. Por estar ao meu lado há mais de oito anos, por toda a paciência, compreensão, amor e por ser meu porto seguro nos momentos de dúvida e cansaço. Sua fé em mim, mesmo quando a minha própria vacilava, foi a força que me impulsionou a seguir em frente. Este sonho também é seu.

Ao meu orientador, Prof. Luiz A. R. Junior. Agradeço pela oportunidade, pela paciência infinita, pelos ensinamentos que foram muito além da física e por ser um exemplo de excelência e paixão pela ciência. Ao meu coorientador, Prof. Marcelo L. P. Júnior, por ter abraçado este trabalho, por suas ideias perspicazes, pelas discussões que ampliaram meus horizontes e por todo o apoio fundamental. Estendo meus sinceros agradecimentos ao Prof. Moyses Araujo, da Universidade de Karlsruhe, por me receber durante o período do doutorado sanduíche, e a todos os colegas e amigos na Suécia, que tornaram essa experiência tão acolhedora e produtiva.

A jornada do doutorado é feita de laços, e sou imensamente grato aos amigos que construí. Aos meus irmãos de laboratório, Emanuel e Hugo, com quem parti-lhei incontáveis discussões científicas, cafés, desafios e momentos de descontração que tornaram os dias muito mais leves. Agradeço a toda a galera do LCCMat, por criar um ambiente de colaboração, amizade e estímulo intelectual que fez do laboratório uma segunda casa.

Por fim, agradeço às agências de fomento, CAPES, CNPq e FAPDF, pelo suporte financeiro que viabilizou a realização desta pesquisa, e à Universidade de Brasília por toda a estrutura oferecida.

RESUMO

Título: Estudos das Propriedades Mecânicas de Alótropos de Carbono 2D: Dos Potenciais Clássicos aos Modelos de Aprendizado de Máquina

Autor: Rodrigo Alkimim Faria Alves

Orientador: Luiz Antonio Ribeiro Junior, Dr.

Coorientador: Marcelo Lopes Perreira Júnior, Dr.

Programa de Pós-Graduação em Física

Brasília, 28 de novembro de 2025

A crescente diversidade de alótropos de carbono bidimensionais (2D) com topologias complexas exige a compreensão de suas propriedades mecânicas, cuja previsão precisa representa um desafio para os métodos computacionais tradicionais. Esta tese aborda este desafio investigando a resposta mecânica de alótropos com complexidade topológica crescente, através de uma abordagem computacional que progride de potenciais reativos clássicos, aplicados ao PAI-Graphene e à nova família Nanoporous Graphene (NPG), ao desenvolvimento de um Potencial Interatômico de Aprendizado de Máquina (MLIP) de alta fidelidade para o novo e complexo alótropo PolyRingene. Os resultados demonstram a estabilidade de todos os materiais propostos e, crucialmente, validam a metodologia de MLIP para o PolyRingene, mostrando que o potencial treinado reproduz com precisão os dados de referência da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), em contraste com os potenciais clássicos que falham significativamente. Com a abordagem validada, foram caracterizadas as propriedades mecânicas anisotrópicas e os mecanismos de fratura dos novos alótropos, revelando uma rica relação entre a topologia da rede e sua resposta sob tensão. O trabalho contribui, portanto, com a proposição de novos alótropos de carbono mecanicamente robustos e estabelece um fluxo de trabalho que demonstra a superioridade e a necessidade dos potenciais de aprendizado de máquina para a predição acurada das propriedades de materiais com arquiteturas atômicas não convencionais.

Palavras-chave: Alótropos de Carbono 2D, Propriedades Mecânicas, Dinâmica Molecular, Aprendizado de Máquina.

ABSTRACT

Title: Studies of the Mechanical Properties of 2D Carbon Allotropes: From Classical Potentials to Machine Learning Models

Author: Rodrigo Alkimim Faria Alves

Supervisor: Luiz Antonio Ribeiro Junior, Dr.

Co-Supervisor: Marcelo Lopes Perreira Júnior, Dr.

Graduate Program in UnB

Brasília, June 28th, 2025

The growing diversity of two-dimensional (2D) carbon allotropes with complex topologies demands an understanding of their mechanical properties, the accurate prediction of which represents a challenge for traditional computational methods. This thesis addresses this challenge by investigating the mechanical response of allotropes with increasing topological complexity, through a computational approach that progresses from classical reactive potentials, applied to PAI-Graphene and the novel Nanoporous Graphene (NPG) family, to the development of a high-fidelity Machine Learning Interatomic Potential (MLIP) for the new and highly complex allotrope, PolyRingene. The results demonstrate the stability of all proposed materials and, crucially, validate the MLIP methodology for PolyRingene, showing that the trained potential accurately reproduces reference data from Density Functional Theory (DFT), in contrast to classical potentials which fail significantly. With the validated approach, the anisotropic mechanical properties and fracture mechanisms of the new allotropes were characterized, revealing a rich relationship between the network topology and its response under stress. This work, therefore, contributes with the proposition of new mechanically robust carbon allotropes and establishes a workflow that demonstrates the superiority and necessity of machine learning potentials for the accurate prediction of the properties of materials with unconventional atomic architectures.

Keywords: 2D Carbon Allotropes, Mechanical Properties, Molecular Dynamics, Machine Learning..

SUMÁRIO

1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE.....	4
2 REFERÊNCIAL TEÓRICO	6
2.1 ALÓTROPOS DE CARBONO: HISTÓRICO E DIVERSIDADE ESTRUTURAL....	6
2.2 FUNDAMENTOS COMPUTACIONAIS: DFT	9
2.2.1 INTRODUÇÃO À TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	9
2.2.2 APROXIMAÇÃO DE DENSIDADE LOCAL (LDA).....	15
2.2.3 APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO (GGA)	17
2.2.4 CORREÇÃO DE VAN DER WAALS PARA FUNCIONAIS SEMILOCAIS....	20
2.3 CÁLCULOS DE FÔNONS E ESTABILIDADE DINÂMICA	22
2.4 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA: BANDAS E DENSIDADE DE ESTADOS	25
2.5 DINÂMICA MOLECULAR AB INITIO	26
2.6 DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA	29
2.6.1 MÉTODO <i>Velocity Verlet</i>	30
2.6.2 <i>Ensembles</i>	31
2.6.3 TERMOSTATO DE NOSÉ–HOOVER	32
2.6.4 CAMPOS DE FORÇA	33
2.6.4.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E CLASSIFICAÇÃO	34
2.6.4.2 POTENCIAL DE TERSOFF.....	36
2.6.4.3 POTENCIAL AIREBO	37
2.6.4.4 POTENCIAL REAXFF	39
2.6.4.5 POTENCIAL MLIP	41
2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS	46
2.7.1 DEFORMAÇÃO ELÁSTICA	46
2.7.2 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA	51
3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO PAI-GRAFENE E SEUS NA- NOTUBOS	54
3.1 INTRODUÇÃO	54
3.2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL	55
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.3.1 ESTABILIDADE TÉRMICA DA MONOCAMADA.....	57
3.3.2 RESPOSTA MECÂNICA DA MONOCAMADA	59

3.3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS NANOTUBOS (PAI-GNTs)	61
4 DESIGN COMPUTACIONAL E CARACTERIZAÇÃO DO NANOPOROUS GRAPHENE (NPG).....	65
4.1 INTRODUÇÃO	65
4.2 4.2 ESTRUTURA E ESTABILIDADE	66
4.3 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	68
4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS	70
5 ESTUDO DO POLYRINGENE: UMA ABORDAGEM COM POTENCIAIS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA.....	74
5.1 INTRODUÇÃO	74
5.2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL E RESULTADOS	75
5.2.1 ESTRUTURA E ESTABILIDADE.....	75
5.2.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	76
5.2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS: ABORDAGEM VIA POTENCIAIS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA (MLIPs)	78
6 CONCLUSÃO E PERSPECTICAS FUTURAS	84
6.0.1 PERSPECTIVAS FUTURAS	85
REFERENCES	85

LISTA DE FIGURAS

- 3.1 Estrutura atômica da monocamada de PAI-Graphene (PAI-G). A imagem destaca a célula unitária retangular, composta por 24 átomos de carbono e definida pelos vetores de rede a e b , com parâmetros de rede de $a = 8,995$ e $b = 7,206$. A topologia do PAI-G é caracterizada pela presença de anéis de 5, 6 e 7 membros, formados pela polimerização de moléculas de as-indaceno.. 54
- 3.2 Representação esquemática dos nanotubos de PAI-Graphene (PAI-GNTs) investigados. (a-c) Nanotubos com quiralidade do tipo (0,n), mostrando as vistas lateral e frontal, bem como uma comparação dos três diâmetros estudados ($\approx 5, 11$ e 21 \AA). (d-f) Nanotubos com quiralidade do tipo (m,0), com a mesma representação de vistas e comparação de diâmetros ($\approx 6, 11$ e 20 \AA). O comprimento de todos os nanotubos foi mantido em $\approx 100 \text{ \AA}$ para permitir uma análise comparativa consistente. 55
- 3.3 Comparação das curvas de tensão-deformação uniaxiais para a monocamada de PAI-G a 300 K, calculadas com diferentes potenciais interatônicos. As curvas incluem a referência de alta fidelidade (MLIP treinado com dados DFT) e os potenciais clássicos reativos (AIREBO-M, Tersoff, ReaxFF). Os resultados do AIREBO-M apresentam a melhor concordância com a referência. 56
- 3.4 Análise da resposta térmica da monocamada de PAI-G durante uma simulação de rampa de aquecimento. As curvas mostram a evolução da energia total por átomo (em verde, eixo esquerdo) e da capacidade térmica a volume constante (C_V , em laranja, eixo direito) em função da temperatura. O pico acentuado na capacidade térmica em aproximadamente 2300 K evidencia a transição de fase, correspondente ao ponto de fusão do material. 58
- 3.5 Snapshots representativos da simulação de aquecimento, ilustrando a evolução estrutural da monocamada de PAI-G em diferentes temperaturas. (a) Estrutura cristalina e ordenada a 300 K. (b) Início da formação de defeitos na rede a 2140 K. (c) Estrutura parcialmente fundida a 2280 K, mostrando a coexistência de fases sólida e desordenada, com a formação de nanoporos e Cadeias Atômicas Lineares (LACs). (d) Fase gasosa a 8000 K, indicando a completa desintegração do material. A escala de cores representa a temperatura atômica local. 59

3.6 Curvas de tensão-deformação para a monocamada de PAI-G sob tração uniaxial nas direções (a) x e (b) y a 300 K. As diferentes curvas em cada painel representam simulações com configurações de velocidade inicial distintas, demonstrando a consistência dos resultados. A diferença na inclinação e na tensão de ruptura entre as direções evidencia a resposta mecânica anisotrópica do material.	60
3.7 Snapshots representativos do mecanismo de fratura da monocamada de PAI-G sob tração na direção x. A cor dos átomos representa a tensão de von Mises local. Os painéis mostram a evolução da estrutura em diferentes níveis de deformação: (a) 1%, (b) 13% (próximo à ruptura), (c) 14% (início da fratura), e (d) 20% (fratura completa). Destaca-se a formação de Cadeias Atômicas Lineares (LACs) na região da ruptura.	60
3.8 Snapshots representativos do mecanismo de fratura da monocamada de PAI-G sob tração na direção y, análogo ao processo na direção x. Os painéis ilustram a evolução em (a) 1%, (b) 14%, (c) 15%, e (d) 20% de deformação. A cor dos átomos corresponde à tensão de von Mises, evidenciando o acúmulo de tensão e a propagação da fratura.	61
3.9 Análise da evolução da hibridização das ligações C-C (sp , sp^2 e sp^3) em função da deformação aplicada na monocamada de PAI-G para as direções (a) x e (b) y. O gráfico mostra a conversão progressiva de ligações sp^2 (círculos) para ligações do tipo sp^3 (estrelas) à medida que a deformação aumenta, indicando que a re-hibridização atua como um mecanismo precursor da fratura.	62
3.10 Curvas de tensão-deformação para os nanotubos de PAI-G (PAI-GNTs) sob tração uniaxial a 300 K. Os painéis (a-c) correspondem à quiralidade (0,n) e os painéis (d-f) à quiralidade (m,0), ambos para diâmetros crescentes. As diferentes curvas em cada painel representam simulações com configurações de velocidade inicial distintas. Os gráficos ilustram o aumento da rigidez com o diâmetro e a presença de um regime plástico nos tubos de menor diâmetro (a, d)....	63
3.11 Snapshots representativos do mecanismo de fratura do nanotubo PAI-GNT(0,5), com a cor dos átomos representando a tensão de von Mises. Os painéis mostram a evolução da estrutura em diferentes níveis de deformação: (a) 1,0%, (b) 13,0% (próximo à tensão de ruptura), (c) 13,2% (início da fratura), e (d) 15,5% (colapso nanoestrutural).	64
3.12 Snapshots representativos do mecanismo de fratura do nanotubo PAI-GNT(4,0), de quiralidade distinta. Os painéis ilustram a evolução em (a) 1,0%, (b) 13,77% (tensão de ruptura), (c) 17,0% (regime de deformação plástica com formação de uma Cadeia Atômica Linear - LAC), e (d) 20,0% (colapso final após a ruptura da LAC).	64

4.1	Representação das estruturas da família Nanoporous Graphene (NPG-n), com n variando de 3 a 9. Cada estrutura é formada pela junção lateral de nanofitas de grafeno do tipo armchair. As células unitárias de cada sistema estão destacadas em azul.....	65
4.2	Energia coesiva por átomo para a família de alótropos NPG-n em função da largura da nanofita de grafeno armchair (n). A tendência decrescente da energia indica que a estabilidade da estrutura aumenta para nanofitas mais largas, aproximando-se assintoticamente da estabilidade do grafeno.....	66
4.3	Análise de estabilidade térmica do NPG-9, como caso representativo da família NPG, por meio de simulações de dinâmica molecular ab initio (AIMD) a 1000 K. (Esquerda) Evolução da energia total por átomo ao longo de 5 ps. O perfil de energia constante e a integridade da estrutura ao final (detalhe) atestam a estabilidade térmica. (Direita) Flutuação da temperatura do sistema, que se mantém em torno do valor alvo de 1000 K.....	67
4.4	Curvas de dispersão de fônon para toda a família de materiais NPG-n, com n variando de 3 (a) a 9 (g), calculadas via DFT. A ausência de frequências imaginárias significativas na maioria dos espectros, em particular para as estruturas de n ímpar, comprova a estabilidade dinâmica da família NPG.	68
4.5	Estrutura de bandas eletrônicas e a correspondente Densidade de Estados Parcial (PDOS) para toda a família de alótropos NPG-n (com n variando de 3 a 9). Em todos os casos, a presença de múltiplas bandas cruzando o nível de Fermi ($E_F = 0$ eV) confirma a natureza metálica intrínseca dos materiais. A PDOS revela que os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi são predominantemente formados pela contribuição dos orbitais p, o que é característico da rede de elétrons π deslocalizados em sistemas de carbono sp^2	69
4.6	Curvas de tensão-deformação para toda a família de materiais NPG-n (com n variando de 3 a 9) sob tração uniaxial nas direções x (azul) e y (vermelho) a 300 K. As curvas evidenciam a forte anisotropia mecânica dos materiais, que são consistentemente mais rígidos na direção y. Observa-se também que o grau de anisotropia diminui para nanofitas mais largas (maior n).	71
4.7	Mecanismo de fratura do NPG-3 (caso com a nanofita mais estreita) sob tração uniaxial a 300 K, com a cor representando a tensão de von Mises. (a-d) Evolução da fratura sob deformação na direção x (em 0%, 1%, 12% e 12,4% de deformação, respectivamente), mostrando a propagação da trinca na região da nanofita. (e-h) Evolução da fratura sob deformação na direção y (em 0%, 1%, 9% e 9,8% de deformação, respectivamente), onde a falha se localiza na região da heterojunção que conecta as nanofitas.	72

4.8 Mecanismo de fratura do NPG-9 (caso com a nanofita mais larga) sob tração uniaxial a 300 K. (a-d) Evolução da fratura na direção x (em 0%, 1%, 11,8% e 12,1% de deformação, respectivamente), confirmando que a falha ocorre no segmento da nanofita. (e-h) Evolução da fratura na direção y (em 0%, 1%, 7,5% e 7,9% de deformação, respectivamente), mostrando novamente que a ruptura se concentra na região da heterojunção. A consistência do mecanismo de fratura entre o NPG-3 e o NPG-9 demonstra que a falha anisotrópica é uma característica intrínseca da família NPG.....	73
5.1 Representação da estrutura atômica do PolyRingene. Este alótropo 2D possui uma topologia complexa, formada por uma combinação de anéis de 3, 4, 5, 6, 8 e 10 membros. A figura à esquerda exibe uma supercélula para ilustrar a periodicidade do material. Em destaque à direita, a célula unitária ortorrômbica é mostrada, contendo 64 átomos de carbono e definida pelos vetores de rede a e b , com parâmetros de rede de $a=12,30 \text{ \AA}$ e $b=15,05 \text{ \AA}$	75
5.2 Análise de estabilidade do PolyRingene. (Esquerda) Evolução da energia total por átomo em uma simulação AIMD a 1000 K por 10 ps, com a estrutura final em detalhe. (Direita) Espectro de dispersão de fônon. A ausência de frequências imaginárias comprova a estabilidade dinâmica, enquanto a energia estável na AIMD atesta a estabilidade térmica.....	76
5.3 Propriedades eletrônicas do PolyRingene. (a) Estrutura de bandas eletrônicas calculada ao longo de um caminho de alta simetria na Zona de Brillouin. (b) Densidade de Estados (DOS) total. Múltiplas bandas cruzando o nível de Fermi ($E_F = 0 \text{ eV}$) e uma DOS não nula em E_F confirmam a natureza metálica do material.....	77
5.4 Validação do Potencial de Aprendizado de Máquina (MLIP) para o PolyRingene. Comparação das dispersões de fônon calculadas com DFPT (cinza) e com o MLIP (preto). A alta concordância valida a descrição das propriedades vibracionais pelo MLIP	79
5.5 Comparativo das curvas de tensão-deformação do PolyRingene sob tração uniaxial nas direções (a) x e (b) y. Os resultados de referência do DFT são comparados com as previsões do MLIP e de potenciais empíricos clássicos (AIREBO, Tersoff, ReaxFF). Fica evidente a alta fidelidade do MLIP em reproduzir os dados de DFT, em contraste com os potenciais clássicos, que subestimam a rigidez do material.....	80

5.6 Mecanismo de fratura do PolyRingene sob tração na direção x, com a cor representando a tensão de von Mises (0 GPa em azul a 65 GPa em vermelho). (a) Estrutura relaxada. (b) Estrutura sob 12% de deformação, exibindo alta concentração de tensão. (c) Estrutura fraturada, destacando a formação de Cadeias Atômicas Lineares (LACs) na região da ruptura.....	82
5.7 Mecanismo de fratura do PolyRingene sob tração na direção y. (a) Estrutura relaxada. (b) Estrutura sob 10% de deformação. (c) Estrutura fraturada, mostrando uma propagação de trinca mais limpa e direta, com menor formação de LACs em comparação com a fratura na direção x.....	83

LISTA DE TABELAS

3.1	Parâmetros estruturais dos seis nanotubos de PAI-G (PAI-GNTs) investigados neste trabalho.....	57
4.1	Propriedades mecânicas do NPG-n sob deformação aplicada nas direções x e y.....	72
5.1	Propriedades mecânicas do PolyRingene obtidas via DFT e comparadas com diferentes potenciais interatômicos. Os valores incluem o Módulo de Young (E_x e E_y), a Tensão Máxima de Tração (σ_{\max}) e a Deformação de Fratura (ε_f) para as direções x e y.	81

1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O carbono ocupa uma posição única entre os elementos químicos, graças à sua notável capacidade de formar ligações covalentes estáveis em diferentes hibridizações (sp , sp^2 e sp^3). Essa versatilidade eletrônica confere ao carbono uma variedade excepcional de formas alotrópicas, que exibem propriedades físicas e químicas radicalmente distintas [1]. Essa diversidade estrutural se manifesta de forma emblemática em seus dois alótropos clássicos: o diamante, um isolante ultrarresistente com estrutura tridimensional de ligações sp^3 , e o grafite, um condutor macio formado por camadas de átomos sp^2 empilhadas e ligadas por forças de van der Waals [2]. Durante séculos, essas duas formas dominaram o imaginário científico como os únicos arranjos cristalinos estáveis do carbono.

No entanto, esse panorama começou a se transformar de forma decisiva com o avanço das técnicas de síntese e caracterização em escala nanométrica, que revelaram uma nova diversidade de formas alotrópicas do carbono além do diamante e do grafite. A descoberta do fulereno (C_{60}) em 1985 introduziu estruturas esféricas ocas compostas inteiramente por átomos de carbono, abrindo caminho para a exploração de geometrias fechadas e altamente simétricas [3]. Em 1991, os nanotubos de carbono revelaram uma nova dimensão estrutural: cilindros unidimensionais formados pelo enrolamento de folhas de grafeno, que combinam resistência mecânica superior ao aço, condutividade metálica e notável leveza [4].

O marco definitivo, contudo, ocorreu em 2004, com o isolamento experimental do grafeno por Andre Geim e Konstantin Novoselov, evento que inaugurou a era dos materiais bidimensionais (2D). O grafeno, uma monocamada atômica de carbono com hibridização sp^2 organizada em uma rede hexagonal, rapidamente se destacou como um dos materiais mais notáveis já caracterizados [5]. A descoberta do grafeno não apenas expandiu o vocabulário estrutural do carbono, mas também redefiniu os limites conceituais da ciência dos materiais. Sua estrutura simples e eficiente impulsionou uma nova fase de exploração teórica e experimental voltada ao desenvolvimento de alótropos bidimensionais com geometrias alternativas [6], propriedades ajustáveis e aplicações específicas. Desde então, a comunidade científica intensificou a busca por novas arquiteturas de carbono, prevendo por meio de cálculos ab initio uma variedade de redes compostas por anéis não convencionais, como quadrados, pentágonos, octógones, decágones e dodecágones [7, 8]. Essas unidades estruturais favorecem o surgimento de materiais com porosidade controlada, anisotropia funcional e bandas eletrônicas moduláveis. A combinação dessas características tem motivado propostas voltadas

a tecnologias emergentes, como sensores atômicos, membranas seletivas, eletrônica flexível e sistemas avançados de armazenamento e conversão de energia, consolidando um novo paradigma no design racional de materiais 2D à base de carbono [9, 10].

Nos últimos anos, diversas dessas propostas teóricas ganharam uma impressionante validação experimental, consolidando o design computacional como uma ferramenta preditiva essencial. Estruturas notáveis, antes apenas teóricas, foram sintetizadas com sucesso, incluindo redes porosas como o γ -grafino [11] e topologias não-benzenoides compostas por anéis de 4, 6 e 8 membros, como a rede de bifeníleno [8], além de malhas periódicas formadas por fulerenos [12].

A síntese bem-sucedida desses materiais demonstra que os alótropos bidimensionais de carbono não são apenas entidades teóricas, mas candidatos reais para aplicações avançadas. A diversidade topológica validada experimentalmente abre um leque de possibilidades para o design de materiais com propriedades ajustáveis. Contudo, para muitos desses novos alótropos, a investigação inicial tende a focar em suas promissoras propriedades eletrônicas e ópticas, enquanto a caracterização mecânica, que é um fator indispensável para a viabilização de qualquer aplicação prática em eletrônica flexível ou compósitos estruturais, frequentemente se apresenta como uma etapa subsequente e desafiadora. A literatura especializada corrobora que a compreensão do comportamento mecânico de materiais 2D para além do grafeno é um campo de intensa investigação e com questões em aberto, crucial para o avanço tecnológico [13].

Essa lacuna no entendimento das propriedades mecânicas decorre, em grande parte, do conhecido dilema entre precisão e custo computacional inherente às ferramentas de simulação atomística. Por um lado, cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), embora ofereçam alta precisão para o estado fundamental, possuem um custo computacional que escala desfavoravelmente com o tamanho do sistema, tornando-os inviáveis para simulações em larga escala espacial e temporal, necessárias para investigar fenômenos como deformação plástica e fratura [14, 15]. Por outro lado, simulações de dinâmica molecular (MD) clássica, que operam na escala necessária, dependem de potenciais interatônicos empíricos (campos de força) cuja acurácia e, principalmente, transferibilidade são frequentemente questionáveis [16]. Esses potenciais são parametrizados para ambientes atômicos específicos e podem falhar em descrever com precisão redes com topologias e conectividades não convencionais, como as exploradas neste trabalho. Esta lacuna metodológica entre a precisão do DFT e a eficiência da MD clássica constitui a principal motivação para o desenvolvimento de métodos de simulação mais robustos e precisos, uma jornada que é o cerne da investigação conduzida nesta tese [17, 18].

Entre os métodos mais utilizados para simulações mecânicas de materiais à base de carbono, destacam-se os potenciais empíricos de Tersoff, ReaxFF e AIREBO. O AIREBO, em particular, tornou-se amplamente adotado devido à sua capacidade de modelar a forma-

ção e ruptura de ligações covalentes, sendo especialmente eficaz para sistemas baseados em carbono com hibridização sp^2 . Sua aplicação em alótropos bidimensionais tem proporcionado resultados consistentes na caracterização de propriedades mecânicas como módulo de Young, anisotropia elástica e padrões de fratura, mesmo em estruturas com certo grau de porosidade ou complexidade geométrica. No entanto, assim como os demais potenciais empíricos, o AIREBO foi originalmente parametrizado para um subconjunto específico de estruturas e condições, o que limita sua transferibilidade para redes atômicas altamente exóticas, com conectividades incomuns, múltiplas hibridizações ou comportamentos fora do regime elástico linear. Nessas situações, o uso de potenciais empíricos pode levar a previsões imprecisas, como subestimação da resistência mecânica, fraturas prematuras ou rearranjos estruturais não realistas durante grandes deformações.

Para superar essa lacuna metodológica, emergem os potenciais interatômicos baseados em aprendizado de máquina (MLIPs), uma nova classe de potenciais que combina a precisão quântica da DFT com a eficiência computacional da MD clássica [18]. Ao serem treinados em extensos conjuntos de dados de primeiros princípios, esses modelos aprendem a descrever as complexas interações de muitos corpos que governam o comportamento do material [17]. Essa abordagem permite a simulação de fenômenos como deformação plástica e fratura em escalas de tempo e tamanho inacessíveis ao DFT, com uma acurácia que se aproxima dos resultados de referência. Entre os modelos de MLIPs mais proeminentes, destaca-se o Moment Tensor Potential (MTP) [19], utilizado neste trabalho, cuja formulação permite descrever com alta precisão energias, forças e tensões em uma ampla gama de ambientes atômicos [20, 21].

Neste contexto, esta tese propõe uma investigação sistemática das propriedades mecânicas de alótropos de carbono 2D, adotando uma estratégia que espelha essa evolução metodológica. O trabalho progride da aplicação e validação de potenciais reativos clássicos, como o AIREBO, para a caracterização de estruturas como o PAI-Graphene [22] e o Nanoporous Graphene [23], até o desenvolvimento e implementação de um MLIP de alta fidelidade para o PolyRingene [24]. Esta última etapa é crucial, pois a complexidade topológica do PolyRingene expõe os limites dos métodos tradicionais e serve como um estudo de caso rigoroso para demonstrar a superioridade e a necessidade da abordagem de aprendizado de máquina. Ao integrar diferentes níveis de fidelidade teórica e analisar materiais com complexidades estruturais crescentes, esta pesquisa contribui para o entendimento fundamental das relações entre topologia atômica e resposta mecânica, ao mesmo tempo em que valida um fluxo de trabalho computacional robusto para o design racional de novos materiais 2D com propriedades ajustáveis.

1.2 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

O objetivo central desta tese é investigar, por meio de simulações atomísticas multiescala, as propriedades mecânicas e a estabilidade de diferentes alótropos bidimensionais de carbono, com foco em estruturas de topologia complexa e não convencionais. A motivação principal decorre da necessidade de compreender como características topológicas específicas como a presença de anéis não hexagonais e a porosidade influenciam o comportamento elástico e os mecanismos de fratura desses materiais. Este conhecimento é fundamental para viabilizar sua aplicação em tecnologias emergentes, como eletrônica flexível [25], compósitos de alta performance [26] e dispositivos nanoeletromecânicos [27].

A investigação aborda também um desafio metodológico central na ciência de materiais computacional: a escolha do método de simulação adequado para descrever com precisão as interações atômicas em redes de carbono exóticas. Para tanto, a estratégia desta tese foi organizada em três estudos de caso que representam uma progressão na complexidade tanto do material estudado quanto da abordagem computacional empregada. Cada estudo corresponde a um artigo científico publicado, que forma a base de cada capítulo dos resultados.

O primeiro estudo (Capítulo 3) aborda o PAI-Graphene (PAI-G) [22], um alótropo proposto na literatura e caracterizado por sua conectividade baseada em anéis de 5, 6 e 7 membros. A análise de suas propriedades mecânicas e térmicas foi conduzida por meio de simulações de dinâmica molecular clássica utilizando o potencial reativo AIREBO-M, permitindo explorar a resposta de uma estrutura já conhecida e estabelecer uma base metodológica para a tese.

O segundo estudo (Capítulo 4) concentra-se na proposição e caracterização de uma nova família de redes porosas, o Nanoporous Graphene (NPG) [23], derivada de nanofitas de grafeno do tipo armchair interligadas por pontes de carbono. Utilizando também o potencial AIREBO, foram avaliados o impacto da porosidade e da largura das nanofitas na rigidez, na anisotropia e nos modos de fratura, consolidando um protocolo para o design e avaliação mecânica de novas redes 2D.

O terceiro e culminante estudo (Capítulo 5) [24] introduz o PolyRingene, uma nova e complexa estrutura de carbono 2D contendo anéis de 3, 4, 5, 6, 8 e 10 membros, proposta neste trabalho. Dada sua complexidade topológica, que desafia os potenciais empíricos tradicionais, uma abordagem baseada em aprendizado de máquina foi desenvolvida. Um modelo do tipo Moment Tensor Potential (MTP) foi treinado com dados de DFT, permitindo simulações de alta fidelidade. Essa etapa não só caracteriza um novo material, mas também valida a superioridade dos MLIPs, comparando seus resultados com os do DFT e de potenciais clássicos, o que representa o avanço metodológico central desta tese.

A tese está estruturada da seguinte forma: o Capítulo 2 fornece os fundamentos teóricos.

A seguir, os Capítulos 3, 4 e 5 apresentam os resultados detalhados de cada um dos estudos mencionados. Finalmente, o Capítulo 6 apresenta as conclusões gerais, sintetizando as contribuições para o entendimento da relação entre topologia e resposta mecânica em alótropos de carbono 2D e destacando o avanço metodológico representado pelo uso de MLIPs.

2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 ALÓTROPOS DE CARBONO: HISTÓRICO E DIVERSIDADE ESTRUTURAL

A trajetória dos alótropos de carbono acompanha de perto a evolução da ciência dos materiais, marcada por descobertas que, ao longo dos séculos, ampliaram de forma expressiva o entendimento sobre estrutura atômica, ligação química e propriedades emergentes [5, 28]. Durante muito tempo, acreditou-se que apenas duas formas cristalinas do carbono existiam: o diamante e o grafite. Esses dois materiais, embora constituídos pelo mesmo elemento, ocupam posições opostas no espectro de propriedades: o diamante, formado por ligações sp^3 em uma rede tridimensional tetraédrica, destaca-se pela dureza extrema (10 na escala de Mohs), pelo elevado módulo de Young (≈ 1200 GPa) e por seu caráter eletricamente isolante. O grafite, por outro lado, organiza-se em planos bidimensionais de átomos em hibridização sp^2 , unidos entre si apenas por interações de van der Waals [2]. Essa arquitetura resulta em propriedades contrastantes, como alta condutividade elétrica e térmica nos planos, combinadas à maciez e lubrificidade, o que explica seu uso difundido em eletrodos e como lubrificante sólido.

O cenário das formas alotrópicas do carbono começou a mudar radicalmente em 1985, com a descoberta do fulereno C_{60} [3], trabalho laureado com o Prêmio Nobel de Química em 1996. Essa molécula esférica, composta por 12 pentágonos e 20 hexágonos, revelou um conjunto de propriedades inéditas, incluindo supercondutividade quando dopada com metais alcalinos e comportamento optoeletrônico ajustável [29]. O C_{60} inaugurou a família dos fulerenos e consolidou a noção de que o carbono poderia se organizar em geometrias não convencionais, desafiando a visão restrita de suas formas cristalinas conhecidas [30].

Poucos anos depois, em 1991, Sumio Iijima relatou a descoberta de estruturas tubulares compostas por múltiplas camadas concêntricas de grafeno, hoje conhecidas como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs). Obtidos como subprodutos da descarga elétrica entre eletrodos de grafite, esses sistemas exibiam alta cristalinidade e diâmetros externos na faixa de 5 a 30 nm [4]. Posteriormente, em 1993, Iijima e Ichihashi descreveram a síntese de nanotubos de parede simples (SWCNTs), com diâmetros próximos de 1 nm, produzidos por decomposição de hidrocarbonetos catalisada por partículas metálicas em ambiente de arco elétrico [31].

Desde então, os nanotubos de carbono têm sido objeto de intensa investigação, em virtude de suas propriedades físico-químicas singulares. Do ponto de vista mecânico, apresen-

tam módulo de Young típico entre 0,9 e 1,0 TPa e tensões de ruptura superiores a 60 GPa, segundo medições de tração direta [26]. No campo eletrônico, destacam-se pela forte dependência da condução em relação à quiralidade, definida pelos índices de enrolamento (n,m). Essa característica permite que nanotubos de diâmetro semelhante exibam comportamento tanto metálico quanto semicondutor, o que amplia significativamente suas possibilidades de aplicação [32].

O divisor de águas definitivo na história dos nanomateriais ocorreu em 2004, quando Andre Geim e Konstantin Novoselov isolaram experimentalmente o grafeno. Esse marco, que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física em 2010, inaugurou a era dos materiais bidimensionais e estabeleceu um novo paradigma para a ciência dos materiais. O grafeno consiste em uma única camada de átomos de carbono dispostos em rede hexagonal planar, com hibridização sp^2 , cujas propriedades ultrapassam os limites de praticamente todos os materiais conhecidos [5].

Medições experimentais confirmaram sua excepcional rigidez mecânica, com módulo de Young próximo de 1 TPa, e resistência à tração em torno de 130 GPa [33]. No campo térmico, apresenta condutividade superior a $5000\text{ }Wm^{-1}K^{-1}$, uma das mais altas já registradas [34]. Do ponto de vista eletrônico, destaca-se pela mobilidade ultrarrápida de portadores de carga (acima de $200.000\text{ }cm^2V^{-1}s^{-1}$ em amostras suspensas), atribuída à presença de quase-partículas do tipo Dirac e à ausência de gap de energia [35]. A essas propriedades soma-se a transparência óptica superior a 97% no espectro visível, o que abre caminho para aplicações em eletrônica transparente [36].

A descoberta do grafeno impulsionou esforços teóricos e experimentais em busca de novos alótropos com propriedades ajustáveis. A exploração de diferentes hibridizações do carbono (sp , sp^2 , sp^3 ou combinações) e variações na topologia da rede abriu espaço para a síntese e previsão de estruturas que rompem com a simetria hexagonal tradicional. Essas arquiteturas passaram a incluir anéis de quatro, cinco, sete, oito, dez ou até doze átomos, resultando em materiais com porosidade controlada, anisotropia funcional, estabilidade termodinâmica variável e propriedades eletrônicas moduláveis.

Entre os exemplos mais marcantes após o grafeno está o graphdiyne, sintetizado experimentalmente por Li et al. em 2010. Esse material bidimensional combina hibridizações sp e sp^2 , formando redes estendidas de cadeias acopladas a anéis hexagonais [7]. Os autores demonstraram a obtenção de filmes contínuos de graphdiyne com áreas superiores a 3 cm^2 , via reação de acoplamento cruzado de hexaetilnilbenzeno em substratos de cobre. Os filmes resultantes apresentaram condutividade semicondutora, da ordem de $2.5 \times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, evidenciando o potencial desse material para eletrônica molecular.

Em 2021, Fan et al. relataram a síntese da rede de bifenileno, uma estrutura planar composta por anéis de 4, 6 e 8 membros organizados em padrão periódico não-benzenoide. Pro-

duzida por polimerização superficial de precursores halogenados em substratos metálicos, essa rede exibiu condutividade metálica intrínseca, elevada estabilidade térmica e ausência de instabilidades dinâmicas, consolidando-se como marco na síntese de novas fases de carbono [8].

No ano seguinte, Hou et al. (2022) reportaram a formação de uma rede bidimensional composta por fulerenos C_{60} interligados covalentemente, originando uma malha periódica com poros regulares de cerca de 1,2 nm. Essa arquitetura abre possibilidades para aplicações em filtragem seletiva, eletrônica orgânica e armazenamento de moléculas [12].

Complementando esse panorama, Toh et al. (2020) descreveram a síntese de grafeno amorfo bidimensional por bombardeamento iônico controlado em monocamadas de grafeno. O material resultante apresenta rede desordenada de anéis contendo entre 5 e 8 membros, sem periodicidade cristalina. Além de sua morfologia distinta, mostrou elevada estabilidade térmica (até 900 °C), caráter semicondutor e potencial uso em dispositivos optoeletrônicos baseados em materiais desordenados [37].

Essa sucessão de descobertas evidencia não apenas a diversidade estrutural possível para o carbono, mas também o papel essencial desempenhado pela teoria e pelas simulações computacionais. A interação entre previsões teóricas e síntese experimental tem sido determinante na identificação de novas fases, no desenvolvimento de rotas sintéticas e na antecipação de propriedades funcionais.

O caso do grafeno ilustra exemplarmente essa sinergia: já em 1947, Wallace previu que uma monocamada de carbono em rede hexagonal deveria exibir dispersão eletrônica linear nos pontos de alta simetria da zona de Brillouin [38]. Décadas depois, Semenoff refinou essa visão ao introduzir o conceito de quase-partículas do tipo Dirac emergentes de uma estrutura de bandas em forma de cone [39]. Tais previsões, inicialmente vistas como modelos abstratos, foram validadas de forma surpreendente em 2004, com a síntese experimental do grafeno por esfoliação mecânica [5].

O impacto das previsões teóricas vai além dos alótropos de carbono. Materiais como o siliceno [40], o fosforeno [41], o germaneno [40] e diferentes fases topológicas foram primeiramente descritos em cálculos de primeiros princípios, que apontaram sua estabilidade, a possibilidade de gaps de energia ajustáveis ou a presença de estados eletrônicos protegidos topologicamente. Esses estudos serviram de guia para experimentos de síntese via epitaxia molecular [42], esfoliação mecânica [43] ou montagem controlada em superfícies metálicas [44]. Em muitos casos, a experimentação apenas confirmou resultados já robustamente estabelecidos em simulações, evidenciando a força da teoria como ferramenta preditiva na ciência dos materiais.

O panorama histórico apresentado evidencia como a teoria e as simulações computacionais têm desempenhado papel central não apenas na concepção de novos alótropos de

carbono, mas também na previsão e direcionamento de diversas nanoestruturas emergentes, como o siliceno, o fosforeno e o germaneno. Em muitos desses casos, a validação experimental apenas confirmou resultados já estabelecidos teoricamente, consolidando a importância da modelagem como guia para o avanço da ciência dos materiais. Essa perspectiva fornece o contexto necessário para os próximos capítulos, nos quais serão discutidos os fundamentos que sustentam a análise desenvolvida nesta tese.

Na sequência, serão apresentados os principais fundamentos computacionais empregados neste trabalho. A ênfase recai sobre métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT)[45], na dinâmica molecular clássica (MD) [14, 46] e em potenciais interatômicos modernos construídos com técnicas de aprendizado de máquina[17, 47]. Esses elementos constituem o arcabouço conceitual e numérico que possibilita a caracterização detalhada das propriedades mecânicas e estruturais dos sistemas estudados ao longo da tese.

2.2 FUNDAMENTOS COMPUTACIONAIS: DFT

2.2.1 Introdução à Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

O estudo das propriedades eletrônicas da matéria em nível atômico e molecular enfrenta, em sua formulação mais fundamental, o chamado problema de muitos corpos. Nesse contexto, a descrição exata de um sistema de N elétrons requer a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo para a função de onda completa $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Contudo, a dimensionalidade desse objeto cresce exponencialmente com N , tornando o problema intratável mesmo para sistemas relativamente pequenos [15].

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) surgiu como uma alternativa poderosa ao formalismo baseado na função de onda, ao se apoiar na ideia de que a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ contém toda a informação necessária para descrever o estado fundamental de um sistema quântico de muitos elétrons. Essa mudança de paradigma, inicialmente esboçada em aproximações semiclassicas como a de Thomas–Fermi [48, 49], foi formalizada de maneira rigorosa pelos trabalhos de Hohenberg e Kohn em 1964, que estabeleceram os fundamentos teóricos da DFT moderna [50].

O resultado central do trabalho de Hohenberg e Kohn está sintetizado em dois teoremas fundamentais. O primeiro demonstra a relação unívoca entre a densidade eletrônica e o potencial externo que governa o sistema, enquanto o segundo introduz um princípio variacional que permite determinar a densidade do estado fundamental a partir da minimização de um funcional de energia. Esses dois enunciados podem ser resumidos da seguinte forma:

Teorema 2.1 Teorema Hohenberg-Kohn, 1964

A densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$, determina de maneira unívoca o potencial externo $v(\mathbf{r})$ (salvo por uma constante aditiva). Como consequência, todas as demais propriedades do sistema podem ser, em princípio, derivadas a partir dessa densidade.

Do ponto de vista prático, os teoremas de Hohenberg–Kohn estabelecem que todas as propriedades observáveis do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons são, em princípio, determinadas unicamente pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, isto é, podem ser formuladas como funcionais dessa grandeza. Isso inclui não apenas a energia total, mas também quantidades derivadas, como a estrutura eletrônica (bandas e densidade de estados), propriedades magnéticas e respostas a campos externos. Em termos conceituais, essa formulação representa uma mudança de paradigma em relação ao formalismo da função de onda, reduzindo drasticamente a complexidade do problema: em vez de lidar com uma função de $3N$ variáveis, trabalha-se com uma função de apenas três coordenadas espaciais. Tal simplificação é a base que torna a DFT viável e amplamente aplicável, ainda que a exatidão prática dependa da forma adotada para o funcional de troca e correlação.

Demonstração:

Considere Ψ como o estado fundamental de um sistema quântico descrito pelo Hamiltoniano \hat{H} , associado a um potencial externo $V(\mathbf{r})$. Agora, suponha um segundo sistema, cujo Hamiltoniano \hat{H}' possui como solução fundamental o estado Ψ' , definido em presença de um potencial externo $V'(\mathbf{r})$. Se, por hipótese, ambos os sistemas apresentarem a mesma densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$, então segue que:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 \quad e \quad \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0, \quad (2.1)$$

segundo o teorema variacional, verifica-se que:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad e \quad E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \quad (2.2)$$

logo:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi' \rangle, \quad (2.3)$$

na qual:

$$\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi' \rangle = E' + \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] d(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

De outra maneira, temos que:

$$\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (2.5)$$

que nos fornece:

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = E - \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.6)$$

Com as equações 2.3 e 2.4, podemos ter:

$$E < E' + \int [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.7)$$

e das equações 2.5 e 2.6

$$E' < E - \int [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.8)$$

Assim, podemos somar as equação 2.7 e 2.8

$$(E + E') < (E' + E), \quad (2.9)$$

o que conduz a uma contradição, uma vez que a mesma densidade eletrônica não pode estar associada a dois potenciais externos distintos. ■

Teorema 2.2 Segundo Teorema Hohenberg-Kohn, 1964

Para uma densidade eletrônica exata $\rho(\mathbf{r})$, a energia do estado fundamental assume seu valor mínimo nessa mesma densidade, ou seja,

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (2.10)$$

Demonstração:

Considera-se que $\rho(\mathbf{r})$ corresponde à densidade eletrônica associada a um determinado estado Ψ . No entanto, essa densidade não precisa, a princípio, estar vinculada ao Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}$. O estado fundamental real do sistema é descrito pela densidade $\rho_0(\mathbf{r})$, que minimiza a energia do funcional correspondente

Com isso, dada a equação 2.10, podemos escrever a energia em função da densidade como:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.11)$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (2.12)$$

O termo $F[\rho]$ na equação 2.10 que é sabido como sendo um *funcional universal*, onde se aplica a todos os sistemas Coulombianos. O termo \hat{U} nos representa um potencial interno atrelado à interação elétron-elétron, com \hat{V}_{ext} relacionado a contribuição do potencial externo.

Analogamente à equação 2.12, temos:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.13)$$

com Ψ_0 sendo função de onda do estado fundamental. Sabendo que ρ_0 é determinante para Ψ_0 assim como é ρ para Ψ , podemos propor que ρ_0 e ρ são provenientes de um mesmo potencial externo. Portanto, podemos usar o teorema variacional, assim teremos:

$$E[\Psi_0] < E[\Psi], \quad (2.14)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.15)$$

$$F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (2.16)$$

Logo, concluímos que:

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.17)$$

■

Apesar de sua elegância conceitual, os teoremas de Hohenberg–Kohn não fornecem uma forma explícita para o funcional de energia $E[\rho]$. Em particular, não há uma expressão exata que relate a energia cinética dos elétrons interagentes ou a energia de correlação puramente em termos da densidade eletrônica. Essa limitação torna a aplicação prática direta dos teoremas inviável, exigindo aproximações bem fundamentadas.

Em 1965, Kohn e Sham propuseram uma solução engenhosa para contornar as limitações práticas dos teoremas de Hohenberg–Kohn, introduzindo um sistema auxiliar de elétrons não interagentes que reproduz exatamente a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real [45]. Nesse formalismo, o problema de muitos corpos é mapeado para um conjunto de equações de partícula única, em que cada elétron fictício ocupa um orbital de Kohn–Sham. A complexidade das interações eletrônicas, que inviabiliza a solução direta da equação de Schrödinger, é concentrada em um único termo: o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$, responsável por capturar os efeitos quânticos além da repulsão Coulombiana clássica.

De início, podemos modificar a equação 2.13 da seguinte forma:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.18)$$

esse rearranjo permite decompor o funcional universal $F[\rho]$ em duas partes distintas: uma contribuição clássica, associada à repulsão eletrostática direta entre os elétrons, e um termo residual que engloba os efeitos quânticos mais complexos. A primeira parte corresponde ao chamado potencial de Hartree, que descreve a interação Coulombiana média gerada pela própria distribuição de carga eletrônica. A segunda parte, que permanece no funcional, concentra os efeitos não triviais relacionados à energia cinética quântica e às correlações eletrônicas. Dessa forma, a equação pode ser reescrita como:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (2.19)$$

na qual $G[\rho]$ representa um funcional universal, isto é, independente do potencial externo, que concentra tanto os efeitos de correlação eletrônica quanto a parcela não clássica da energia cinética. Esse funcional pode ser expresso como:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.20)$$

sendo $T_s[\rho]$ a energia cinética de um sistema fictício de elétrons não interagentes que reproduz exatamente a densidade $\rho(\mathbf{r})$, enquanto $E_{xc}[\rho]$ reúne as contribuições de troca e correlação de um sistema real de elétrons interagentes com a mesma densidade. Esse termo $E_{xc}[\rho]$ também incorpora as correções de energia cinética que diferenciam o sistema real (interagente) do sistema auxiliar não interagente, de modo que todas as contribuições não clássicas e não incluídas explicitamente são absorvidas nesse funcional.

Ao substituir a decomposição do funcional universal apresentada nas equações 2.19 e 2.20 dentro da equação 2.18, chegamos a uma formulação expandida para a energia total, dada por:

$$E[\rho] = \int \rho V_{ext}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.21)$$

Segundo o teorema variacional, a busca pela densidade eletrônica que minimiza o funcional $E[\rho]$ deve respeitar a conservação do número de partículas. Isso significa que a integral da densidade deve ser igual ao número total de elétrons N , resultando na seguinte condição:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.22)$$

A aplicação do princípio variacional à energia total, sob a restrição de conservação do número de elétrons, conduz às equações de Kohn–Sham, cuja solução fornece a densidade eletrônica do estado fundamental. Nesse formalismo, o termo T_s é tratado como um funcional dos orbitais de partícula única, enquanto $E_{xc}[\rho]$ permanece um funcional explícito da densidade. Assim, os orbitais de Kohn–Sham são determinados pela minimização do funcional de energia total, assegurando simultaneamente que todos obedecem à condição de normalização dada pela equação 2.22.

Para lidar com a minimização do funcional de energia total na presença da restrição de conservação do número de elétrons, recorre-se ao método dos multiplicadores de Lagrange. Essa técnica consiste em incorporar o vínculo diretamente ao funcional, introduzindo um parâmetro indeterminado μ , denominado multiplicador de Lagrange. No contexto da DFT, esse procedimento garante que a condição de normalização dos orbitais de Kohn–Sham seja satisfeita durante a minimização. Assim, constrói-se um funcional estendido, formado pela energia total acrescida do termo de restrição, cuja condição de mínimo é obtida impondo que sua variação seja nula, isto é:

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - N \right] \right) = 0, \quad (2.23)$$

obtemos

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3\mathbf{r} = 0, \quad (2.24)$$

aqui o termo $V_{xc}[\rho]$ é o potencial de troca e correlação, que pode ser dado da seguinte maneira:

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (2.25)$$

Observando que o termo $T_s[\rho]$, presente na equação 2.20, não é um funcional explícito da densidade ρ , podemos, no entanto, reescrevê-lo em termos dos orbitais de uma partícula, $\Psi_j(\mathbf{r})$, que descrevem um sistema fictício de partículas não interagentes com densidade ρ . Assim, podemos escrever:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.26)$$

e escrevendo $T_s[\rho]$ como:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.27)$$

tendo a solução da equação 2.24 satisfazendo 2.22 e 2.26 pode ser obtida resolvendo a equa-

ção de Schrödinger de uma partícula:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

onde $V_{ef}^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham que é dado por:

$$V_{ef}^{KS}[\rho] = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (2.29)$$

A solução da Equação (que representa o Hamiltoniano de KS) é obtida por meio de um cálculo autoconsistente (SCF), em procedimento análogo ao método de Hartree-Fock [45].

Embora o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ não seja conhecido em forma exata, o formalismo de Kohn–Sham concentra toda essa incerteza em um único termo, permitindo que as demais contribuições do problema de muitos corpos sejam tratadas de forma rigorosa. Esse funcional reúne, ao mesmo tempo, os efeitos da correlação eletrônica dinâmica e da estatística de Fermi, associada ao princípio de exclusão de Pauli, que não estão explicitamente representados nos demais termos da energia. A aplicação prática da DFT, portanto, depende crucialmente da construção de aproximações adequadas para $E_{xc}[\rho]$, capazes de equilibrar precisão e custo computacional.

Ao longo das últimas décadas, diferentes famílias de funcionais foram propostas com esse objetivo. A mais simples é a Aproximação da Densidade Local (LDA), que assume que a energia de troca e correlação em cada ponto do espaço depende apenas da densidade eletrônica local, tomando como referência o gás eletrônico [51]. Para superar as limitações desse modelo em sistemas com variações espaciais mais complexas, surgiram os funcionais de Gradiente Generalizado (GGA) [52], que incorporam também o gradiente da densidade. Em um estágio posterior, os funcionais híbridos passaram a incluir uma fração da troca exata da Teoria de Hartree–Fock [53, 54], o que permitiu melhorar a descrição de propriedades eletrônicas em moléculas e sólidos. Além disso, em sistemas nos quais as forças de dispersão desempenham papel importante, como superfícies, interfaces e materiais de baixa dimensionalidade, torna-se necessário considerar explicitamente correções para interações de van der Waals.

2.2.2 Aproximação de Densidade Local (LDA)

A Aproximação de Densidade Local (LDA) constitui a forma mais fundamental para o funcional de troca e correlação ($E_{xc}[\rho]$) na Teoria do Funcional da Densidade. Seu princípio fundamental reside na suposição de que a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ varia lentamente no espaço. Sob esta condição, o sistema pode ser tratado localmente como um gás de elétrons homogêneo, para o qual a energia de troca e correlação por partícula, $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho)$, é conhecida.

Nesta abordagem, proposta originalmente por Kohn e Sham [45], a energia total de troca e correlação para um sistema real com densidade não homogênea é obtida integrando-se a contribuição local $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}$ sobre todo o espaço, ponderada pela densidade eletrônica local em cada ponto:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}), \epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})), d\mathbf{r}. \quad (2.30)$$

O potencial de troca e correlação correspondente, $V_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})$, é obtido pela derivada funcional de $E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}$ em relação à densidade, resultando em:

$$V_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}}{\partial \rho}. \quad (2.31)$$

Este potencial efetivo, que entra nas equações de Kohn-Sham, incorpora não apenas a energia média por elétron no gás homogêneo, mas também uma correção devida à dependência dessa energia com a densidade.

A energia $\epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}$ é convencionalmente separada em suas contribuições de troca (ϵ_x^{hom}) e correlação (ϵ_c^{hom}):

$$\epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(\rho) = \epsilon_x^{\text{hom}}(\rho) + \epsilon_c^{\text{hom}}(\rho). \quad (2.32)$$

A parcela de troca, que representa os efeitos quânticos de trocas decorrentes do princípio de exclusão de Pauli, admite uma solução analítica exata para o gás de elétrons homogêneo, derivada por Bloch e Dirac:

$$\epsilon_x^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}. \quad (2.33)$$

Em contraste, o termo de correlação $\epsilon_c^{\text{hom}}(\rho)$, que descreve as interações eletrônicas correlacionadas além da aproximação de campo médio, não possui uma solução analítica fechada. Seu valor preciso para uma densidade ρ foi determinado numericamente através de métodos de Monte Carlo quântico (QMC) altamente acurados, realizados por Ceperley e Alder para diversas densidades do gás eletrônico [55]. Os resultados do QMC servem como referência para parametrizações analíticas amplamente utilizadas, como as de Perdew-Zunger (PZ81) [51] e Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [56], que fornecem uma forma funcional para $\epsilon_c^{\text{hom}}(\rho)$ que reproduz fielmente os dados numéricos.

Apesar de sua simplicidade conceitual, a LDA surpreendeu a comunidade científica pelo seu desempenho em prever propriedades estruturais e energias de ligação em uma ampla variedade de sólidos. Entretanto, suas limitações são bem conhecidas: tendência a superestimar

as energias de coesão, subestimar os volumes das células unitárias e apresentar deficiências na descrição de sistemas em que a densidade eletrônica varia de forma acentuada no espaço, como moléculas, superfícies e materiais ligados por interações de van der Waals. Essas limitações impulsionaram o desenvolvimento de aproximações mais avançadas, capazes de incorporar de maneira mais realista os efeitos da não-localidade da densidade eletrônica.

2.2.3 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) emerge como uma evolução crítica em relação à Aproximação de Densidade Local (LDA), concebida para remediar suas deficiências sistemáticas na descrição de sistemas com densidade eletrônica rapidamente variável. Enquanto a LDA pressupõe um gás de elétrons homogêneo localmente, negligenciando assim a não-homogeneidade da densidade, a abordagem GGA introduz explicitamente uma dependência no gradiente da densidade, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, para capturar os efeitos de não-homogeneidade de curto alcance. Esta correção é fundamental para uma descrição mais fidedigna de moléculas, interfaces, superfícies e materiais de baixa dimensionalidade, onde as variações de densidade são pronunciadas e desempenham um papel decisivo nas propriedades eletrônicas.

Formalmente, o funcional de troca e correlação GGA é construído como uma generalização do funcional LDA, assumindo a forma de uma integral envolvendo uma densidade de energia de troca-correlação aprimorada:

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}. \quad (2.34)$$

Alternativamente, e de forma equivalente, pode-se expressar o funcional como:

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho] = \int f_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.35)$$

onde a função f_{xc} é construída para satisfazer condições conhecidas — ou condições de vínculo — do funcional exato de troca-correlação. A dependência em $|\nabla\rho|$ introduz correções que capturam a não homogeneidade do sistema real, contrastando com a suposição de um gás de elétrons homogêneo usada como referência.

O potencial efetivo de troca-correlação, $V_{\text{xc}}^{\text{GGA}}(\mathbf{r})$, obtido via derivada funcional de $E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}$, adquire uma forma mais complexa que seu análogo LDA, refletindo a dependência adicional no gradiente:

$$V_{\text{xc}}^{\text{GGA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial f_{\text{xc}}}{\partial \rho} - \nabla \left(\frac{\partial f_{\text{xc}}}{\partial \nabla \rho} \right). \quad (2.36)$$

Este termo adicional do tipo divergência surge diretamente do cálculo variacional quando o integrando f depende do gradiente de ρ , sendo crucial para a correta obtenção do potencial e, consequentemente, para a autocoerência das equações de Kohn-Sham.

Dentre a vasta gama de funcionais GGA propostos, o funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) destaca-se como um marco por seu caráter não empírico e sua construção guiada por condições de vínculo físicas [51, 52]. Ao contrário de funcionais parametrizados para reproduzir dados experimentais de conjuntos específicos de moléculas, a forma do PBE é derivada para satisfazer um conjunto de limites e identidades exatas conhecidas para o funcional universal, tais como: (i) o limite de Lieb-Oxford para a energia de troca [57]; (ii) a correta descrição do gás eletrônico homogêneo (recuperando a LDA quando $\nabla\rho \rightarrow 0$) [55, 51]; e (iii) a escalagem correta sob transformações de escala uniforme da densidade [58].

O funcional de troca do PBE é construído na forma de um fator de aprimoramento $F_x^{\text{PBE}}(s)$ que atua sobre a energia de troca de densidade local (LDA), onde s é o gradiente de densidade reduzido:

$$E_x^{\text{PBE}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}), \epsilon_x^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})), F_x^{\text{PBE}}(s(\mathbf{r})), d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

onde $s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}$ representa o gradiente de densidade reduzido e adimensional, e $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ corresponde ao vetor de onda de Fermi. O fator de aprimoramento da troca no PBE, $F_x^{\text{PBE}}(s)$, foi construído para crescer monotonicamente com s , de modo a incorporar correções semi-locais que intensificam a repulsão de troca em regiões de baixa densidade eletrônica e fortes variações espaciais, como nas vizinhanças externas aos núcleos atômicos e ao longo das ligações químicas:

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}. \quad (2.38)$$

Os parâmetros κ e μ no funcional PBE são determinados exclusivamente pela imposição de condições de vínculo físicas, preservando o caráter não empírico do funcional [59]. O parâmetro $\mu = \beta\pi^2/3$ é obtido diretamente do limite inferior de Lieb-Oxford para a energia de troca, onde $\beta \approx 0.066725$ é derivado de cálculos de Monte Quântico para o gás eletrônico homogêneo. Já o parâmetro $\kappa = 0.804$ é fixado para garantir a correta dissociação de sistemas fracamente ligados e, crucialmente, para satisfazer a condição de que a energia de troca seja exata para sistemas de um elétron, eliminando esta autointeração de troca nesse limite.

A componente de correlação do funcional PBE é construída sob uma filosofia análoga à de troca, estratificando a energia de correlação em uma contribuição de base LDA e um termo de correção não-local dependente do gradiente. Formalmente, expressa-se como:

$$E_c^{\text{PBE}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_c^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) + H^{\text{PBE}}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|)] d\mathbf{r}. \quad (2.39)$$

A função $H^{\text{PBE}}(\rho, t)$, na qual $t = |\nabla \rho|/(2k_s \rho)$ é uma medida do gradiente reduzido para correlação (com k_s sendo o vetor de onda de Thomas-Fermi), é projetada para satisfazer três condições fundamentais: (a) cancelar-se assintoticamente no limite de densidade homogênea ($\nabla \rho \rightarrow 0$), recuperando assim o resultado LDA; (b) reproduzir o comportamento correto no regime de gradiente elevado e baixa densidade; e (c) assegurar que a densidade de energia de correlação permaneça dentro de limites físicos rigorosos, em especial o limite de Lieb-Oxford. Embora sua forma analítica seja complexa, ela é derivada inteiramente a partir de princípios de invariância de escala e de resultados assintóticos conhecidos para o gás de elétrons homogêneo.

A ascensão dos funcionais da família Generalized Gradient Approximation (GGA), notadamente o funcional PBE, representou um avanço paradigmático na precisão da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [52]. Esses funcionais introduziram avanços sistemáticos e quantificáveis em relação à Approximação de Densidade Local (LDA), tornando-se indispensáveis em estudos de Primeiros Princípios [60]. Sua superioridade manifesta-se em várias propriedades-chave.

Energias e Geometrias de Ligação: A correção da superligação sistemática da LDA constitui uma das contribuições mais significativas dos GGAs. Funcionais como o PBE preveem energias de ligação, distâncias interatômicas e parâmetros de rede com acurácia notavelmente superior, conforme extensivamente validado em critérios de referência *benchmarks* para moléculas e sólidos [61].

Barreiras de Reação e Energias de Adsorção: O desempenho aprimorado na descrição de estados de transição e de interação molécula-superfície é crucial para aplicações em catálise heterogênea. O PBE fornece estimativas para energias de ativação e adsorção consideravelmente mais confiáveis do que as obtidas com LDA [62, 63].

Propriedades Eletrostáticas: Momentos dipolares e outras propriedades derivadas da densidade eletrônica são calculados com fidelidade ampliada, refletindo uma descrição mais realista da distribuição de carga molecular [64].

Não obstante, é imperativo reconhecer as limitações intrínsecas inerentes ao formalismo GGA. A subestimação sistemática de band gaps em semicondutores e isolantes um fenômeno frequentemente atribuído à derivada descontínua do funcional de troca correlação — permanece uma deficiência notória e estrutural [59]. De modo crítico, interações de dispersão (Van der Waals), de natureza não-local, não são capturadas pela construção semi-local dos GGAs padrão [65]. Esta omissão limita severamente a aplicabilidade da DFT pura em sistemas supramoleculares, nanoestruturas e processos de adsorção física. Analogamente, proprieda-

des governadas por correlação eletrônica forte, como em compostos contendo elementos de terras raras ou metais de transição, frequentemente exigem formalismos que transcendem a aproximação GGA [66].

Apesar dessas restrições, o equilíbrio ímpar entre robustez, custo computacional moderado e precisão geral consolidou o funcional PBE como o padrão da comunidade científica [52, 60]. Sua ubiquidade em estudos que demandam confiabilidade e eficiência o posiciona como o ponto de partida essencial para métodos mais sofisticados, incluindo funcionais híbridos e meta-GGAs. A necessidade premente de descrever interações de Van der Waals, portanto, motiva o desenvolvimento e a integração de esquemas de correção pós-DFT especializados, tópico que será explorado em profundidade na seção subsequente.

2.2.4 Correção de Van der Waals para Funcionais Semilocais

Conforme discutido na Seção 2.2.3, uma das limitações mais significativas dos funcionais semilocais, como aqueles baseados na Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA), é a sua incapacidade intrínseca de descrever de forma adequada as interações de dispersão de longo alcance do tipo van der Waals (vdW) [67, 68]. Essas forças, de natureza quântica e caráter não local, resultam de correlações entre flutuações instantâneas da densidade eletrônica em regiões espacialmente separadas de um sistema, dando origem à formação de multipolos transitórios que interagem atrativamente [69]. A relevância dessas interações é ampla e fundamental: elas governam a adsorção física de moléculas em superfícies, desempenham papel central na auto-organização de estruturas supramoleculares, estabilizam a coesão intercamada em materiais bidimensionais, como grafeno e dicalcogenetos de metais de transição, além de influenciar propriedades estruturais e dinâmicas de líquidos moleculares [70, 71].

A limitação dos funcionais do tipo GGA em descrever interações de dispersão decorre de sua própria natureza semilocal. O funcional de troca e correlação $E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho]$, apresentado na Eq. (2.34), depende apenas do valor da densidade eletrônica e de seu gradiente em um ponto \mathbf{r} , sem considerar explicitamente correlações não locais entre densidades eletrônicas em pontos espacialmente separados $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ [72]. Em alguns casos, a Aproximação da Densidade Local (LDA) pode fornecer descrições aparentemente razoáveis dessas interações devido a cancelamentos de erro fortuitos, mas sua aplicabilidade é limitada e carece de caráter sistemático [73]. Por sua vez, os funcionais GGA, ao reduzir parcialmente os erros inerentes à LDA, também eliminam tais cancelamentos ocasionais, o que leva, na prática, a uma subestimação significativa ou até mesmo à completa ausência de descrição das forças de dispersão [68].

Para superar essa limitação fundamental sem comprometer a eficiência computacional característica dos funcionais semilocais, foi desenvolvida uma classe de métodos amplamente utilizada conhecida como DFT+D (DFT com correção de dispersão). Nessa aborda-

gem, adiciona-se de forma a posteriori um termo de correção empírico à energia total obtida com o funcional padrão, de modo a capturar os efeitos de dispersão ausentes. Entre as diferentes versões disponíveis, este trabalho emprega a correção DFT-D3, proposta por Grimme e colaboradores [74, 75], a qual se destaca por sua robustez, elevada precisão e parametrização abrangente que cobre praticamente toda a tabela periódica.

A energia total corrigida é dada por:

$$E_{\text{DFT+D3}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}^{\text{D3}}, \quad (2.40)$$

onde E_{DFT} é a energia obtida pela solução das equações de Kohn-Sham com um funcional semilocal (e.g., PBE) e $E_{\text{disp}}^{\text{D3}}$ é o termo de dispersão aditivo, calculado como uma soma sobre pares atômicos:

$$E_{\text{disp}}^{\text{D3}} = - \sum_{i < j} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{ij}}{r_{ij}^n} f_{\text{damp},n}(r_{ij}), \quad (2.41)$$

onde $E_{\text{disp}}^{\text{D3}}$ é a energia obtida com o funcional semilocal (por exemplo, PBE), C_n^{ij} são coeficientes de dispersão efetivos para o par de átomos (i, j) , s_n são fatores de escala dependente do funcional base e $f_{\text{damp},n}$ é uma função de amortecimento crítica. Esta função garante que a correção de longo alcance se anule suavemente em distâncias curtas, onde os efeitos de dispersão são mascarados pela ligação covalente já descrita pelo funcional base E_{DFT} [76]. A forma geral do amortecimento é dada por:

$$f_{\text{damp},n}(r_{ij}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{r_{ij}}{s_{r,n} R_0^{ij}} \right)^{-\alpha_n}}, \quad (2.42)$$

onde R_0^{ij} é um parâmetro de distância específico para o par atômico, e $s_{r,n}$ e α_n são parâmetros de ajuste.

Um avanço fundamental do esquema D3 em relação a seus predecessores (por exemplo o D2 [65]) consiste na introdução da dependência de ambiente dos coeficientes de dispersão C_6^{ij} [74]. Diferentemente do D2, em que tais coeficientes são valores fixos atribuídos a cada elemento químico, no D3 eles passam a ser avaliados on-the-fly, a partir de propriedades atômicas de referência (como a carga nuclear Z e momentos radiais $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$) e, de maneira crucial, modulados pelo número de coordenação química local de cada átomo i e j . Esse procedimento confere ao método a capacidade de refletir mudanças estruturais, hibridizações distintas e diferentes ambientes químicos, resultando em uma correção mais física e acurada, em especial para superfícies e sistemas com elementos de química variável [75].

A correção DFT-D3 é uma ferramenta indispensável para a modelagem realista de materiais onde interações não-covalentes são decisivas. Sua precisão foi consolidada por extensos benchmarks, demonstrando excelente desempenho no cálculo de energias de ligação

em complexos de dispersão, energias de adsorção em superfícies e parâmetros de rede em cristais moleculares e laminares [74, 77].

Nesse contexto, a confiabilidade do método DFT-D3 serve como alicerce para investigações subsequentes mais sofisticadas. Para tal, três classes de análise computacional são realizadas de forma integrada: (i) Cálculos de fônon, para assegurar a estabilidade dinâmica harmônica das estruturas; (ii) Análise de estrutura eletrônica (bandas e PDOS), para caracterizar propriedades eletrônicas e de transporte; e (iii) Simulações de dinâmica molecular ab initio (AIMD), para verificar a estabilidade térmica e comportamentos anarmônicos em condições finitas de temperatura.

Assim sendo, as seções que se seguem detalham o formalismo e os procedimentos adotados nessas etapas, visando fornecer uma caracterização multidimensional e termodinamicamente consistente dos alótropos bidimensionais de carbono aqui investigados.

2.3 CÁLCULOS DE FÔNONS E ESTABILIDADE DINÂMICA

A caracterização da estabilidade dinâmica por meio de cálculos de fônon constitui uma etapa fundamental e não negociável na predição *ab initio* de novos materiais, particularmente para alótropos bidimensionais (2D) onde efeitos de baixa dimensionalidade podem induzir instabilidades reticulares não triviais [78]. Baseando-se na aproximação harmônica, este método permite identificar modos vibracionais imaginários (frequências $\omega^2 < 0$) que revelam curvatura negativa na superfície de energia potencial (PES) na geometria de equilíbrio, indicando que a estrutura corresponde a um ponto de sela e não a um mínimo verdadeiro [79].

Fisicamente, uma frequência imaginária pode ser compreendida através de uma analogia clássica com um sistema massa-mola: se a constante de força efetiva (k) para um determinado modo de vibração for negativa, a equação de movimento resulta em uma solução exponencialmente crescente em vez de oscilações harmônicas. Isto significa que qualquer pequeno deslocamento ao longo da direção desse modo instável será amplificado exponencialmente, conduzindo o sistema para longe da configuração inicial, o que está em completo acordo com a interpretação quântica de uma estrutura dinamicamente instável.

O formalismo inicia-se com a expansão do potencial de interação atômica $V(\mathbf{R}_I)$ em série de Taylor em torno das posições de equilíbrio \mathbf{R}_I^0 , truncada no termo harmônico (quadrático):

$$\Delta V = V - V_0 = \frac{1}{2} \sum_{I\alpha, J\beta} \Phi_{\alpha\beta}(I, J) u_{I\alpha} u_{J\beta}, \quad (2.43)$$

onde $u_{I\alpha} = R_{I\alpha} - R_{I\alpha}^0$ representa o deslocamento do átomo I na direção cartesiana α , e $\Phi_{\alpha\beta}(I, J) = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{J\beta}} \right|_0$ denota a matriz de constantes de força interatômica. Fisicamente, cada elemento desta matriz representa a "constante de mola generalizada" que relaciona a força na direção α do átomo I com um deslocamento na direção β do átomo J .

No método dos deslocamentos finitos, esta matriz é calculada numericamente mediante avaliação sistemática das forças atômicas ($\mathbf{F}_I = -\nabla_I V$). O procedimento envolve:

1. Realizar pequenos deslocamentos ($\sim 0,01\text{-}0,03 \text{ \AA}$) de cada átomo em cada direção cartesiana
2. Calcular as forças resultantes em todos os átomos para cada configuração perturbada
3. Aproximar numericamente as derivadas segundas através da relação:

$$\Phi_{\alpha\beta}(I, J) \approx -\frac{\Delta F_{I\alpha}}{\Delta u_{J\beta}}, \quad (2.44)$$

onde a aproximação por diferenças finitas é calculada através de deslocamentos atômicos sistemáticos. Esta matriz $\Phi_{\alpha\beta}(I, J)$, também conhecida como matriz hessiana, contém assim toda a informação sobre a rigidez da rede cristalina e os acoplamentos vibracionais entre todos os pares atômicos no espaço real.

Para sistemas cristalinos com periodicidade, é mais conveniente trabalhar no espaço recíproco, onde a simetria translacional da rede pode ser explorada para simplificar o problema. A transição para o espaço recíproco é realizada através da **matriz dinâmica $D(\mathbf{q})$** , definida como a transformada de Fourier da matriz de constantes de força:

$$D_{\alpha\beta}(IJ, \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \sum_{\mathbf{R}} \Phi_{\alpha\beta}(I_0, J_{\mathbf{R}}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}, \quad (2.45)$$

onde M_I e M_J são as massas atômicas, e a soma percorre todos os vetores da rede real \mathbf{R} que conectam células unitárias. O fator $1/\sqrt{M_I M_J}$ garante a correta normalização de massa para a análise vibracional.

A matriz dinâmica representa efetivamente a generalização da matriz de constantes de força para o espaço recíproco, incorporando a periodicidade do cristal. Para cada vetor de onda \mathbf{q} na zona de Brillouin, a diagonalização de $\mathbf{D}(\mathbf{q})$:

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu} = \omega_{\mathbf{q}\nu}^2 \mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu} \quad (2.46)$$

fornecendo os autovalores $\omega_{\mathbf{q}\nu}^2$ (quadrados das frequências angulares) e autovetores $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}$ para cada

modo normal ν . Os autovetores representam os padrões de deslocamento atômico característicos de cada modo de vibração, enquanto os autovalores determinam suas frequências.

A partir da diagonalização da matriz dinâmica, obtêm-se os autovetores e autovalores que definem completamente os modos de vibração da rede cristalina. Estes modos são classicamente categorizados em dois grupos: fônonos acústicos e ópticos, cujas características refletem diretamente a estrutura e simetria do material.

Os modos acústicos (transversal - TA, longitudinal - LA, e flexural - ZA) caracterizam-se por exibir frequências que tendem continuamente a zero à medida que o vetor de onda q se aproxima da origem da zona de Brillouin ($q \rightarrow 0$). Este comportamento fundamental corresponde a movimentos coletivos nos quais todos os átomos da célula unitária deslocam-se em fase, equivalentes a deformações elásticas do cristal como um todo. Fisicamente, estes modos representam ondas sonoras na rede cristalina e dominam as propriedades térmicas de baixa energia, a condutividade térmica, e a resposta elástica do material. Em particular, em sistemas bidimensionais, o modo flexural (ZA) exibe dispersão quadrática única, $\omega \propto q^2$, que é uma assinatura distintiva da dimensionalidade reduzida.

Em contraste, os modos ópticos (transversal - TO, longitudinal - LO, e fora do plano - ZO) apresentam frequências finitas mesmo no ponto Γ ($q = 0$), resultantes de deslocamentos em oposição de fase entre os diferentes átomos da base cristalina. Estes modos correspondem a vibrações internas da base atômica, onde átomos diferentes movem-se em direções opostas, criando dipolos oscilantes que interagem fortemente com radiação eletromagnética. Consequentemente, os modos ópticos são frequentemente ativos em espectroscopias vibracionais, como Raman e infravermelho, permitindo a caracterização experimental de materiais através de suas "impressões digitais" vibracionais. Além disso, estes modos são cruciais para entender fenômenos quânticos como supercondutividade, instabilidades de Peierls, e acoplamento elétron-fônon.

A relação entre o número de modos vibracionais e a complexidade da base cristalina é governada por regras bem estabelecidas: para uma célula unitária contendo n átomos, existem sempre 3 modos acústicos (correspondendo aos três graus de liberdade de translação do cristal como um todo) e $3n - 3$ modos ópticos, que representam os graus de liberdade vibracionais internos da base atômica. Esta distribuição fundamental é consequência direta das simetrias de translação do cristal e constitui um poderoso critério para validação de cálculos de estrutura eletrônica [80].

A existência de um espectro fonônico isento de frequências imaginárias ($\omega_{q\nu}^2 \geq 0 \forall q, \nu$) constitui condição necessária e suficiente para a estabilidade dinâmica harmônica do material. Para sistemas bidimensionais, a análise requer atenção especial aos modos acústicos fora do plano (ZA) na região de baixo momento ($q \rightarrow 0$), cuja dispersão característica segue a relação quadrática:

$$\omega_{ZA}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\kappa}{\rho}} |\mathbf{q}|^2, \quad (2.47)$$

onde κ representa o módulo de flexão e ρ a densidade de massa superficial. Esta dependência quadrática constitui assinatura fundamental da dimensionalidade reduzida em materiais 2D. A presença de modos ZA com curvatura negativa ($\kappa < 0$) indica instabilidade dinâmica [81].

2.4 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA: BANDAS E DENSIDADE DE ESTADOS

A determinação precisa da estrutura eletrônica através do cálculo de bandas e densidade de estados projetada (PDOS) representa etapa fundamental na caracterização de materiais bidimensionais. Essas análises permitem a quantificação direta de propriedades eletrônicas cruciais, incluindo a natureza do gap energético (direto ou indireto), a massa efetiva dos portadores e os mecanismos de hibridização orbital responsáveis pela formação de estados eletrônicos específicos. A relevância desses cálculos torna-se particularmente evidente no contexto de nanoestruturas bidimensionais, onde efeitos de confinamento quântico e a redução dimensional impõem modificações profundas no espectro eletrônico quando comparado a seus análogos tridimensionais [15].

O formalismo matemático para obtenção da estrutura de bandas fundamenta-se na solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham:

$$\hat{H}_{KS}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.48)$$

onde o Hamiltoniano efetivo de Kohn-Sham é dado por:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H\rho + V_{XC}\rho. \quad (2.49)$$

Nesta formulação, o termo $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ representa o operador de energia cinética quântica, $V_{ext}(\mathbf{r})$ corresponde ao potencial externo gerado pelos núcleos atômicos, $V_H\rho$ denota o potencial de Hartree que descreve a interação eletrostática clássica entre elétrons, e " $V_{XC}\rho$ constitui o potencial de troca e correlação, que incorpora efeitos quânticos não contemplados na aproximação de campo médio.

Já a densidade de estados total é obtida diretamente a partir do espectro de autovalores:

$$g(E) = \sum_n \int_{BZ} \delta(E - \epsilon_{n\mathbf{k}}) d\mathbf{k}, \quad (2.50)$$

enquanto a decomposição em contribuições atômicas específicas é realizada através do PDOS:

$$g_\ell(E) = \sum_n \int_{\text{BZ}} |\langle \phi_\ell | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(E - \epsilon_{n\mathbf{k}}) d\mathbf{k}, \quad (2.51)$$

onde ϕ_ℓ representa orbitais atômicos localizados. Esta decomposição orbital permite estabelecer conexões fundamentais entre características eletrônicas e propriedades químicas locais, incluindo a identificação de fenômenos de hibridização [15].

Para sistemas bidimensionais, o confinamento eletrônico manifesta-se através de modificações estruturais profundas na densidade de estados, incluindo o aparecimento de picos discretos associados a estados quânticos confinados e modificações significativas nos gaps eletrônicos devido a efeitos de correlação espacial e dimensionalidade reduzida [6]. Essas alterações resultam diretamente da quebra de simetria translacional na direção perpendicular ao plano, levando à formação de singularidades de van Hove características e à modificação da dispersão eletrônica quando comparada a sistemas tridimensionais.

A análise integrada da estrutura de bandas $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ e da densidade de estados projetada $g_\ell(E)$ permite uma caracterização abrangente das propriedades eletrônicas desses materiais. Esta abordagem combinada facilita a identificação de mecanismos de hibridização orbital, a determinação da natureza direta ou indireta de gaps eletrônicos, e a previsão de propriedades ópticas através da análise de transições entre estados. A decomposição orbital oferecida pelo PDOS é particularmente valiosa para elucidar a contribuição de orbitais específicos na formação de estados próximos ao nível de Fermi, informação crucial para o entendimento das propriedades de transporte e reatividade química.

Embora os funcionais semilocais apresentem limitações conhecidas na previsão quantitativa de *gaps* de energia [82], suas descrições qualitativas mantêm robustez suficiente para a análise de tendências sistemáticas e propriedades que dependem da forma da banda

2.5 DINÂMICA MOLECULAR AB INITIO

A dinâmica molecular ab initio (AIMD) baseada na aproximação de Born-Oppenheimer (BO) constitui uma metodologia fundamental para a investigação da evolução temporal de sistemas atômicos com descrição quântica precisa das interações eletrônicas. Nesta abordagem, assume-se a separação adiabática entre os graus de liberdade eletrônicos e nucleares, onde os elétrons respondem instantaneamente ao movimento nuclear, permitindo a descrição da energia potencial através da solução da equação de Kohn-Sham para cada configuração nuclear [83].

O formalismo matemático inicia-se com a solução das equações de Kohn-Sham para uma

configuração nuclear fixa \mathbf{R}_i :

$$\hat{H}\text{KS}[\rho]\psi\lambda(\mathbf{r}) = \varepsilon_\lambda\psi\lambda(\mathbf{r}), \quad (2.52)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_\lambda f_\lambda |\psi_\lambda(\mathbf{r})|^2, \quad (2.53)$$

onde f_λ representa a ocupação eletrônica dos estados ψ_λ . A energia total do sistema é então obtida através da expressão:

$$E_{\text{tot}}[\mathbf{R}_i] = E_{\text{el}}[\mathbf{R}_i] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (2.54)$$

sendo E_{el} a energia eletrônica que incorpora as contribuições de Hartree, troca e correlação.

O cálculo das forças interatômicas constitui etapa crucial na dinâmica molecular ab initio, sendo realizado mediante aplicação direta do teorema de Hellmann-Feynman. Este teorema fundamental estabelece que a força atuante sobre cada núcleo é dada pelo gradiente negativo da energia total em relação às coordenadas nucleares:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{R}_i} E_{\text{tot}}[\mathbf{R}_i], \quad (2.55)$$

onde a derivada é avaliada para a configuração nuclear instantânea \mathbf{R}_i . Notavelmente, quando calculado com a densidade eletrônica totalmente convergida para cada configuração nuclear, este formalismo fornece forças consistentes com a aproximação adiabática de Born-Oppenheimer, garantindo que os elétrons permaneçam em seu estado fundamental durante toda a trajetória dinâmica.

A evolução temporal do sistema é subsequentemente determinada pela integração numérica das equações de movimento Newtonianas:

$$M_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t), \quad (2.56)$$

que descrevem a aceleração de cada núcleo de massa M_i sob a ação da força $\mathbf{F}_i(t)$. Na prática, esta integração é efetuada mediante o algoritmo de *Velocity Verlet*, que apresenta precisão de segunda ordem e excelentes propriedades de conservação de energia.

Este algoritmo, integrante da classe dos métodos simpléticos, preserva a estrutura Hamiltoniana das equações de movimento, assegurando tanto a reversibilidade temporal quanto a conservação da energia em longas escalas de simulação. A escolha adequada do passo de integração Δt é um aspecto crítico: valores típicos entre 0,5 e 2,0 fs são empregados em sistemas contendo átomos leves, como C, H, N e O [84], de modo a garantir estabilidade

numérica e a descrição fiel das vibrações atômicas de maior frequência. A combinação entre o teorema de Hellmann–Feynman, que fornece forças eletrônicas com precisão de primeiros princípios, e esquemas de integração temporal estáveis constitui a base computacional que torna viável a dinâmica molecular *ab initio*, permitindo alcançar escalas de tempo fisicamente relevantes. No presente trabalho, as simulações AIMD foram conduzidas no ensemble NVT (número de partículas, volume e temperatura constantes), empregando o termostato de Nosé–Hoover para assegurar um controle termodinâmico rigoroso.

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} \left[\sum_i M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - g k_B T \right], \quad (2.57)$$

onde ξ representa a variável termostática, Q sua massa efetiva, g o número de graus de liberdade, e T a temperatura alvo. Esta abordagem permite a amostragem eficiente do espaço de fases canônico enquanto mantém a conservação de energia adequada para estudos de processos termicamente ativados [85, 86].

A implementação prática requer critérios rigorosos de convergência eletrônica ($\Delta E < 10^{-6}$ eV) em cada passo temporal, garantindo a precisão quântica das forças interatômicas. A utilização de pseudopotenciais e bases de ondas planas otimizadas assegura a eficiência computacional necessária para alcançar escalas de tempo relevantes (tipicamente ps-ns) enquanto mantém a descrição precisa das interações eletrônicas.

Esta metodologia revela-se particularmente valiosa para a investigação de materiais bidimensionais, nos quais efeitos de correlação eletrônica e flutuações térmicas podem induzir transformações estruturais complexas que não seriam capturadas por potenciais empíricos. A capacidade da AIMD de descrever de forma simultânea a dinâmica nuclear e a resposta eletrônica confere-lhe um papel único na exploração de fenômenos termodinâmicos e de processos de não equilíbrio em nanoestruturas bidimensionais. Nesse contexto, a verificação da estabilidade térmica das estruturas torna-se um aspecto central, pois permite avaliar se o arranjo atômico proposto mantém sua integridade em condições de temperatura finita, estabelecendo um critério robusto para a viabilidade física dos novos alótropos.

Embora a dinâmica molecular *ab initio* (AIMD) forneça uma descrição fundamentalmente precisa das interações interatômicas, suas limitações computacionais inerentes restringem sua aplicação a sistemas de tamanho reduzido e escalas de tempo relativamente curtas. Para investigar propriedades mecânicas em sistemas em macroescala e fenômenos que envolvem grandes deformações ou processos de fratura - que requerem a simulação de milhares a milhões de átomos por períodos extensos - recorremos à dinâmica molecular clássica (MD). Esta abordagem complementar, baseada em potenciais empíricos parametrizados, permite simular sistemas com dimensões experimentalmente relevantes enquanto captura os mecanismos essenciais de resposta mecânica, incluindo módulos elásticos, resistência à tração, e processos de falha catastrófica. Na próxima seção, detalharemos a parametrização e

validação dos potenciais clássicos utilizados, demonstrando como esta metodologia permite explorar propriedades mecânicas em nanoestruturas bidimensionais em condições termométricas diversas [87].

2.6 DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA

A dinâmica molecular (MD) constitui um método computacional baseado nas equações clássicas de movimento, formuladas nos referenciais de Newton, Lagrange e Hamilton, empregado para descrever a evolução temporal de partículas, moléculas e estruturas. Seu objetivo principal é prever as trajetórias atômicas — isto é, posições e velocidades — a partir da integração numérica das equações de movimento [88].

Por meio dessa abordagem, torna-se possível investigar propriedades microscópicas e fenômenos emergentes tanto em condições de equilíbrio termodinâmico quanto em situações fora do equilíbrio [88]. Do ponto de vista formal, a descrição é fundamentada nas equações de Hamilton. Para um sistema composto por N partículas, na ausência de dependência explícita do tempo nas coordenadas generalizadas e sob a hipótese de forças conservativas, a Hamiltoniana H coincide com a energia total E do sistema, podendo ser expressa como [89]

$$H = \dot{q}p - L = K + V = E, \quad (2.58)$$

em que \dot{q} representa as coordenadas generalizadas, p os momentos conjugados, L a lagrangiana, K a energia cinética e V a energia potencial.

O formalismo Hamiltoniano fornece a base teórica fundamental para a descrição da evolução temporal de sistemas dinâmicos. As equações canônicas de movimento, expressas por:

$$\frac{dp}{dt} = \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad \text{e} \quad \frac{dq}{dt} = \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad (2.59)$$

permitem a descrição completa da trajetória das partículas no espaço de fases. Diversos métodos numéricos foram desenvolvidos para integrar estas equações, sendo o algoritmo *Velocity Verlet* - implementado no *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) [90] - particularmente eficiente em simulações de dinâmica molecular de grande porte. Neste trabalho, essa ferramenta foi utilizada na caracterização das propriedades mecânicas e térmicas das nanoestruturas investigadas, garantindo análises consistentes com elevada precisão numérica e excelente desempenho computacional.

Na Seção 2.5, o algoritmo *Velocity Verlet* foi introduzido de maneira sucinta, no contexto das simulações de dinâmica *ab initio*, apenas para destacar sua importância na integração

estável das equações de movimento. Nesta seção dedicada à dinâmica molecular clássica, o método será descrito de forma mais detalhada, enfatizando sua formulação matemática e relevância prática no LAMMPS, de modo a evidenciar como a integração numérica das trajetórias atômicas constitui a base para a obtenção das propriedades microscópicas e, posteriormente, das grandezas macroscópicas de interesse.

2.6.1 Método *Velocity Verlet*

Seja a massa da partícula i denominada M_i , sua posição \mathbf{R}_i e a força que age sobre ela \mathbf{F}_i , pelas equações de movimento de Newton, cuja força pode ser determinada através da Equação 2.59, temos que

$$\mathbf{F}_i = M_i \frac{d^2\mathbf{R}_i}{dt^2}. \quad (2.60)$$

Para um sistema de várias partículas, é impossível realizar o cálculo das equações de movimento de forma analítica, assim é necessário utilizar de métodos aproximativos. O método *Velocity Verlet* faz uso de uma aproximação através da expansão da série de Taylor das coordenadas espaciais da partícula até termos de segunda ordem, onde, para um passo de tempo h , a coordenada $R_i(t + h)$ pode ser expandida na forma [88]

$$\mathbf{R}_i(t + h) = \mathbf{R}_i(t) + h \frac{d\mathbf{R}_i}{dt} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2\mathbf{R}_i}{dt^2}, \quad (2.61)$$

onde a primeira derivada da posição é a velocidade $v_i(t)$ e a segunda a aceleração, portanto, pela Equação 2.60, podemos reescrever como

$$\mathbf{R}_i(t + h) = \mathbf{R}_i(t) + h \mathbf{v}_i(t) + \frac{h^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t). \quad (2.62)$$

Esta é uma equação que depende da velocidade, logo é necessário a equação da velocidade, no momento posterior, que pode ser derivada de outra expansão da velocidade neste tempo $\tau = t + h$ levando a

$$\mathbf{v}_i(t + h) = v_i(t) + \frac{h}{m_i} \mathbf{f}_i(t), \quad (2.63)$$

que pode ser reescrita, para melhorar a precisão, usando uma média das forças na forma:

$$\mathbf{v}_i(t + h) = v_i(t) + \frac{h}{2m_i} (\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + h)). \quad (2.64)$$

Dessa forma, conhecidas as posições e velocidades iniciais de cada partícula, e atualizando-se iterativamente as forças de interação a cada passo de tempo, o método *Velocity Verlet* permite a construção consistente das trajetórias atômicas ao longo da simulação [88]. O

procedimento segue um ciclo recursivo no qual, a partir das condições iniciais, determinam-se as forças atuantes, atualizam-se as posições de acordo com a Eq. 2.62 e, em seguida, corrigem-se as velocidades segundo a Eq. 2.64. Esse processo é repetido sucessivamente até que o número de passos ou o tempo total estipulado seja atingido, fornecendo assim a evolução temporal do sistema.

Por meio desse integrador, obtêm-se as grandezas microscópicas fundamentais — posições, velocidades e forças — que constituem a base para a caracterização das propriedades mecânicas de um material. Contudo, a análise de grandezas macroscópicas, como temperatura, pressão e volume, requer a incorporação do formalismo estatístico, estabelecendo a ponte entre a dinâmica microscópica das partículas e as variáveis termodinâmicas acessíveis em experimentos.

2.6.2 *Ensembles*

A caracterização das propriedades termodinâmicas de um sistema exige a transição da descrição microscópica, baseada nas trajetórias individuais das partículas, para a análise de grandezas médias capazes de representar o comportamento macroscópico. Essa ponte é estabelecida pela mecânica estatística, em particular pelo conceito de *ensembles*, que correspondem a conjuntos de estados acessíveis a um sistema sob determinadas restrições macroscópicas [46].

O fundamento dessa abordagem repousa no teorema ergódico, segundo o qual o valor médio de uma grandeza física obtido a partir de uma média temporal suficientemente longa é equivalente à média realizada sobre um conjunto de réplicas do sistema em equilíbrio [84, 89]. Dessa forma, ao fixar condições de contorno apropriadas — como número de partículas, volume, temperatura ou pressão — é possível acessar quantidades termodinâmicas relevantes de maneira consistente e comparável à grandezas experimentais.

Em termos práticos, uma simulação de dinâmica molecular é normalmente dividida em duas etapas distintas: a fase de *equilíbrio* ou *termalização*, na qual o sistema ajusta suas variáveis termodinâmicas a fim de atingir o estado alvo de temperatura e pressão, e a fase de *produção*, em que os dados físicos de interesse são coletados [46, 87]. Apenas os resultados da segunda etapa são utilizados para análise, garantindo que as propriedades avaliadas correspondam a um regime estatisticamente estável.

Neste trabalho, diferentes *ensembles* foram empregados de acordo com a etapa da simulação e com o objetivo específico de cada análise. Inicialmente, adotou-se o ensemble isotérmico-isobárico (NPT), no qual o número de partículas (N), a pressão (P) e a temperatura (T) são mantidos constantes, permitindo que o volume (V) se ajuste de forma a equilibrar densidade e tensões residuais da estrutura [91]. Em seguida, utilizou-se o ensemble canônico (NVT), no qual N , V e T permanecem fixos, assegurando a estabilização

térmica do sistema em condições controladas [85, 86].

Durante a etapa de aquecimento, empregou-se novamente o ensemble NVT, mas com variação controlada da temperatura, permitindo avaliar a estabilidade estrutural do material em uma ampla faixa térmica. Já para a etapa de deformação uniaxial, a simulação foi conduzida sob um ensemble modificado, no qual a caixa de simulação foi alongada progressivamente em uma direção cristalográfica específica, implementada por meio do comando *fix deform* do pacote LAMMPS [90, 92]. Nesse caso, N foi mantido constante enquanto o comprimento da caixa no eixo x evoluiu de acordo com uma taxa de deformação prescrita, reproduzindo a aplicação de um *strain rate* controlado. Para evitar o acúmulo artificial de tensões transversais, as direções ortogonais foram acopladas a um barostato anisotrópico de Nosé-Hoover (*fix npt*), garantindo que as pressões nos eixos y e z flutuassem em torno de valores próximos de zero [91]. Esse arranjo corresponde, portanto, a um ensemble não convencional do tipo NPT anisotrópico com deformação imposta.

O controle da temperatura em todas as etapas foi realizado por meio do termostato de Nosé-Hoover, que introduz graus de liberdade adicionais acoplados ao sistema, gerando flutuações realistas em torno do valor alvo [85, 86]. De forma análoga, no ensemble NPT, a pressão foi regulada por barostatos de Nosé-Hoover, assegurando a correta descrição do equilíbrio estrutural e das condições externas impostas [91]. Essa estratégia metodológica garante que as simulações capturem não apenas a resposta microscópica do material, mas também propriedades macroscópicas coerentes com os estados termodinâmicos de interesse, fornecendo uma base sólida para a análise tanto de estabilidade térmica quanto de comportamento mecânico sob deformação.

2.6.3 Termostato de Nosé–Hoover

O controle termodinâmico da temperatura em simulações de dinâmica molecular é implementado através de algoritmos termostáticos, sendo o termostato de Nosé–Hoover um dos métodos mais amplamente utilizados para geração de ensembles canônicos (NVT). Este esquema introduz um grau de liberdade adicional que atua como reservatório térmico, permitindo que o sistema troque energia com um banho térmico externo e mantendo flutuações térmicas consistentes com o ensemble canônico [85, 86].

Matematicamente, o acoplamento térmico é realizado mediante a introdução de uma variável artificial s , associada a uma massa termostática $Q > 0$ e velocidade \dot{s} , que modifica a lagrangiana do sistema conforme expresso por:

$$L = \sum_i \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - V(\mathbf{r}) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - gk_B T \ln s, \quad (2.65)$$

onde m_i representa a massa da partícula i , \mathbf{r}_i suas coordenadas, $V(\mathbf{r})$ o potencial de interação,

g o número de graus de liberdade do sistema, T a temperatura desejada e k_B a constante de Boltzmann. A transformação correspondente na hamiltoniana assume a forma:

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \frac{p_s^2}{2Q} + V(\mathbf{r}) + gk_B T \ln s, \quad (2.66)$$

sendo $p_s = Q\dot{s}$ o momento conjugado associado à variável termostática.

O parâmetro Q determina a intensidade do acoplamento térmico. Valores excessivamente elevados resultam em um acoplamento fraco, onde o sistema comporta-se efetivamente sob condições microcanônicas (NVE), com flutuações térmicas insuficientes. Por outro lado, valores demasiadamente baixos produzem um acoplamento excessivamente rígido, podendo induzir oscilações artificiais na temperatura e perturbando a dinâmica natural do sistema [91]. O termo $gk_B T \ln s$ atua como potencial efetivo, modulando as escalas de velocidade das partículas através da variável s para manter a temperatura próxima do valor desejado.

As equações de movimento derivadas desta hamiltoniana são integradas numericamente utilizando algoritmos como *Velocity Verlet*, permitindo a determinação das trajetórias moleculares enquanto se mantém a temperatura controlada. A temperatura instantânea é calculada a partir da média da energia cinética das partículas, validando assim a eficácia do termostato.

É importante destacar que, para simulações envolvendo controle simultâneo de temperatura e pressão (ensemble NPT), metodologias complementares como os barostatos de Berendsen [93] ou Parrinello–Rahman [94] seriam necessárias. Contudo, para os objetivos específicos deste trabalho, restringiu-se ao emprego do ensemble NVT com termostato de Nosé–Hoover, mantendo o volume constante durante todas as etapas de simulação.

A determinação das forças interatômicas, essencial para a evolução temporal do sistema, deriva do potencial de interação $U(\mathbf{r})$ através da relação $\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r})$, que por sua vez determina as acelerações e consequentemente a evolução das velocidades e posições. Os formalismos matemáticos que descrevem essas interações—conhecidos como campos de força—fornecem os parâmetros e funções necessárias para calcular adequadamente a energia potencial e assim as forças atuantes em cada partícula ao longo da simulação.

2.6.4 Campos de Força

A descrição precisa das interações interatômicas constitui um elemento fundamental para a realização de simulações realistas de dinâmica molecular. Considerando que a solução analítica direta da equação de Schrödinger para sistemas com muitos corpos é computacionalmente intratável, torna-se necessária a utilização de aproximações que capturem adequadamente a energia potencial do sistema. Neste contexto, os campos de força (force fields) emergem como formulações matemáticas parametrizadas que descrevem as interações atô-

micas, permitindo o cálculo eficiente das forças interatômicas durante as simulações [46, 84].

2.6.4.1 Fundamentação Teórica e Classificação

De forma geral, a energia total descrita por um campo de força pode ser decomposta em contribuições ligadas e não-ligadas:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{ligada}} + E_{\text{não-ligada}} \quad (2.67)$$

Os termos ligados referem-se às interações que dependem diretamente da conectividade química:

$$E_{\text{ligada}} = E_{\text{ligação}} + E_{\text{angular}} + E_{\text{diedral}} + E_{\text{diedral impróprio}} + E_{\text{cruzados}}, \quad (2.68)$$

onde $E_{\text{ligação}}$ representa a energia elástica associada ao estiramento de ligações químicas, E_{angular} descreve a deformação de ângulos de ligação, E_{diedral} corresponde às energias de torção torsionais, $E_{\text{diedral impróprio}}$ modela a energia associada à deformação fora do plano, e E_{cruzados} incorpora acoplamentos entre esses diferentes modos vibracionais [87].

Os termos não-ligados incluem interações de longo alcance:

$$E_{\text{não-ligada}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{eletrostática}}, \quad (2.69)$$

sendo E_{vdw} a energia de van der Waals (geralmente descrita por potenciais de Lennard-Jones ou Buckingham) e $E_{\text{eletrostática}}$ a energia de interação coulombiana entre cargas parciais atômicas [84].

A energia de Van der Waals, quando incorporada aos campos de força, representa fundamentalmente duas contribuições físicas distintas mas complementares. A primeira corresponde às forças atrativas de natureza eletrostática, resultantes da formação instantânea de dipolos devido à assimetria na distribuição eletrônica dos orbitais atômicos. A segunda origina-se do princípio de exclusão de Pauli, que impede a ocupação simultânea do mesmo estado quântico por férmiões idênticos, manifestando-se como uma repulsão de curto alcance [95].

Estes efeitos quânticos, intrinsecamente não-clássicos, são incorporados empiricamente através de potenciais efetivos que capturam aproximadamente seu comportamento médio. Desta forma, mesmo simulações baseadas em mecânica clássica podem reproduzir qualitativamente fenômenos cuja descrição rigorosa exigiria um tratamento quântico completo [96].

A categorização dos campos de força representa um aspecto fundamental para a seleção adequada de potenciais interatônicos em simulações de dinâmica molecular. Entre os diversos critérios de classificação, destaca-se a capacidade de descrever processos reativos envolvendo formação e ruptura de ligações químicas. Neste contexto, os campos de força denominados reativos incorporam explicitamente termos energéticos que permitem a modulação dinâmica da ordem de ligação, capacitando-os a descrever transformações químicas complexas [97]. Estes potenciais, como ReaxFF, AIREBO e Tersoff, incluem parametrizações sofisticadas que consideram tanto a liberação energética associada à ruptura de ligações quanto o acúmulo de energia necessário para a formação de novas conexões atômicas [98, 99, 100].

A complexidade inerente a estes formalismos reativos implica necessariamente em maior custo computacional, uma vez que requerem o cálculo contínuo de parâmetros dependentes do ambiente químico local. Consequentemente, para sistemas onde a composição química permanece invariante durante a simulação - como no estudo materiais cristalinos estáveis - a utilização de campos não-reactivos mostra-se mais eficiente. Potenciais como CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics) [101], AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) [102], e OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations - All Atom) [103], amplamente utilizados em simulação biomolecular e de líquidos, representam exemplos desta categoria, oferecendo desempenho computacional otimizado para sistemas quimicamente estáveis.

Além da distinção baseada na reatividade química, os campos de força podem ser classificados segundo múltiplos critérios adicionais:

- **Reativos versus Não-reactivos:** Capacidade de descrever dinamicamente a formação e ruptura de ligações químicas. Campos reativos incorporam potencial dependente da ordem de ligação, enquanto os não-reactivos assumem conectividade molecular fixa [16].
- **Paramétricos versus Não-paramétricos:** Os campos paramétricos utilizam formas funcionais pré-definidas com parâmetros fixos, enquanto abordagens não-paramétricas empregam algoritmos de aprendizado de máquina para determinar relações complexas entre estrutura e energia [18].

Os campos de força ReaxFF, AIREBO e Tersoff, frequentemente empregados no estudo de propriedades mecânicas de materiais, distinguem-se não apenas por sua capacidade reativa, mas também pelas particularidades de suas formulações matemáticas para os termos ligados da energia potencial [104]. Estas diferenças conceituais refletem-se significativamente na precisão das simulações, no custo computacional e na transferibilidade dos potenciais para diferentes condições termodinâmicas e mecânicas.

A seleção apropriada do campo de força deve, portanto, considerar não apenas a natureza reativa do sistema em estudo, mas também o balanço entre precisão física, eficiência computacional e transferibilidade requerida para cada aplicação específica [105].

2.6.4.2 Potencial de Tersoff

Entre os potenciais reativos baseados em formalismos de ordem de ligação (*bond-order*), o potencial de Tersoff [99] destaca-se como uma contribuição seminal para o campo da modelagem de materiais covalentes. Desenvolvido originalmente para descrever propriedades estruturais e energéticas de semicondutores como silício e carbono, este potencial introduz uma formulação inovadora que incorpora explicitamente a dependência angular e permite variação dinâmica da ordem de ligação em função do ambiente químico local, capturando assim efeitos de muitos corpos de maneira eficiente.

A formulação geral do potencial assume a forma:

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [a_{ij}f_R(r_{ij}) - b_{ij}f_A(r_{ij})], \quad (2.70)$$

onde V_{ij} representa a energia de interação entre os átomos i e j , $f_C(r_{ij})$ é uma função de corte suave que limita o alcance das interações, e a_{ij} é um parâmetro de screening. Os termos repulsivo (f_R) e atrativo (f_A) seguem formas exponenciais:

$$f_R(r_{ij}) = Ae^{-\lambda_1 r_{ij}}, \quad f_A(r_{ij}) = Be^{-\lambda_2 r_{ij}}, \quad (2.71)$$

sendo A , B , λ_1 e λ_2 parâmetros específicos para cada tipo de interação atômica.

A inovação central do potencial reside no tratamento do parâmetro de ordem de ligação b_{ij} , que incorpora a dependência do ambiente químico local através da expressão:

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (2.72)$$

onde β e n são parâmetros empíricos, e ζ_{ij} quantifica a coordenação efetiva do par ij :

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_C(r_{ik})g(\theta_{ijk})e^{\alpha(r_{ij}-r_{ik})^m}. \quad (2.73)$$

A função $g(\theta_{ijk})$ introduz a dependência angular crítica para descrição adequada de materiais com ligação direcional, sendo θ_{ijk} o ângulo formado pelos vetores \vec{r}_{ij} e \vec{r}_{ik} .

Embora o potencial de Tersoff tenha demonstrado notável sucesso na descrição de propriedades estruturais e mecânicas de materiais covalentes [99, 106], sua aplicabilidade é limitada a sistemas onde as interações de van der Waals e eletrostáticas são secundárias, uma

vez que não inclui explicitamente termos não-ligados. Desenvolvido e parametrizado originalmente para elementos semi-condutores como silício (Si), carbono (C) e germânio (Ge), o formalismo foi subsequentemente estendido para uma gama de outros materiais, incluindo boro (B), nitrogênio (N), oxigênio (O) e diversos compostos binários e ternários como: *SiC*, *BN*, *SiO*₂.

Esta limitação inerente restringe seu uso principalmente para sistemas onde as interações covalentes dominam o panorama energético, sendo menos adequado para o estudo de interfaces, moléculas adsorvidas ou sistemas onde forças intermoleculares desempenham papel significativo. Consequentemente, o potencial de Tersoff é amplamente utilizado e considerado altamente confiável para simulações de propriedades bulk de semicondutores e cerâmicas covalentes, mas não é a ferramenta ideal para investigar fenômenos superficiais ou de adsorção onde interações de mais longo alcance são críticas.

2.6.4.3 Potencial AIREBO

O potencial AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) representa um avanço significativo na modelagem computacional de sistemas carbonáceos, estendendo o formalismo REBO original mediante a incorporação explícita de termos não-ligados e de torção [100]. Desenvolvido especificamente para simulações abrangentes de materiais baseados em carbono, este potencial demonstra particular utilidade no estudo de nanoestruturas como grafeno, nanotubos de carbono e fullerenos, onde interações intermoleculares e efeitos torsionais são cruciais para uma descrição física precisa.

A energia total no formalismo AIREBO é composta por três contribuições principais que capturam diferentes aspectos das interações atômicas:

$$E_{\text{AIREBO}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kijl}^{\text{torsion}} \right]. \quad (2.74)$$

O termo REBO preserva a formulação fundamental estabelecida pelo potencial de segunda geração de Brenner [107], mantendo a dependência da ordem de ligação (*bond-order*) como elemento central para a descrição da reatividade química em sistemas carbonáceos. Matematicamente, esta contribuição energética é expressa por:

$$E_{ij}^{\text{REBO}} = f_C(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) - b_{ij} V_A(r_{ij})], \quad (2.75)$$

onde $f_C(r_{ij})$ representa uma função de corte (*cutoff function*) que garante a continuidade numérica do potencial ao restringir as interações na primeira camada de coordenação. Os termos $V_R(r_{ij})$ e $V_A(r_{ij})$ correspondem, respectivamente, às componentes repulsiva e atrativa do potencial, seguindo formas funcionais exponenciais. O parâmetro b_{ij} incorpora o conceito

de ordem de ligação, sendo calculado com base no ambiente químico local e responsável por modular dinamicamente a força da ligação covalente entre os átomos i e j em função da coordenação atômica.

A principal inovação do formalismo AIREBO consiste na introdução explícita de interações não-ligadas através de um potencial de Lennard-Jones modificado, suavizado por uma função que garante transições contínuas entre regimes de interação. Esta abordagem previne descontinuidades energéticas e mantém a conservação das forças, assegurando estabilidade numérica durante simulações de dinâmica molecular:

$$E_{ij}^{\text{LJ}} = S(t_{ij})S(t_{ji})f_C(r_{ij})V^{\text{LJ}}(r_{ij}), \quad (2.76)$$

$$V^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.77)$$

onde $S(t_{ij})$ e $S(t_{ji})$ representam funções de transição que previnem dupla contagem de interações já consideradas no termo REBO, enquanto ϵ e σ denotam, respectivamente, a profundidade do poço de potencial e a distância característica de equilíbrio para as interações de van der Waals.

O termo torsional introduz uma dependência angular diedral essencial para a descrição de conformações moleculares:

$$E_{ijkl}^{\text{torsion}} = w_{ik}(r_{ik})w_{jl}(r_{jl}) \left(\frac{256}{405} \epsilon_{kl} \cos^{10} \frac{\theta_{ijkl}}{2} - \frac{1}{10} \epsilon_{kl} \right) \quad (2.78)$$

onde w_{ik} e w_{jl} são funções de ponderação dependentes das distâncias interatômicas, e θ_{ijkl} representa o ângulo diedral formado pelo quarteto de átomos $i-j-k-l$.

Esta formulação tripartite confere ao AIREBO a capacidade única de descrever simultaneamente interações intramoleculares covalentes e forças intermoleculares em sistemas carbonáceos complexos [100]. A parametrização refinada do potencial torna-o particularmente adequado para investigar fenômenos onde a reatividade química, as transições conformativas e as interações não-ligadas são simultaneamente relevantes, consolidando-o como ferramenta computacional essencial na nanomecânica de materiais carbonáceos.

A integração sinérgica entre o formalismo de ordem de ligação do REBO e as interações de longo alcance descritas pelo potencial de Lennard-Jones possibilita uma modelagem multiescala eficaz, permitindo a descrição realista de propriedades mecânicas, estruturais e dinâmicas em sistemas carbonosos sob diversas condições termodinâmicas.

2.6.4.4 Potencial ReaxFF

O potencial ReaxFF (*Reactive Force Field*) constitui um marco paradigmático na evolução de campos de força reativos para dinâmica molecular, representando uma transição fundamental dos formalismos de potencial fixo para abordagens baseadas em ordem de ligação contínua (*bond-order*) [98]. Desenvolvido por van Duin e colaboradores, este potencial incorpora o formalismo BEBO (*Bond Energy Bond Order*) que estabelece uma relação fundamental entre a energia de ligação e sua ordem correspondente, permitindo a descrição dinâmica de processos reativos complexos com precisão quântica aproximada.

A arquitetura energética do ReaxFF integra múltiplas contribuições interatômicas através de uma formulação matemática abrangente:

$$E_{\text{sistema}} = E_{\text{ligação}} + E_{\text{sobre}} + E_{\text{angular}} + E_{\text{torçao}} + E_{\text{van der Waals}} + \\ + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{penalidade}} + E_{\text{específico}}. \quad (2.79)$$

Cada componente desta formulação possui distinção física precisa: $E_{\text{ligação}}$ constitui o cerne do formalismo reativo, descrevendo as energias associadas às ligações covalentes através do conceito BEBO, que relaciona continuamente a energia da ligação com sua ordem correspondente. O termo E_{sobre} implementa uma repulsão de curto alcance de natureza empírica que, embora conceitualmente relacionada ao princípio de exclusão de Pauli, atua principalmente para prevenir aproximações não-físicas entre núcleos atômicos, garantindo estabilidade numérica durante simulações de processos reativos.

As deformações geométricas são descritas por E_{angular} , que quantifica a resistência à deformação angular, e $E_{\text{torçao}}$, que caracteriza as barreiras energéticas associadas à rotação molecular através de potenciais dihedrais. Para interações não-ligadas, o potencial incorpora $E_{\text{van der Waals}}$, modelando forças de dispersão através de potenciais do tipo Lennard-Jones, e E_{Coulomb} , que trata das interações eletrostáticas de longo alcance entre cargas parciais calculadas através do método de equilíbrio de cargas (QE). Termos adicionais incluem $E_{\text{penalidade}}$, que introduz restrições conformacionais para estabilizar arranjos moleculares específicos, e $E_{\text{específico}}$, destinado a capturar contribuições energéticas particulares de sistemas especializados.

O núcleo inovador do ReaxFF reside no tratamento contínuo da ordem de ligação mediante funções exponenciais suaves:

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi}, \quad (2.80)$$

$$BO'_{ij} = \exp \left[p_{bo1} \left(\frac{r_{ij}}{r'_0} \right)^{p_{bo2}} \right], \quad (2.81)$$

onde BO_{ij}^σ , BO_{ij}^π e $BO_{ij}^{\pi\pi}$ representam as contribuições dos orbitais σ , π e $\pi\pi$ respectivamente. Os parâmetros p_{bo1} e p_{bo2} são otimizados para reproduzir superfícies de energia potencial derivadas de cálculos *ab initio*, enquanto r'_0 denota a distância de equilíbrio de referência. Esta abordagem matemática possibilita transições dinâmicas entre estados de ligação durante processos reativos, representando um avanço paradigmático na modelagem computacional de sistemas quimicamente complexos.

A parametrização do potencial ReaxFF emprega um esquema sofisticado de cargas atômicas dinâmicas baseado no método QEq *Charge Equilibration* [108], que permite a flutuação automática de cargas durante processos reativos. Esta abordagem calcula as interações eletrostáticas através de:

$$E_{\text{Coulomb}} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_i \left[\chi_i q_i + \frac{1}{2} J_i q_i^2 \right], \quad (2.82)$$

onde χ_i representa a eletronegatividade do átomo i , J_i denota seu potencial de auto-repulsão, e q_i são as cargas atômicas determinadas iterativamente para minimizar a energia eletrostática total do sistema. Este formalismo permite uma descrição realista da polarização eletrônica durante reações químicas e mudanças conformacionais.

A notável transferibilidade e abrangência do potencial ReaxFF derivam fundamentalmente de sua formulação unificada baseada no formalismo de ordem de ligação contínua, que permite aplicação consistente através de diversos elementos químicos da tabela periódica e estados de hibridização [109, 16]. Esta característica distintiva possibilita a modelagem integrada de sistemas multifásicos e multicomponentes com precisão quântica aproximada.

Atualmente, encontram-se disponíveis parametrizações abrangentes para diferentes sistemas materiais, compreendendo as seguintes espécies químicas:

- Elementos principais: Hidrogênio (H), boro (B), carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), flúor (F), silício (Si), fósforo (P), enxofre (S), cloro (Cl)
- Metais de transição: Ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), molibdênio (Mo), tungstênio (W), platina (Pt)
- Elementos terras raras e actinídeos: Lantânio (La), cério (Ce), urânio (U)
- Sistemas complexos: Compostos organometálicos, interfaces metal/orgânico e materiais híbridos

A versatilidade do potencial ReaxFF possibilita investigações multiescala em diversas áreas do conhecimento científico. Na área de catálise e processos superficiais, o potencial

demonstra particular eficácia na elucidação de mecanismos reativos em catalisadores heterogêneos e homogêneos, fornecendo informações fundamentais sobre processos de ativação molecular e transformações químicas em interfaces. Na ciência dos materiais, aplica-se com sucesso no estudo de decomposição térmica, pirólise e síntese controlada de nanomateriais, permitindo a previsão de propriedades estruturais e termodinâmicas com precisão significativa.

A despeito de seus notáveis avanços, o potencial ReaxFF apresenta limitações inerentes à sua natureza empírica parametrizada. A precisão dos resultados permanece intrinsecamente vinculada à qualidade e abrangência dos dados experimentais e quânticos utilizados em seu ajuste parametrizado [98]. Adicionalmente, o processo de desenvolvimento de novos parâmetros para elementos químicos ou condições específicas revela-se notavelmente laborioso, exigindo extenso trabalho manual de calibração e validação [110]. Estas restrições tornam particularmente desafiadora a modelagem de sistemas contendo elementos com química complexa ou interações eletrônicas delicadas, como compostos de metais de transição com estados de oxidação variáveis ou materiais com fortes correlações eletrônicas [16].

Neste contexto emergem os Potenciais Interatômicos por Aprendizado de Máquina (MLIPs) como paradigma evolucionário, superando estas limitações através de representações não-paramétricas da superfície de energia potencial [18]. Baseados em algoritmos de aprendizado estatístico, os MLIPs são capazes de aprender diretamente de cálculos quânticos de referência, alcançando precisão próxima ao nível DFT com custo computacional significativamente reduzido [19]. Sua arquitetura flexível permite adaptação contínua mediante a inclusão de novos dados, possibilitando a descrição precisa de sistemas quimicamente complexos além do escopo dos potenciais reativos tradicionais [111].

2.6.4.5 Potencial MLIP

Os Potenciais Interatômicos baseados em Aprendizado de Máquina (Machine Learning Interatomic Potentials - MLIPs) representam um avanço significativo no campo de simulações atomísticas, pertencendo a uma nova classe de campos de força que superam as limitações dos potenciais empíricos tradicionais. Diferentemente dos potenciais paramétricos convencionais, que utilizam formas funcionais pré-definidas com parâmetros fixos, os MLIPs adotam uma abordagem não-paramétrica onde o potencial é aprendido diretamente de dados de referência através de algoritmos de regressão estatística [18, 111], permitindo alcançar acurácia próxima à de métodos *ab initio* com um custo computacional menor.

A arquitetura fundamental dos MLIPs comprehende dois componentes essenciais: (i) descriptores que transformam coordenadas atômicas em representações matemáticas invariantes a translações, rotações e permutações atômicas; e (ii) modelos de regressão que mapeiam esses descriptores para energias potenciais. Esta abordagem permite capturar nuances complexas

da superfície de energia potencial (PES) sem as restrições impostas por formas funcionais pré-estabelecidas.

Entre as diversas implementações de MLIPs, os Moment Tensor Potentials (MTPs) [19] distinguem-se por sua fundamentação matemática rigorosa, que incorpora explicitamente as invariâncias fundamentais da interação atômica. No formalismo MTP, a energia total do sistema é expressa como uma soma de contribuições atômicas locais:

$$E^{\text{MTP}} = \sum_{i=1}^N V(\mathbf{n}_i), \quad (2.83)$$

onde $V(\mathbf{n}_i)$ é o potencial local do átomo i , que depende do seu *ambiente atômico* \mathbf{n}_i . Sejam $\mathbf{R}_i \in \mathbb{R}^3$ as posições atômicas e z_i os tipos/espécies atômicas. Definimos os vetores relativos

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i, \quad r_{ij} = \|\mathbf{r}_{ij}\|. \quad (2.84)$$

O conjunto de vizinhos de i é definido por um raio de corte R_{cut} (adotando-se a convenção de imagem mínima para condições periódicas):

$$\mathcal{N}_i = \{ j \neq i : r_{ij} < R_{\text{cut}} \}. \quad (2.85)$$

Formalizamos, então, o ambiente local \mathbf{n}_i como o par que contém a espécie do átomo central e o conjunto de pares (vetor relativo, espécie) para todos os seus vizinhos:

$$\mathbf{n}_i \equiv \left(z_i, \left\{ (\mathbf{r}_{ij}, z_j) : j \in \mathcal{N}_i \right\} \right). \quad (2.86)$$

Essa construção assegura, por desenho, as invariâncias físicas necessárias: (i) translacional (apenas posições relativas), (ii) permutacional entre vizinhos indistinguíveis (devido ao uso de somas simétricas) e, após a etapa seguinte, (iii) rotacional.

A etapa central do MTP consiste em aproximar $V(\mathbf{n}_i)$ por uma combinação linear de *invariantes geométricos* (escalares invariantes a rotações) construídos a partir de *momentos tensoriais* do ambiente:

$$V(\mathbf{n}_i) = \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{inv}}} \xi_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{n}_i), \quad (2.87)$$

onde os coeficientes ξ_{α} são parâmetros lineares a serem ajustados e B_{α} são os invariantes. Os blocos básicos da construção são os momentos tensoriais simétricos

$$M_{\mu,\nu}(\mathbf{n}_i) = \sum_{j \in \mathcal{N}_i} f_{\mu}(r_{ij}, z_i, z_j) \underbrace{\mathbf{r}_{ij} \otimes \cdots \otimes \mathbf{r}_{ij}}_{\nu \text{ vezes}}, \quad (2.88)$$

em que $\nu \in \mathbb{N}$ é a ordem (posto) do tensor e f_{μ} são funções radiais que pesam a contribuição

de cada vizinho segundo a distância e as espécies químicas envolvidas.

As funções radiais são, por sua vez, expandidas em uma base unidimensional com envelope de corte suave, garantindo continuidade e derivadas nulas no raio de corte:

$$f_\mu(r_{ij}, z_i, z_j) = \sum_{\beta=1}^{N_Q} c_{\mu, z_i, z_j}^{(\beta)} Q^{(\beta)}(r_{ij}), \quad Q^{(\beta)}(r) = \varphi^{(\beta)}(r) (R_{\text{cut}} - r)^2 \Theta(R_{\text{cut}} - r), \quad (2.89)$$

onde $\{Q^{(\beta)}\}$ é uma família de funções radiais (por exemplo polinômios de Chebyshev modulados), $c_{\mu, z_i, z_j}^{(\beta)}$ são parâmetros radiais por “canal químico”, e Θ é a função degrau de Heaviside.

A partir dos tensores $M_{\mu, \nu}$, os invariantes B_α são obtidos por contração total de produtos tensoriais (o que os torna, por definição, invariantes a rotações):

$$B_\alpha(\mathbf{n}_i) = \text{Contr}_\alpha \left(\bigotimes_{t=1}^k M_{\mu_t, \nu_t}(\mathbf{n}_i) \right). \quad (2.90)$$

Exemplos ilustrativos incluem $M_{\mu,1} \cdot M_{\mu',1}$ (equivalente a uma soma de produtos escalares $\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{il}$ com pesos radiais), e $M_{\mu,2} : M_{\mu',2}$ (dupla contração entre tensores de segunda ordem), entre muitos outros. Ao limitar as ordens ν e o grau total de contrações, obtém-se uma *hierarquia sistematicamente melhorável*: aumentar N_{inv} (mais invariantes), N_Q (mais funções radiais) ou a ordem máxima dos tensores expande o espaço de funções e eleva a capacidade de aproximação de V .

Em síntese, o procedimento é: (i) definir o ambiente local via vizinhanças dentro de R_{cut} ; (ii) construir momentos tensoriais $M_{\mu, \nu}$ com pesos radiais sensíveis à distância e à espécie; (iii) gerar invariantes escalares B_α por contrações de produtos de $M_{\mu, \nu}$; e (iv) aproximar o potencial local por uma combinação linear desses invariantes, Eq. (2.87). Essa arquitetura codifica as simetrias físicas corretas e permite controlar o custo e benefício entre precisão e eficiência: com bases modestas já se obtém bom desempenho, e a acurácia pode ser incrementada de forma controlada ampliando-se a base de invariantes e canais radiais.

Dado um conjunto de configurações de referência $\{\text{cfg}_k\}_{k=1}^K$ obtidas por cálculos *ab initio* (DFT), com $N^{(k)}$ átomos em cada configuração, o ajuste dos parâmetros do MTP visa reproduzir, de forma consistente, energias, forças e tensões. O vetor de parâmetros θ a ser otimizado inclui os coeficientes lineares ξ_α da Eq. (2.87) e os coeficientes $c_{\mu, z_i, z_j}^{(\beta)}$ que definem as funções radiais na Eq. (2.89).

Sejam E_k^{DFT} a energia total da configuração k , $\mathbf{F}_{i,k}^{\text{DFT}}$ a força sobre o átomo i em k , e $\boldsymbol{\sigma}_k^{\text{DFT}}$ o tensor de tensões (virial por unidade de volume). As predições do MTP são denotadas por $E_k^{\text{MTP}}(\theta)$, $\mathbf{F}_{i,k}^{\text{MTP}}(\theta)$ e $\boldsymbol{\sigma}_k^{\text{MTP}}(\theta)$. A função objetivo adotada [19] é uma minimização

de mínimos quadrados ponderada com regularização:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\theta) = & \sum_{k=1}^K \left[w_E \left(\frac{E_k^{\text{MTP}}(\theta)}{N^{(k)}} - \frac{E_k^{\text{DFT}}}{N^{(k)}} \right)^2 + w_F \frac{1}{3N^{(k)}} \sum_{i=1}^{N^{(k)}} \| \mathbf{F}_{i,k}^{\text{MTP}}(\theta) - \mathbf{F}_{i,k}^{\text{DFT}} \|^2 + \right. \\ & \left. + w_\sigma \frac{1}{9} \| \boldsymbol{\sigma}_k^{\text{MTP}}(\theta) - \boldsymbol{\sigma}_k^{\text{DFT}} \|^2_F \right] + \lambda \mathcal{R}(\theta), \end{aligned} \quad (2.91)$$

onde $w_E, w_F, w_\sigma > 0$ são pesos que controlam a contribuição relativa de cada termo, $\|\cdot\|_F$ é a norma de Frobenius, e $\lambda \mathcal{R}(\theta)$ é um termo de regularização (e.g., de Tikhonov, $\mathcal{R}(\theta) = \|\theta\|_2^2$ ou $\mathcal{R}(\theta) = \|\xi\|_2^2$) que estabiliza o ajuste e evita sobreajuste.

A minimização $\min_\theta \mathcal{L}(\theta)$ é eficiente porque a energia e suas derivadas (forças, tensões) dependem linearmente de um subconjunto crucial dos parâmetros, os coeficientes ξ_α . Para um conjunto fixo de funções radiais f_μ (i.e., parâmetros c fixos), o problema se reduz a um problema de mínimos quadrados linear. Neste caso, ao empilhar todos os alvos (energias por átomo, componentes de força e componentes de tensão) em um vetor \mathbf{y} e todas as respectivas derivadas em relação a ξ nas linhas de uma matriz \mathbf{A} , obtém-se a solução de regressão de Ridge:

$$\begin{aligned} \xi^* = & \arg \min_{\xi} \| \mathbf{W} (\mathbf{A} \xi - \mathbf{y}) \|_2^2 + \lambda \| \Gamma \xi \|_2^2 \\ = & (\mathbf{A}^\top \mathbf{W}^\top \mathbf{W} \mathbf{A} + \lambda \Gamma^\top \Gamma)^{-1} \mathbf{A}^\top \mathbf{W}^\top \mathbf{W} \mathbf{y}, \end{aligned} \quad (2.92)$$

onde \mathbf{W} é uma matriz diagonal que codifica os pesos (w_E, w_F, w_σ) e Γ implementa a regularização. Na prática, o ajuste completo de todos os parâmetros θ é realizado por algoritmos iterativos (por exemplo quasi-Newton) que aproveitam esta estrutura parcialmente linear.

Para monitorar o desempenho e quantificar a acurácia do potencial machine learning (MLIP) ajustado, empregam-se métricas de erro estatístico padronizadas. O Erro Médio Quadrático (Mean Squared Error - MSE) e sua Raiz (Root Mean Squared Error - RMSE) são as mais comuns, fornecendo uma medida abrangente dos desvios entre as previsões do modelo (*target*) e os valores de referência calculados via *ab initio*.

O MSE para a energia é definido como a média das diferenças ao quadrado da energia por átomo normalizada entre todas as K configurações no conjunto de teste:

$$\text{MSE}_E = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \left(\underbrace{\frac{E_k^{\text{MTP}}}{N^{(k)}}}_{\text{Energia/átomo (MTP)}} - \underbrace{\frac{E_k^{\text{DFT}}}{N^{(k)}}}_{\text{Energia/átomo (DFT)}} \right)^2. \quad (2.93)$$

A normalização pelo número de átomos $N^{(k)}$ em cada configuração é crucial para que o erro seja independente do tamanho do sistema, permitindo a comparação justa entre configurações com diferentes números de átomos.

Para as forças, que são um vetor tridimensional para cada átomo, o MSE é calculado primeiro pela diferença quadrática em cada componente cartesiana, averagedada sobre todos os átomos e todas as configurações:

$$\text{MSE}_F = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \left[\frac{1}{3N^{(k)}} \sum_{i=1}^{N^{(k)}} \left\| \underbrace{\mathbf{F}_{i,k}^{\text{MTP}}}_{\text{Força (MTP)}} - \underbrace{\mathbf{F}_{i,k}^{\text{DFT}}}_{\text{Força (DFT)}} \right\|^2 \right]. \quad (2.94)$$

O fator $3N^{(k)}$ no denominador representa o número total de componentes de força no sistema (3 componentes por átomo), normalizando o erro por grau de liberdade. Isto garante que o erro reportado seja uma média representativa por componente de força.

De forma análoga, o MSE para o tensor de tensões, uma grandeza de ordem 2 (3x3), é calculado usando a norma de Frobenius (análoga à norma Euclidiana para matrizes) e normalizado pelo número de componentes (9):

$$\text{MSE}_\sigma = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \left[\frac{1}{9} \left\| \underbrace{\boldsymbol{\sigma}_k^{\text{MTP}}}_{\text{Tensão (MTP)}} - \underbrace{\boldsymbol{\sigma}_k^{\text{DFT}}}_{\text{Tensão (DFT)}} \right\|_F^2 \right]. \quad (2.95)$$

O RMSE é simplesmente a raiz quadrada do MSE correspondente:

$$\text{RMSE}_\alpha = \sqrt{\text{MSE}_\alpha}. \quad (2.96)$$

Esta transformação é útil porque devolve a unidade de medida da grandeza original (por exemplo eV/átomo para energia, eV/Å para força), tornando a interpretação do erro mais intuitiva. Por exemplo, um RMSE_E de 0.002 eV/átomo significa que, em média, o erro do modelo na energia por átomo é de 2 meV.

Em aplicações práticas, os valores desejáveis para essas métricas dependem da aplicação específica, mas existem benchmarks na literatura para potenciais de alta qualidade. Erros na energia da ordem de poucos meV/átomo (por exemplo 1-5 meV/átomo para RMSE_E) indicam que o potencial reproduz com alta fidelidade as energias relativas de diferentes fases, defeitos, ou superfícies. Erros em forças na faixa de 0.05 a 0.1 eV/Å (para RMSE_F) são tipicamente necessários para realizar dinâmica molecular estável e confiável, garantindo que as trajetórias e propriedades termodinâmicas calculadas não divirjam significativamente daquelas que seriam obtidas via DFT. A complexidade do material (elementos envolvidos, tipos de ligação) e a abrangência do conjunto de treinamento (que deve amostrar adequadamente o espaço de configurações de interesse) são os fatores primários que determinam o limite de acurácia alcançável.

Um aspecto importante do fluxo de trabalho é a curadoria iterativa do conjunto de dados. No MLIP, critérios de *active learning* baseados em medidas de extração do espaço de

características (e.g., D-otimalidade) permitem identificar configurações nas quais o potencial extrapola, sugerindo novos pontos para rotulagem *ab initio* e realimentação do treinamento [19]. Esse ciclo garante *transferibilidade* progressiva do MTP para deformações, fases e condições termodinâmicas relevantes.

No presente trabalho, efetuamos cálculos *ab initio* para gerar conjuntos de treino e validação, seguindo a Eq. (2.91) para ajustar o MTP via MLIP [19]. O potencial resultante foi então empregado em simulações de dinâmica molecular para a análise robusta de propriedades mecânicas e termodinâmicas, assegurando consistência entre as previsões do modelo e os observáveis de referência.

2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A relação fundamental que descreve a resposta mecânica de um material consiste no vínculo entre o estado de tensões internas e a deformação resultante. Em escala macroscópica, essa relação é tradicionalmente caracterizada por ensaios de tração, que fornecem o diagrama tensão–deformação, considerado a assinatura mecânica do material [112]. A partir desse diagrama extraem-se parâmetros fundamentais, como o módulo de elasticidade, o limite de escoamento, a resistência última à tração e a ductilidade, que permitem distinguir os regimes elástico e plástico [113].

No entanto, para materiais bidimensionais e nanométricos, os ensaios convencionais apresentam limitações, tornando indispensável o uso de simulações atomísticas. Neste contexto, a dinâmica molecular clássica surge como uma ferramenta preditiva robusta para reproduzir curvas tensão–deformação em escala atômica, possibilitando a determinação dos mesmos parâmetros mecânicos e a identificação dos mecanismos subjacentes de deformação e fratura [114].

2.7.1 Deformação Elástica

Quando um material sólido é submetido a forças externas, ele responde alterando sua forma e/ou volume através de deformações internas. Essas deformações, por sua vez, geram tensões internas, que representam as forças que as partes do material exercem umas sobre as outras. A descrição formal da deformação inicia-se com o campo de deslocamentos $\mathbf{u}(\mathbf{x})$, que mapeia a mudança de posição de cada ponto material. Para pequenas deformações, a mudança local na geometria é quantificada pelo tensor simétrico de deformação:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (2.97)$$

Os componentes diagonais deste tensor (ε_{ii}) representam extensões ou compressões relativas ao longo dos eixos coordenados, enquanto os componentes fora da diagonal ($\varepsilon_{ij}, i \neq j$) descrevem distorções angulares (cisalhamento). Em situações mais simples, como um ensaio uniaxial, a deformação pode ser caracterizada pela deformação de engenharia [115]:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad (2.98)$$

com l_0 e l denotando, respectivamente, o comprimento inicial da amostra e o comprimento após a aplicação da carga.

A resposta interna do material a essas deformações é descrita pelo tensor de tensões σ_{ij} . O componente σ_{ij} representa a i -ésima componente da força interna por unidade de área que atua sobre uma superfície infinitesimal orientada perpendicularmente ao eixo x_j . Para que o material permaneça em equilíbrio estático, as forças resultantes sobre qualquer porção arbitrária devem ser nulas. Isso leva às equações de equilíbrio diferencial:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + f_i = 0 \quad (2.99)$$

onde f_i representa a i -ésima componente da força de corpo por unidade de volume (como a força gravitacional, f_{gi}).

Em muitas análises teóricas e situações práticas onde as forças de corpo são negligenciáveis em comparação com os gradientes de tensão, as equações de equilíbrio simplificam-se para $\partial_j \sigma_{ij} = 0$. Adicionalmente, a condição de equilíbrio de momentos angulares impõe a simetria do tensor de tensões: $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ [115]. No contexto de um ensaio uniaxial simples, a tensão relevante é frequentemente a tensão de engenharia, definida como a força normalizada pela área da seção transversal inicial, $\sigma = F/A_0$.

No regime de deformação elástica, o material retorna à sua forma original após a remoção da carga externa. Para muitas materiais sob pequenas deformações elásticas, a relação entre tensão e deformação é linear, descrita pela Lei de Hooke. Na sua forma mais simples (uniaxial), ela é expressa como:

$$\sigma = E \varepsilon, \quad (2.100)$$

onde E é o módulo de Young uma medida da rigidez do material em resposta a uma carga uniaxial. Um valor maior de E indica que o material é mais rígido, ou seja, sofre menor deformação elástica para uma dada tensão aplicada [112].

Contudo, para descrever a resposta elástica em um estado geral de carregamento e para materiais com anisotropia, é necessário generalizar a Lei de Hooke utilizando tensores. A relação linear entre o tensor de tensões σ_{ij} e o tensor de deformações ε_{kl} é dada por:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (2.101)$$

onde C_{ijkl} é o tensor das constantes elásticas (ou tensor de rigidez), um tensor de quarta ordem que incorpora as propriedades elásticas intrínsecas e as simetrias do material [115]. Este tensor relaciona cada componente de tensão a todas as componentes de deformação, capturando a complexidade da resposta elástica tridimensional e anisotrópica.

Termodinamicamente, o trabalho realizado durante uma deformação elástica é armazenado como energia potencial elástica por unidade de volume, U . Para materiais que obedecem à Lei de Hooke generalizada, esta energia pode ser expressa como uma função quadrática das componentes da deformação:

$$U = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (2.102)$$

Embora a forma tensorial seja fundamental, para fins práticos é comum utilizar a notação de Voigt, que reduz o tensor de quarta ordem C_{ijkl} (com 81 componentes) a uma matriz simétrica 6x6, $C_{\lambda\mu}$ (com 21 componentes independentes no caso mais geral)[115]. A energia elástica de deformação é então reescrita da seguinte forma:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 C_{\lambda\mu} \epsilon_{\lambda} \epsilon_{\mu} \quad (2.103)$$

Nesta notação, os índices $\lambda, \mu = 1, 2, 3$ referem-se às deformações normais (extensão ou compressão, $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$), enquanto os índices 4, 5, 6 referem-se às deformações de cisalhamento (distorção angular, $\epsilon_{yz}, \epsilon_{zx}, \epsilon_{xy}$). Esta formulação de energia é a base para o cálculo das constantes elásticas a partir de métodos de primeiros princípios. Este formalismo do contínuo, que descreve a resposta do material através dos tensores σ_{ij} , ε_{ij} e C_{ijkl} , fornece a base teórica fundamental para a análise de curvas tensão-deformação, sejam elas obtidas por ensaios macroscópicos ou computadas diretamente em simulações atomísticas [95].

A partir das constantes elásticas fundamentais, é possível derivar grandezas macroscópicas que descrevem a rigidez e a resposta mecânica direcional do material, como o módulo de Young (E) e a razão de Poisson (ν). Em um ensaio uniaxial ideal, o módulo de Young é definido como a constante elástica que relaciona a tensão normal aplicada e a deformação correspondente na mesma direção. Para um cristal cúbico isotrópico, apenas três constantes elásticas independentes descrevem o tensor C_{ijkl} : C_{11} , C_{12} e C_{44} . Nessas condições, a expressão do módulo de Young na direção principal é dada por [95]:

$$E = \frac{C_{11}^2 + C_{11}C_{12} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12}}. \quad (2.104)$$

Essa relação decorre da combinação linear das componentes normais e de cisalhamento do tensor elástico, refletindo a simetria cúbica e o acoplamento entre deformações longitudinais e transversais.

Para materiais bidimensional anisotrópico, como o PolyRingene, a resposta elástica é restrita ao plano e o tensor elástico reduz-se a um conjunto de quatro constantes independentes: C_{11} , C_{22} , C_{12} e C_{66} . Essas constantes relacionam deformações e tensões no plano (x, y) e já incorporam as simetrias de rede. O módulo de Young efetivo na direção x pode então ser expresso por [115]:

$$E_x = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{22}}. \quad (2.105)$$

De forma mais geral, considerando uma direção arbitrária no plano que forma um ângulo θ com o eixo x , o módulo de Young direcional é dado por:

$$E(\theta) = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}\alpha^4 + C_{22}\beta^4 + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12} \right) \alpha^2\beta^2}, \quad (2.106)$$

em que $\alpha = \sin \theta$ e $\beta = \cos \theta$. Essa formulação permite caracterizar a anisotropia elástica no plano, sendo particularmente útil para representar o comportamento direcional de materiais 2D em gráficos polares $E(\theta)$.

Transpondo a definição teórica para a prática computacional, a obtenção do Módulo de Young E é tipicamente realizada por dois caminhos complementares, que diferem em escala e abordagem:

- *via simulações de dinâmica molecular (MD)*, em que a curva tensão–deformação é gerada explicitamente pela aplicação de uma deformação uniaxial controlada, e E é obtido como a inclinação da região linear inicial:

$$E = \left. \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon \rightarrow 0}; \quad (2.107)$$

- *via métodos de primeiros princípios (ab initio)*, em que as constantes elásticas C_{ij} são determinadas a partir do ajuste linear da energia elástica (Eq. 2.103).

Os resultados *ab initio*, por sua natureza mais fundamental, fornecem uma referência teórica de alta precisão, enquanto os cálculos por dinâmica molecular oferecem uma visão direta da resposta mecânica e dos mecanismos de deformação, sendo, portanto, metodologias complementares.

A razão de Poisson (ν) é um dos parâmetros fundamentais da elasticidade linear, representando a medida do acoplamento entre as deformações longitudinais e transversais em um

corpo submetido a tensão. Fisicamente, esse parâmetro expressa a tendência do material de se contrair lateralmente quando tracionado, ou de se expandir lateralmente quando comprimido.

De forma geral, a razão de Poisson é definida como o quociente entre a deformação transversal e a deformação longitudinal, com sinal negativo para indicar que esses efeitos ocorrem em direções opostas. Para o caso bidimensional, sob uma carga uniaxial aplicada na direção x , a razão de Poisson é dada por:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}, \quad (2.108)$$

onde ε_x e ε_y são, respectivamente, as deformações normal e transversal ao eixo de tração.

Em termos mais formais, ν pode ser obtida a partir das constantes elásticas que compõem o tensor de rigidez C_{ij} , por meio da inversão da matriz de rigidez ($S_{ij} = C_{ij}^{-1}$), conforme discutido por Nye [116]. Para um material ortorrômbico bidimensional, a razão de Poisson na direção x é expressa como:

$$\nu_{xy} = \frac{C_{12}}{C_{22}}, \quad (2.109)$$

e de forma análoga, na direção y :

$$\nu_{yx} = \frac{C_{12}}{C_{11}}. \quad (2.110)$$

De maneira mais geral, considerando uma direção arbitrária que forma um ângulo θ com o eixo x , a dependência direcional de ν pode ser descrita por [117]:

$$\nu(\theta) = \frac{C_{12}(\alpha^4 + \beta^4) - \left[C_{11} + C_{22} - \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} \right] \alpha^2\beta^2}{C_{11}\alpha^4 + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12} \right) \alpha^2\beta^2 + C_{22}\beta^4}, \quad (2.111)$$

onde $\alpha = \sin \theta$ e $\beta = \cos \theta$. Essa formulação permite analisar a anisotropia elástica e mapear a variação angular da resposta do material.

Do ponto de vista termodinâmico, ν também se relaciona diretamente com o módulo de compressibilidade K e o módulo de cisalhamento μ [115]:

$$\nu = \frac{3K - 2\mu}{2(3K + \mu)},$$

evidenciando que a razão de Poisson reflete o balanço entre a resistência volumétrica e o cisalhamento. Valores baixos de ν indicam materiais quebradiços e anisotrópicos (como o grafeno, $\nu \approx 0,186$), enquanto valores próximos de 0,5 correspondem a materiais quase incompressíveis.

Os parâmetros E e ν representam, portanto, manifestações macroscópicas das propri-

edades micromecânicas codificadas no tensor elástico C_{ij} . Sua determinação tanto via simulações de dinâmica molecular clássica quanto por métodos *ab initio* é essencial para caracterizar a rigidez, anisotropia e estabilidade mecânica de materiais bidimensionais. As expressões apresentadas constituem a ponte entre a descrição microscópica da elasticidade e as propriedades observáveis em escala atômica ou experimental [115, 116, 117].

2.7.2 Deformação Plástica

A discussão anterior concentrou-se no regime elástico, em que o tensor de deformação (ε_{ij}) é uma função unívoca do tensor de tensões (σ_{ij}), e a energia de deformação pode ser armazenada de forma completamente reversível (Eq. 2.103). Entretanto, quando a tensão aplicada ultrapassa o limite de escoamento (σ_y), o material entra no regime de deformação plástica.

Do ponto de vista da mecânica do contínuo, a plasticidade representa o estado em que a deformação deixa de ser uma função de estado única da tensão, passando a depender da história de carregamento. Trata-se, portanto, de um processo irreversível e dissipativo, no qual parte da energia mecânica é convertida em calor por meio do movimento e da interação de defeitos cristalinos [115, 114].

Nos materiais cristalinos, o mecanismo microestrutural fundamental da plasticidade é o movimento de defeitos lineares denominados discordâncias. A teoria das discordâncias demonstra que o deslizamento (*glide*) de planos cristalinos pode ocorrer sob tensões de cisalhamento muito inferiores à resistência teórica da rede perfeita. O escoamento plástico em monocrristais é governado pela *Lei de Schmid*, que define a tensão de cisalhamento resolvida em sistemas de escorregamento específicos [115].

Com o avanço da deformação plástica, a densidade de discordâncias aumenta significativamente, promovendo interações mútuas e obstrução do movimento. Esse processo, denominado encruamento (*strain hardening*), eleva a tensão necessária para continuar a deformação, conferindo ao material maior resistência e menor ductilidade. Modelos constitutivos clássicos, como as leis de *Prandtl–Reuss* e *J₂-flow*, descrevem o escoamento plástico em função dos invariantes de tensão e da direção de fluxo plástico [114].

Em contraste, materiais frágeis como cerâmicas, vidros e sólidos covalentes 2D por exemplo o grafeno exibem mobilidade de discordâncias extremamente reduzida. Nestes casos, a acomodação de tensão ocorre por mecanismos alternativos, como rotação de ligações (ex.: defeitos Stone–Wales), microfissuração, deslizamento em contornos de grão ou nucleação de vazios, frequentemente resultando em fratura antes que um regime plástico significativo seja alcançado [114].

Para descrever o início da plasticidade sob um estado de tensões multiaxial, é necessário

adotar um critério de escoamento escalar. Como a deformação plástica é, em geral, dominada por distorções (cisalhamento) sem variação volumétrica significativa, a componente hidrostática da tensão ($p = -\frac{1}{3}\sigma_{kk}$) não contribui para o escoamento em materiais dúcteis [115]. Assim, utiliza-se o tensor desviador de tensões, definido por:

$$s_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3}\sigma_{kk}\delta_{ij}, \quad (2.112)$$

que representa o estado de tensão puramente cisalhante.

O critério de von Mises (ou critério da energia de distorção, também conhecido como (J_2) estabelece que o escoamento se inicia quando o segundo invariante do tensor desviador ($J_2 = \frac{1}{2}s_{ij}s_{ij}$) atinge um valor crítico. A tensão equivalente de von Mises é então definida como:

$$\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{3}{2}s_{ij}s_{ij}} = \sqrt{3J_2}, \quad (2.113)$$

e o escoamento ocorre quando $\sigma_{VM} = \sigma_y$. Esse critério, originalmente desenvolvido para metais dúcteis, é amplamente utilizado em simulações computacionais por sua robustez e independência do tipo de carregamento [114]. Em materiais frágeis, entretanto, critérios alternativos como os de Tresca (cisalhamento máximo) ou Mohr–Coulomb (com dependência da pressão) podem descrever melhor o comportamento de falha.

A capacidade de um material de se deformar plasticamente antes da fratura é denominada ductilidade. Materiais com alta ductilidade como metais e ligas dúcteis exibem deformações significativas antes da falha, enquanto materiais quebradiços (ou frágeis) fraturam abruptamente após pouca ou nenhuma deformação plástica [112].

Nos materiais bidimensionais covalentes, como o Grafeno, a plasticidade tradicional por movimento de discordâncias é energeticamente desfavorável. O escoamento pode ocorrer por rotação localizada de ligações (defeitos Stone–Wales) ou nucleação de vazios, seguidos pela formação de trincas e eventual separação do plano [118]. A resposta mecânica é fortemente dependente de defeitos estruturais, concentração de dopantes, temperatura e direção de carregamento. Essas particularidades justificam o uso de simulações atomísticas para elucidar os mecanismos de deformação e fratura em escala atômica.

Em simulações de dinâmica molecular, o tensor de tensões σ_{ij} é calculado a partir do virial atômico, permitindo obter a distribuição local de tensões em cada átomo k . Para caracterizar regiões críticas de falha, utiliza-se o *invariante de von Mises*, cuja forma expandida para o caso de sistemas 3D é dada por:

$$\sigma_{VM}^k = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(\sigma_{xx}^k - \sigma_{yy}^k)^2 + (\sigma_{yy}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + (\sigma_{xx}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + 6 [(\tau_{xy}^k)^2 + (\tau_{yz}^k)^2 + (\tau_{zx}^k)^2]}, \quad (2.114)$$

que corresponde à forma discreta da Eq. 2.113. Mapas de σ_{VM}^k ao longo do processo de

deformação permitem identificar as regiões de maior concentração de cisalhamento, associadas à nucleação de discordâncias, à formação de bandas de cisalhamento e ao início de microtrincas. Essa análise fornece uma visão detalhada dos mecanismos de falha e complementa a interpretação macroscópica das curvas tensão–deformação obtidas em simulações e experimentos.

Já para os materiais bidimensionais (monocamadas) analisados nesta tese, o sistema físico está sob um estado de Tensão Plana (Plane Stress). Esta é uma condição fundamental da mecânica de placas e cascas finas, onde se assume que as componentes de tensão fora do plano (direção z) são nulas:

$$\sigma_{zz} = 0, \quad \tau_{yz} = 0, \quad \tau_{zx} = 0$$

Ao aplicar esta condição de Tensão Plana na equação geral 3D (Eq. 2.114), os termos relacionados a z são eliminados, e a equação simplifica-se para:

$$\sigma_{\text{VM}(2D)}^k = \sqrt{(\sigma_{xx}^k)^2 + (\sigma_{yy}^k)^2 - \sigma_{xx}^k \sigma_{yy}^k + 3(\tau_{xy}^k)^2}. \quad (2.115)$$

Esta é a formulação correta da tensão equivalente de Von Mises para a análise de sistemas 2D. Mapas de σ_{VM}^k ao longo do processo de deformação, como os utilizados neste trabalho, permitem identificar as regiões de maior concentração de cisalhamento. Estas regiões são os locais prováveis para a nucleação de defeitos e o início de microtrincas, fornecendo uma visão detalhada dos mecanismos de falha que complementa a interpretação macroscópica das curvas tensão-deformação.

3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO PAI-GRAFENO E SEUS NANOTUBOS

3.1 INTRODUÇÃO

A busca por novos alótropos de carbono bidimensionais tem sido um campo fértil na ciência dos materiais, impulsionada pela possibilidade de se obter materiais com propriedades únicas e ajustáveis. Neste cenário, o design computacional desempenha um papel crucial, permitindo a predição de estruturas estáveis muito antes de sua síntese experimental. Dentro desta classe de materiais, o PAI-Graphene (PAI-G) foi recentemente proposto como um novo alótropo 2D, obtido computacionalmente através de um algoritmo evolucionário [119].

Sua estrutura única, ilustrada na Figura 3.1, é formada pela polimerização de moléculas de as-indaceno, resultando em uma rede planar de carbono sp^2 composta por anéis de 5, 6 e 7 membros. Estudos teóricos anteriores focaram em suas notáveis propriedades eletrônicas, classificando-o como um semimetal topológico com cones de Dirac idealmente localizados na superfície de Fermi [119]. Seu potencial como material anódico para baterias de íons de Lítio e Sódio também foi destacado, devido à sua baixa tensão de circuito aberto e barreiras de difusão favoráveis para os íons [120].

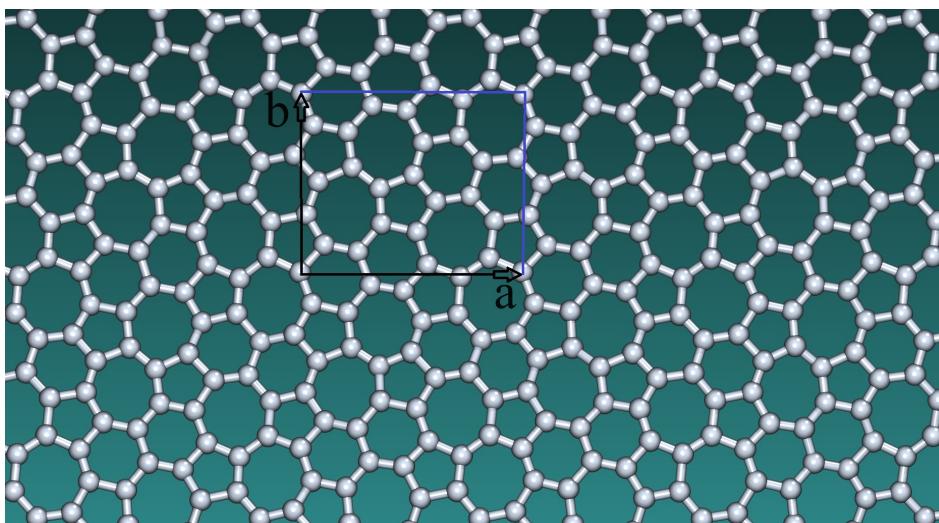


Figura 3.1 – Estrutura atômica da monocamada de PAI-Graphene (PAI-G). A imagem destaca a célula unitária retangular, composta por 24 átomos de carbono e definida pelos vetores de rede a e b , com parâmetros de rede de $a = 8,995$ e $b = 7,206$. A topologia do PAI-G é caracterizada pela presença de anéis de 5, 6 e 7 membros, formados pela polimerização de moléculas de as-indaceno.

No entanto, para que o potencial tecnológico de um novo material como o PAI-G [22]

seja plenamente avaliado, a compreensão de sua estabilidade e resposta mecânica é fundamental. Aplicações em eletrônica flexível, compósitos estruturais ou dispositivos nanoeletromecânicos dependem diretamente da robustez do material. Uma análise a ser feita era sobre à caracterização sistemática das propriedades mecânicas do PAI-G, tanto em sua forma de monocamada quanto em suas possíveis nanoestruturas unidimensionais derivadas, os nanotubos (PAI-GNTs), cujas diferentes quiralidades e diâmetros são apresentados na Figura 3.2.

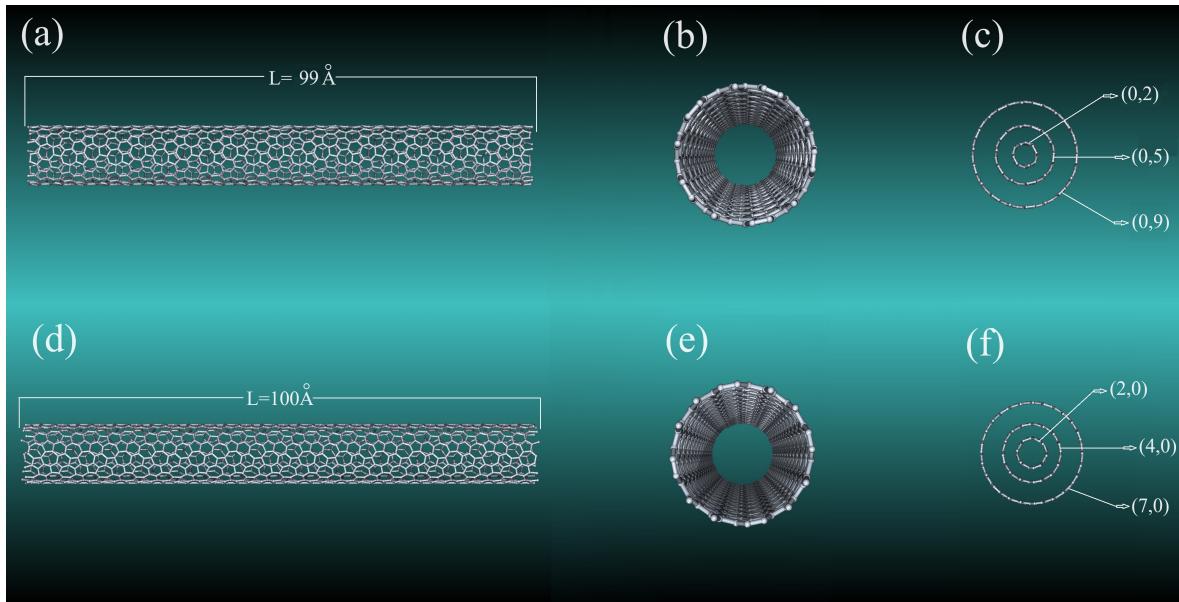


Figura 3.2 – Representação esquemática dos nanotubos de PAI-Graphene (PAI-GNTs) investigados. (a-c) Nanotubos com quiralidade do tipo $(0,n)$, mostrando as vistas lateral e frontal, bem como uma comparação dos três diâmetros estudados ($\approx 5, 11$ e 21 \AA). (d-f) Nanotubos com quiralidade do tipo $(m,0)$, com a mesma representação de vistas e comparação de diâmetros ($\approx 6, 11$ e 20 \AA). O comprimento de todos os nanotubos foi mantido em $\approx 100 \text{ \AA}$ para permitir uma análise comparativa consistente.

Este capítulo visa preencher essa lacuna por meio de uma investigação detalhada das propriedades térmicas e mecânicas do PAI-G em ambas as morfologias. Utilizando simulações de dinâmica molecular (MD) reativa, foram explorados a estabilidade térmica e o ponto de fusão da monocamada, bem como a anisotropia elástica e os mecanismos de fratura. Adicionalmente, foi analisada a influência da quiralidade e do diâmetro nas propriedades mecânicas dos PAI-GNTs, fornecendo uma caracterização abrangente da resposta térmica e mecânica deste alótropo de carbono.

3.2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

As simulações de dinâmica molecular em larga escala foram conduzidas com o software LAMMPS [121]. A escolha de um potencial reativo clássico adequado é uma etapa crítica

para a predição confiável das propriedades de um novo alótropo como o PAI-G. Para validar rigorosamente esta escolha, desenvolvemos inicialmente um Potencial de Aprendizado de Máquina (MLIP) [19], treinado diretamente a partir de um conjunto de dados de obtidos através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que serve como nosso "modelo ideal" para o comportamento do material.

Foi realizada, então, uma análise comparativa do comportamento mecânico (curvas tensão-deformação a 300 K) previsto por este MLIP de referência e por diversos campos de força clássicos reativos como Tersoff, ReaxFF e AIREBO-M [104]. Os resultados desta comparação estão sumarizados na Figura 3.3

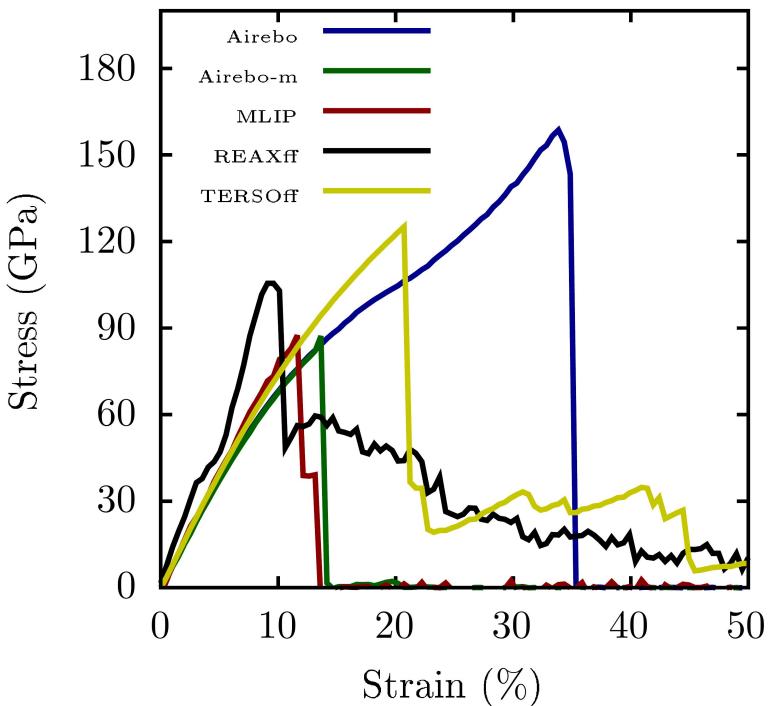


Figura 3.3 – Comparação das curvas de tensão-deformação uniaxiais para a monocamada de PAI-G a 300 K, calculadas com diferentes potenciais interatômicos. As curvas incluem a referência de alta fidelidade (MLIP treinado com dados DFT) e os potenciais clássicos reativos (AIREBO-M, Tersoff, ReaxFF). Os resultados do AIREBO-M apresentam a melhor concordância com a referência.

Embora o MLIP tenha alta precisão, seu conjunto de treinamento foi focado em configurações para descrever a resposta mecânica em 300 K. Um dos objetivos centrais deste capítulo, no entanto, é investigar fenômenos que ocorrem em regimes energéticos muito distintos, como a estabilidade térmica e o ponto de fusão, o que exige uma rampa de aquecimento simulada até 10000 K. Um MLIP treinado em baixas temperaturas não possui transferibilidade garantida para prever com acurácia dinâmicas de fratura e fusão em temperaturas tão extremas.

O AIREBO-M [104], por outro lado, é um campo de força reativo de propósito geral, projetado especificamente para hidrocarbonetos e capaz de lidar com quebras de ligação e altas temperaturas. Portanto, com base nesta validação cruzada — onde o AIREBO-M demonstrou similaridade no comportamento mecânico (Figura 3.3) com nossa referência DFT/MLIP a 300 K e oferece a robustez e transferibilidade necessárias para o estudo em alta temperatura ele foi selecionado como o potencial de escolha para todas as simulações de produção deste capítulo.

Com base nessa validação, o potencial AIREBO-M foi empregado para todas as simulações de produção, que investigaram duas classes de estruturas: a monocamada 2D e seus nanotubos derivados (PAI-GNTs). A monocamada consistiu em uma supercélula periódica com 5712 átomos. Para os nanotubos, foram exploradas duas quiralidades principais, $(m,0)$ e $(0,n)$. Para permitir uma análise comparativa consistente, foram escolhidos três diâmetros distintos para cada quiralidade ($\approx 5, 10$ e 20 \AA), e o comprimento de todos os nanotubos foi mantido em $\approx 100 \text{ \AA}$. Os parâmetros estruturais detalhados dos seis sistemas de nanotubos investigados estão sumarizados na Tabela 3.1.

Quiralidade (m, n)	Comprimento (\AA)	Diâmetro (\AA)	Número de Átomos
(0,2)	98.95	4.59	528
(0,5)	98.95	11.47	1320
(0,9)	98.95	20.64	2376
(2,0)	100.88	5.73	672
(4,0)	100.88	11.45	1344
(7,0)	100.88	20.04	2352

Tabela 3.1 – Parâmetros estruturais dos seis nanotubos de PAI-G (PAI-GNTs) investigados neste trabalho.

O protocolo geral de simulação incluiu uma etapa inicial de equilíbrio de 50 ps no ensemble NPT a 300 K para eliminar tensões residuais. Subsequentemente, foram executados dois procedimentos distintos: uma rampa de aquecimento de 300 K a 10000 K para análise térmica da monocamada, e ensaios de tração uniaxial a uma taxa de deformação de 10^9 s^{-1} a 300 K para a análise mecânica de todas as estruturas. Durante a deformação, as direções transversais foram acopladas a um barostato para permitir o relaxamento e contabilizar o efeito de Poisson.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Estabilidade Térmica da Monocamada

A estabilidade térmica da monocamada de PAI-G foi investigada quantitativamente por meio de uma simulação de rampa de aquecimento de 300 K a 10000 K, cujos resultados para

a energia total e a capacidade térmica são apresentados na Figura 3.4. A curva de energia total (em verde) exibe um aumento progressivo com a temperatura, com uma acentuada mudança de inclinação na região entre 2000 e 3000 K, indicativa de uma transição de fase. Essa transição é evidenciada de forma clara pelo pico agudo na capacidade térmica a volume constante (C_V , em laranja), que marca a absorção de calor latente durante a fusão. O ponto de fusão do PAI-G é determinado como sendo de aproximadamente 2300 K, correspondente à região de maior variação energética. Este valor é significativamente inferior ao do grafeno ($\approx 4510K$), o que pode ser atribuído à menor conectividade e à maior complexidade topológica da rede do PAI-G, que contém anéis de 5, 6 e 7 membros, tornando-a termicamente menos robusta que a rede puramente hexagonal.

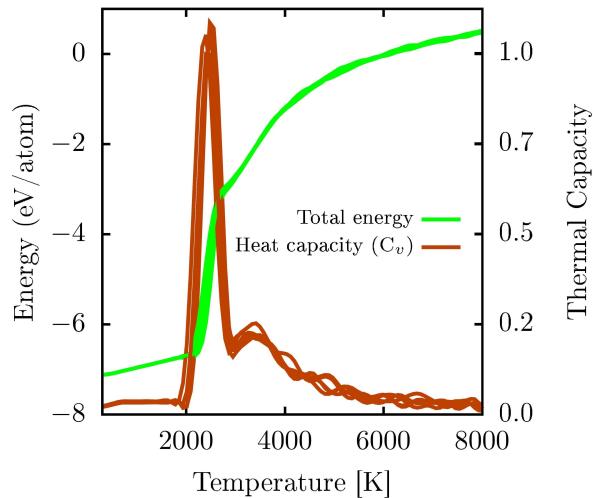


Figura 3.4 – Análise da resposta térmica da monocamada de PAI-G durante uma simulação de rampa de aquecimento. As curvas mostram a evolução da energia total por átomo (em verde, eixo esquerdo) e da capacidade térmica a volume constante (C_V , em laranja, eixo direito) em função da temperatura. O pico acentuado na capacidade térmica em aproximadamente 2300 K evidencia a transição de fase, correspondente ao ponto de fusão do material.

Para elucidar as transformações estruturais que ocorrem durante o processo de fusão, foram analisados snapshots da simulação em temperaturas representativas, conforme detalhado na Figura 3.5. A 300 K (pained a), a estrutura se encontra em seu estado fundamental, perfeitamente ordenada e cristalina. Ao atingir 2140 K (pained b), a rede ainda mantém sua integridade geral, mas já apresenta a nucleação dos primeiros defeitos, como vacâncias. O processo de fusão se torna evidente a 2280 K (pained c), onde coexistem regiões sólidas e uma fase desordenada. Nesta fase, observa-se a formação de nanoporos e de Cadeias Atômicas Lineares (LACs), indicando o colapso da estrutura 2D. Finalmente, em temperaturas muito elevadas, como 8000 K (pained d), a estrutura se desintegra completamente e o material transita para uma fase gasosa, composta por átomos de carbono e pequenos aglomerados dispersos.

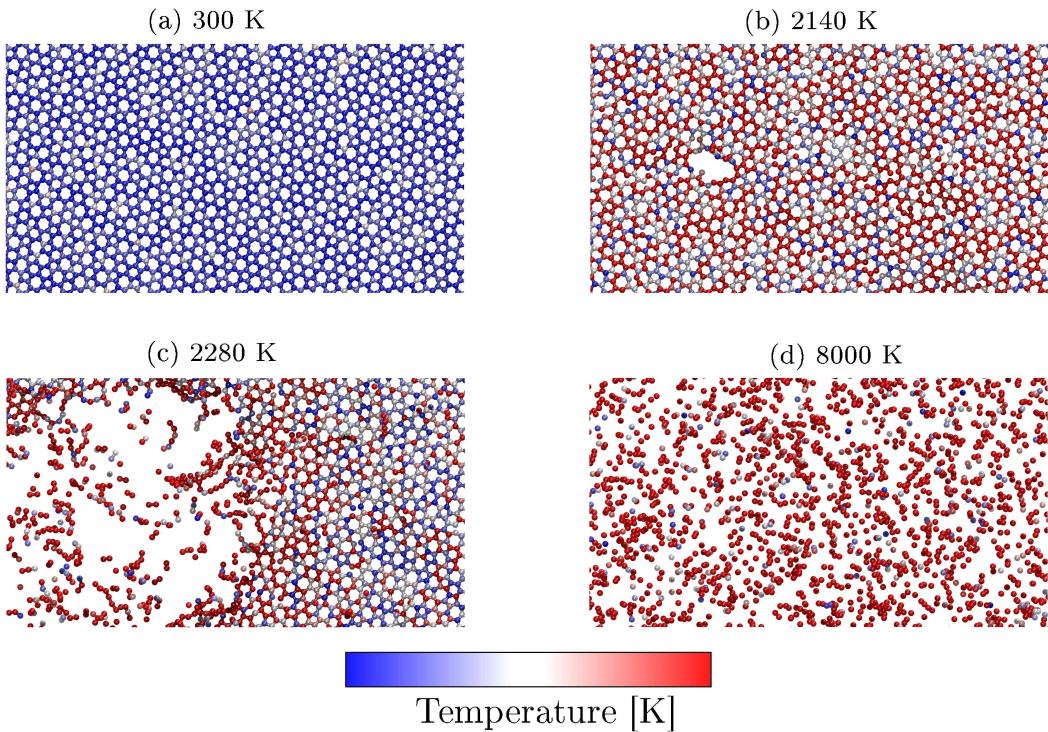


Figura 3.5 – Snapshots representativos da simulação de aquecimento, ilustrando a evolução estrutural da monocamada de PAI-G em diferentes temperaturas. (a) Estrutura cristalina e ordenada a 300 K. (b) Início da formação de defeitos na rede a 2140 K. (c) Estrutura parcialmente fundida a 2280 K, mostrando a coexistência de fases sólida e desordenada, com a formação de nanoporos e Cadeias Atômicas Lineares (LACs). (d) Fase gasosa a 8000 K, indicando a completa desintegração do material. A escala de cores representa a temperatura atômica local.

3.3.2 Resposta Mecânica da Monocamada

Uma vez estabelecida sua estabilidade térmica, a resposta mecânica da monocamada de PAI-G sob tração uniaxial a 300 K foi investigada. As curvas de tensão-deformação, apresentadas na Figura 3.6, revelam uma resposta marcadamente anisotrópica. O material é consistentemente mais rígido e mais resistente quando a tensão é aplicada na direção y. Essa anisotropia é uma consequência direta da topologia da rede, que possui uma maior densidade de ligações químicas alinhadas com a direção y, conferindo maior resistência à deformação nesse eixo. A análise quantitativa, sumarizada na Tabela 3.1, mostra um Módulo de Young de $706,6 \pm 70,8$ GPa na direção x e $815,2 \pm 35,4$ GPa na direção y. A tensão de ruptura também é superior na direção y (94,5 GPa) em comparação com a direção x (83,9 GPa), embora a fratura ocorra em deformações similares, em torno de 13-14% para ambas as direções.

Para elucidar os mecanismos de falha em escala atômica, foram analisadas as distribuições de tensão de von Mises durante a simulação. A Figura 3.7 detalha o processo de fratura sob tensão na direção x. A estrutura suporta a deformação com acúmulo de tensão até aproximadamente 13% de deformação (papel b). Ao atingir 14% (papel c), a estrutura fratura

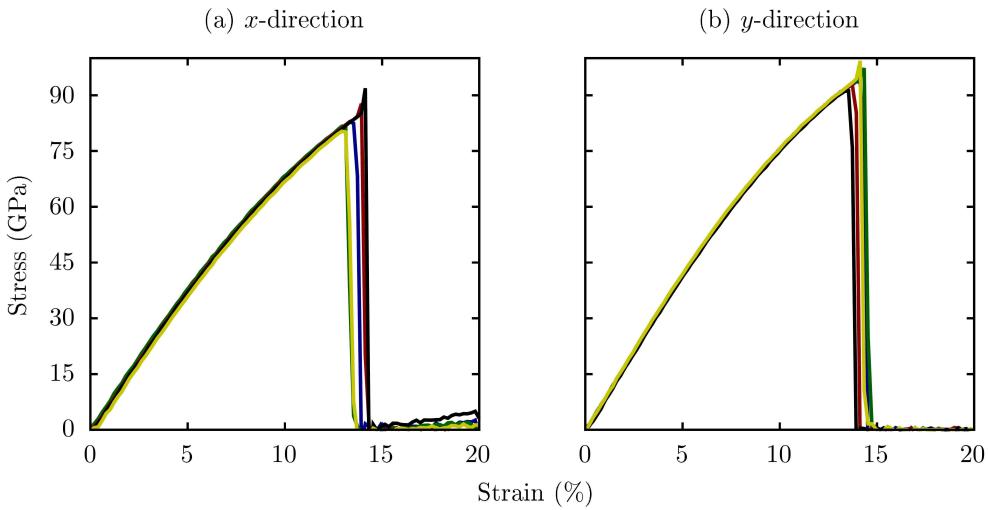


Figura 3.6 – Curvas de tensão-deformação para a monocamada de PAI-G sob tração uniaxial nas direções (a) x e (b) y a 300 K. As diferentes curvas em cada painel representam simulações com configurações de velocidade inicial distintas, demonstrando a consistência dos resultados. A diferença na inclinação e na tensão de ruptura entre as direções evidencia a resposta mecânica anisotrópica do material.

de forma abrupta, com a nucleação de uma trinca que se propaga rapidamente em uma direção perpendicular à da tensão aplicada. Um aspecto notável deste mecanismo é a formação de Cadeias Atômicas Lineares (LACs) altamente tensionadas, que conectam as bordas da fratura antes da separação completa do material (pained d).

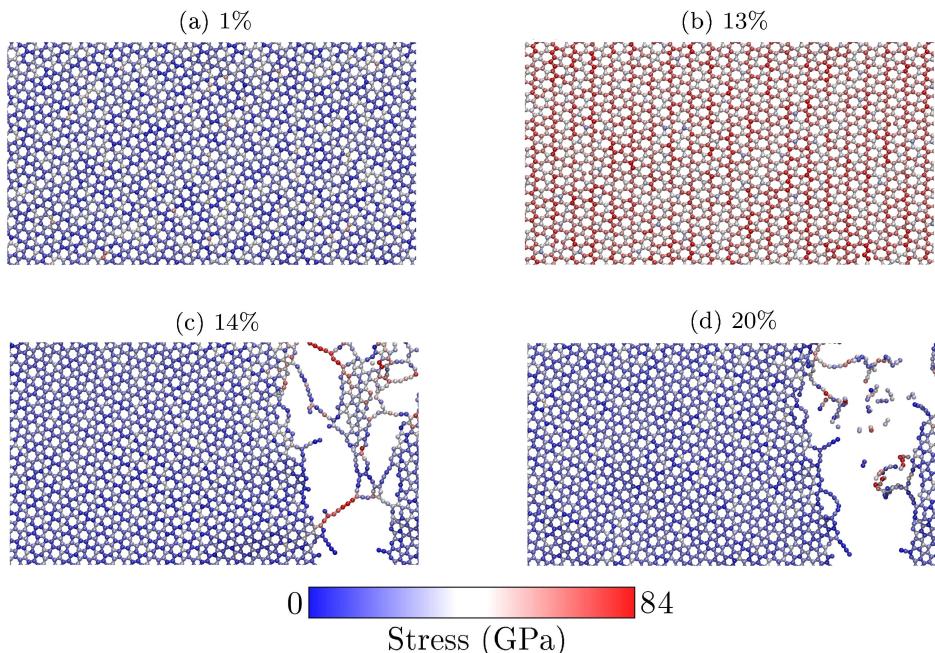


Figura 3.7 – Snapshots representativos do mecanismo de fratura da monocamada de PAI-G sob tração na direção x. A cor dos átomos representa a tensão de von Mises local. Os painéis mostram a evolução da estrutura em diferentes níveis de deformação: (a) 1%, (b) 13% (próximo à ruptura), (c) 14% (início da fratura), e (d) 20% (fratura completa). Destaca-se a formação de Cadeias Atômicas Lineares (LACs) na região da ruptura.

O processo de fratura sob tensão na direção y, ilustrado na Figura 3.8, é análogo ao observado na direção x. A estrutura acumula tensão até atingir a deformação crítica (painel b), momento no qual ocorre a fratura súbita (painel c), com a propagação de uma trinca e a subsequente formação de LACs até a separação total (painel d). A presença de LACs em ambos os cenários de fratura é um mecanismo característico de dissipação de energia em materiais de carbono sp^2 e confirma um comportamento de fratura dúctil para o PAI-G, apesar do colapso abrupto da tensão após a deformação crítica.

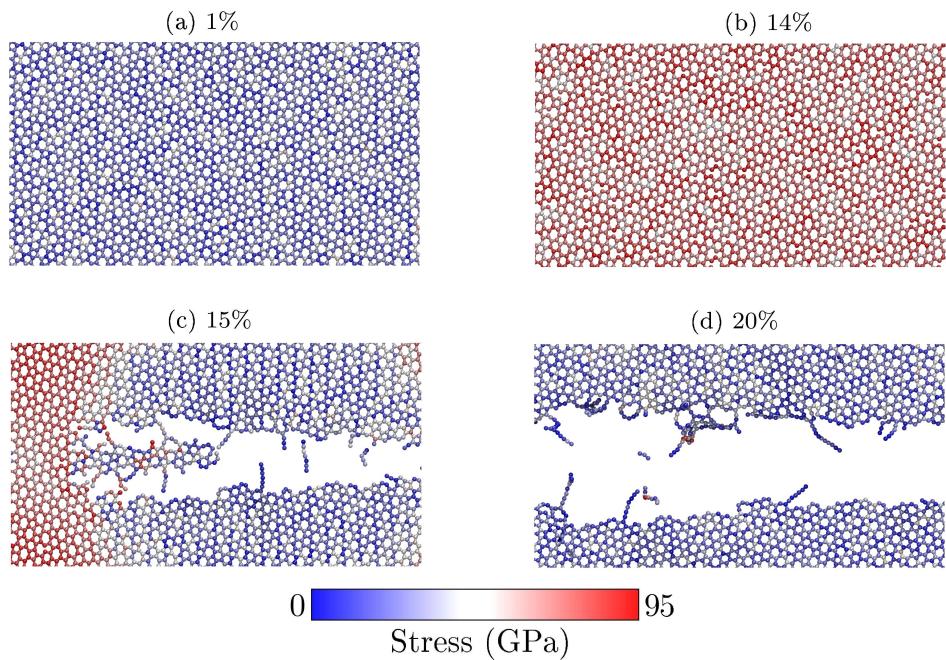


Figura 3.8 – Snapshots representativos do mecanismo de fratura da monocamada de PAI-G sob tração na direção y, análogo ao processo na direção x. Os painéis ilustram a evolução em (a) 1%, (b) 14%, (c) 15%, e (d) 20% de deformação. A cor dos átomos corresponde à tensão de von Mises, evidenciando o acúmulo de tensão e a propagação da fratura.

Para compreender a origem atômica da falha mecânica, a evolução da hibridização das ligações foi analisada durante o processo de deformação (Figura 3.8). A estrutura inicial é predominantemente sp^2 , mas à medida que a deformação aumenta, observa-se uma conversão progressiva de ligações sp^2 para ligações do tipo sp^3 . Próximo ao ponto de ruptura, quase 50% das ligações já foram convertidas, indicando que este processo de re-hibridização, decorrente do estiramento e da distorção angular das ligações, enfraquece a rede planar e atua como um mecanismo precursor da fratura.

3.3.3 Propriedades Mecânicas dos Nanotubos (PAI-GNTs)

A análise dos nanotubos (PAI-GNTs) revelou uma forte dependência das propriedades mecânicas com a geometria do sistema, nomeadamente o diâmetro e a quiraldade. As curvas de tensão-deformação para todas as configurações estudadas são apresentadas na Figura

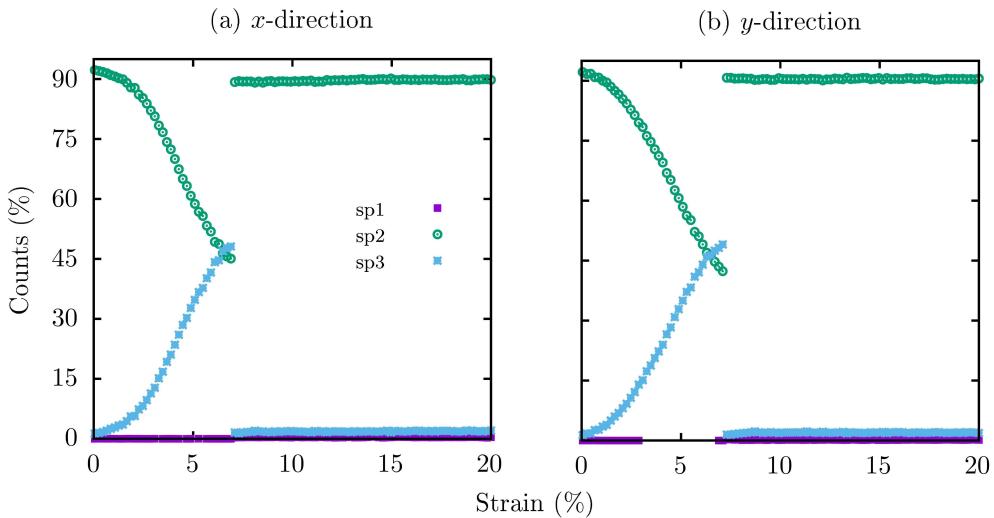


Figura 3.9 – Análise da evolução da hibridização das ligações C-C (sp, sp^2 e sp^3) em função da deformação aplicada na monocamada de PAI-G para as direções (a) x e (b) y. O gráfico mostra a conversão progressiva de ligações sp^2 (círculos) para ligações do tipo sp^3 (estrelas) à medida que a deformação aumenta, indicando que a re-hibridização atua como um mecanismo precursor da fratura.

3.9, e os dados quantitativos extraídos estão compilados na Tabela 3.2. A análise dos resultados revela duas tendências principais: uma forte modulação das propriedades em função do diâmetro e uma convergência para o comportamento da monocamada 2D para diâmetros maiores.

Os nanotubos de menor diâmetro ($\approx 5 \text{ \AA}$), como o PAI-GNT(0,2) e o PAI-GNT(2,0), mostraram-se significativamente menos rígidos e resistentes em comparação com a monocamada. O Módulo de Young para o PAI-GNT(0,2), por exemplo, é de 657 GPa, cerca de 20% inferior à média da monocamada. Essa redução na estabilidade mecânica é atribuída a dois fatores principais: a alta curvatura da estrutura, que induz tensão nas ligações sp^2 , e as interações repulsivas de van der Waals entre as paredes internas do tubo. Uma característica única desses tubos de diâmetro pequeno é a presença de um regime plástico após a deformação crítica, evidenciado pelos platôs nas curvas de tensão-deformação (Figura 3.10a e 3.10d), que correspondem a constantes reconstruções de ligações antes da fratura completa.

À medida que o diâmetro do nanotubo aumenta, os efeitos de curvatura diminuem e as propriedades mecânicas convergem sistematicamente para os valores da monocamada 2D. Para os tubos de maior diâmetro ($\approx 20 \text{ \AA}$), como o PAI-GNT(0,9) e o PAI-GNT(7,0), o regime plástico desaparece e os desvios no Módulo de Young em relação à monocamada tornam-se inferiores a 10%. A quiralidade também se mostrou um fator determinante: os nanotubos da família (0,n), que são enrolados ao longo do vetor a da monocamada, têm suas propriedades convergindo para os valores da direção x da folha 2D ($\approx 707 \text{ GPa}$). Em contrapartida, os nanotubos da família (m,0), enrolados ao longo do vetor b, convergem para os valores da direção y, que é mais rígida ($\approx 815 \text{ GPa}$), o que explica por que estes nanotubos

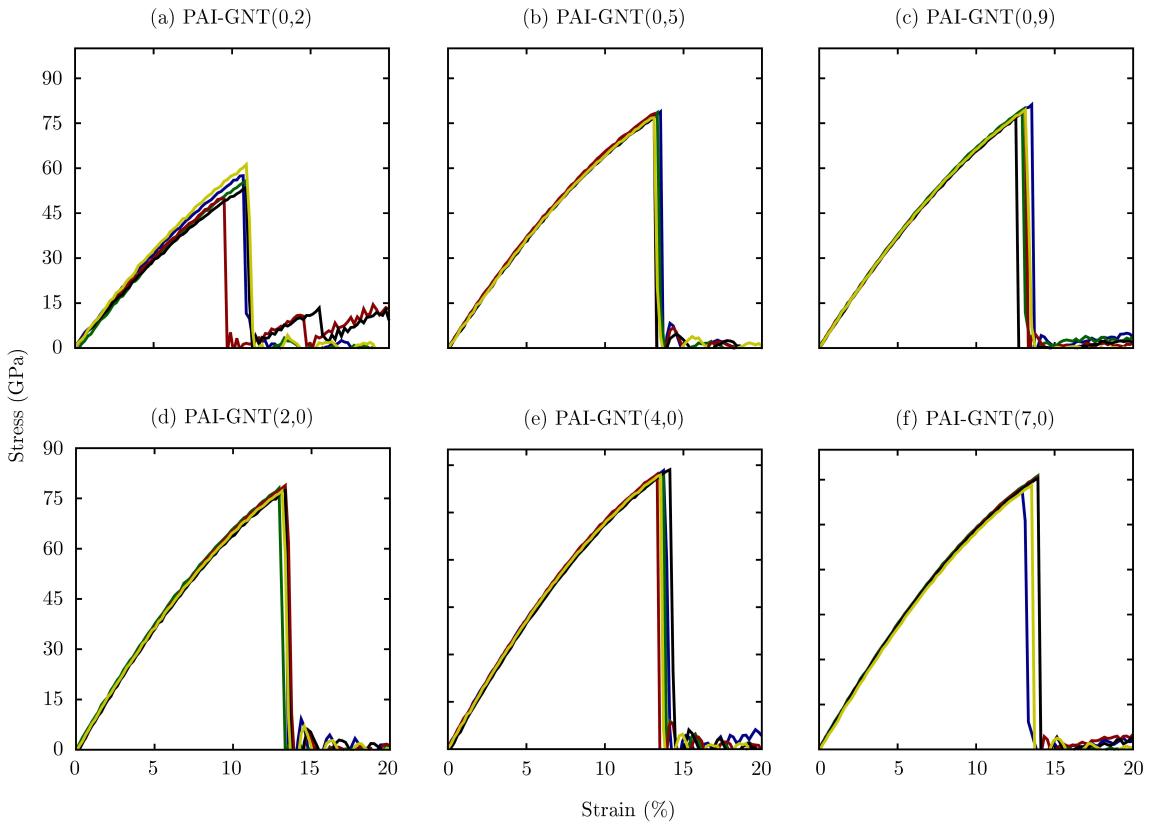


Figura 3.10 – Curvas de tensão-deformação para os nanotubos de PAI-G (PAI-GNTs) sob tração uniaxial a 300 K. Os painéis (a-c) correspondem à quiralidade $(0,n)$ e os painéis (d-f) à quiralidade $(m,0)$, ambos para diâmetros crescentes. As diferentes curvas em cada painel representam simulações com configurações de velocidade inicial distintas. Os gráficos ilustram o aumento da rigidez com o diâmetro e a presença de um regime plástico nos tubos de menor diâmetro (a, d).

apresentam um Módulo de Young consistentemente superior, chegando a 891 GPa no caso do PAI-GNT(7,0).

O processo de fratura dos nanotubos, exemplificado para os casos de diâmetro intermedio PAI-GNT(0,5) e PAI-GNT(4,0) nas Figuras 3.10 e 3.11, respectivamente, mostrou-se análogo ao da monocamada. Em ambos os casos, a estrutura suporta a deformação com acúmulo de tensão até o ponto crítico, seguido por uma fratura abrupta com a propagação de uma trinca e a formação de Cadeias Atômicas Lineares (LACs) que conectam as duas partes fraturadas antes do colapso final. Isso confirma que, embora as propriedades quantitativas sejam moduladas pela geometria 1D, os mecanismos de falha atômica fundamentais do PAI-G são preservados ao se passar da folha 2D para os nanotubos.

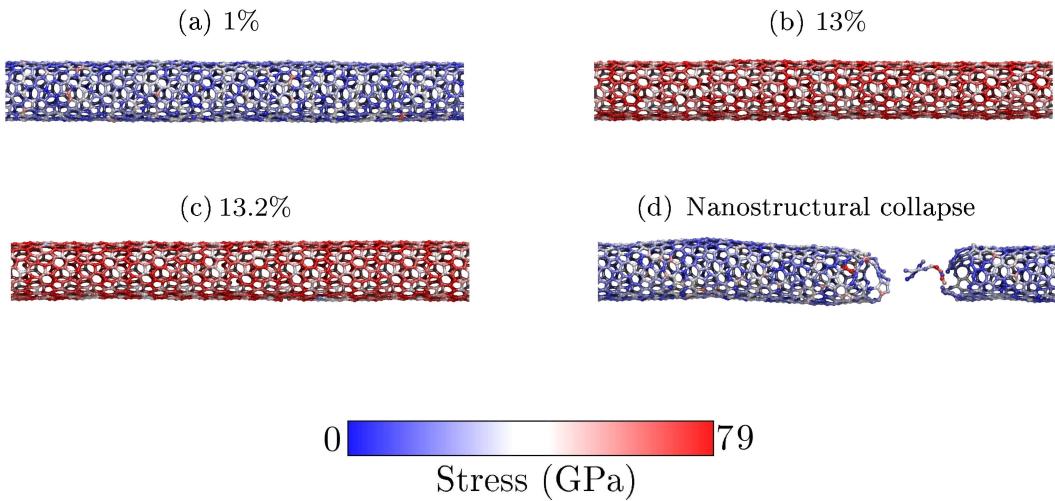


Figura 3.11 – Snapshots representativos do mecanismo de fratura do nanotubo PAI-GNT(0,5), com a cor dos átomos representando a tensão de von Mises. Os painéis mostram a evolução da estrutura em diferentes níveis de deformação: (a) 1,0%, (b) 13,0% (próximo à tensão de ruptura), (c) 13,2% (início da fratura), e (d) 15,5% (colapso nanoestrutural).

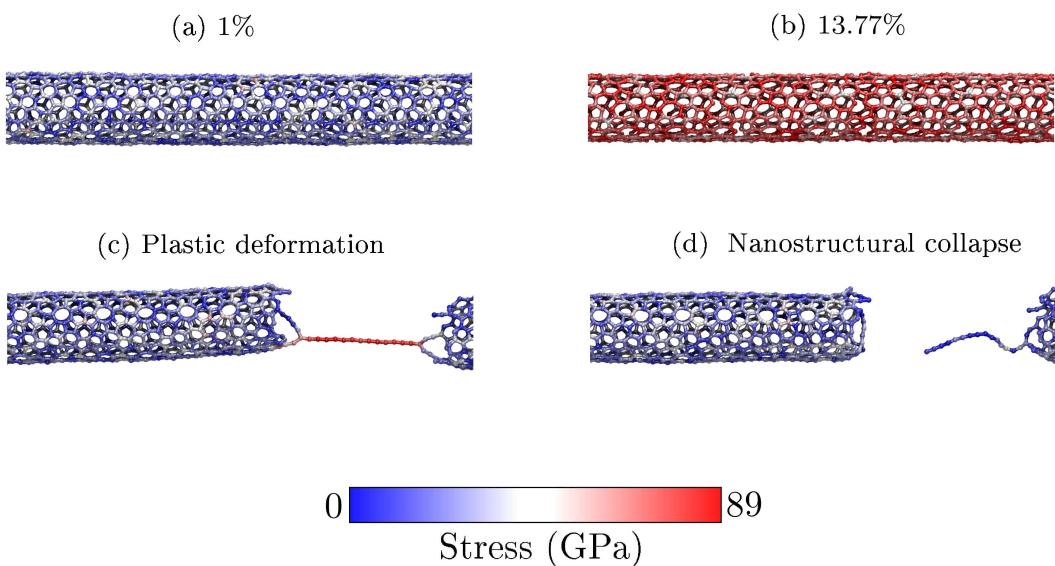


Figura 3.12 – Snapshots representativos do mecanismo de fratura do nanotubo PAI-GNT(4,0), de quiralidade distinta. Os painéis ilustram a evolução em (a) 1,0%, (b) 13,77% (tensão de ruptura), (c) 17,0% (regime de deformação plástica com formação de uma Cadeia Atômica Linear - LAC), e (d) 20,0% (colapso final após a ruptura da LAC).

4 DESIGN COMPUTACIONAL E CARACTERIZAÇÃO DO NANOPOROUS GRAPHENE (NPG)

4.1 INTRODUÇÃO

A criação de porosidade em materiais de carbono bidimensionais é uma estratégia promissora para o desenvolvimento de sistemas com funcionalidades avançadas, visando aplicações em catálise, sensoriamento e membranas de filtração. Neste capítulo, apresentamos o design computacional e a caracterização de uma nova família de alótropos de carbono porosos, denominada Nanoporous Graphene (NPG) [23]. Essas estruturas, ilustradas na Figura 4.1, foram concebidas a partir da interconexão periódica de nanofitas de grafeno do tipo armchair (AGNRs) por meio de pontes de carbono sp^2 , resultando em uma rede 2D estável composta por anéis de 3, 6 e 12 membros. O objetivo deste estudo é investigar de forma abrangente as propriedades estruturais, de estabilidade, eletrônicas e mecânicas da família NPG-n, onde n (variando de 3 a 9) representa a largura da AGNR constituinte, utilizando uma abordagem multiescala que combina Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e simulações de dinâmica molecular clássica.

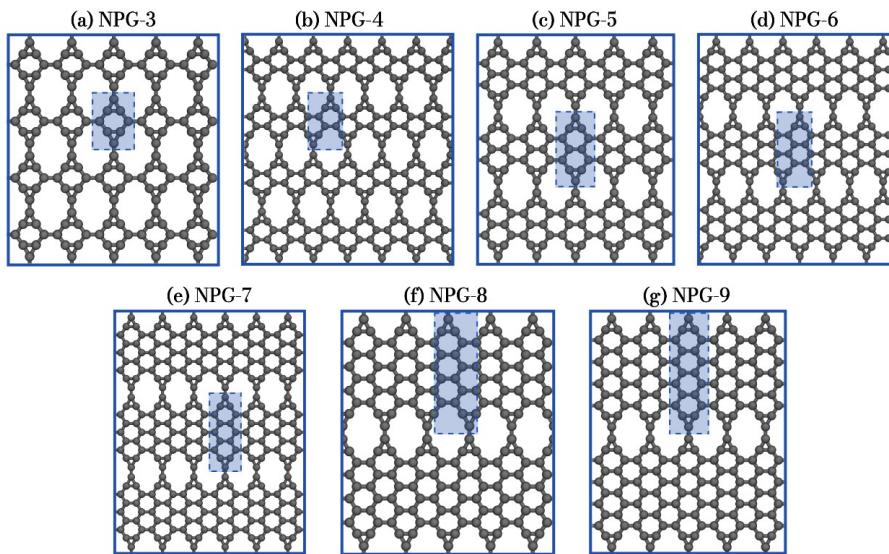


Figura 4.1 – Representação das estruturas da família Nanoporous Graphene (NPG-n), com n variando de 3 a 9. Cada estrutura é formada pela junção lateral de nanofitas de grafeno do tipo armchair. As células unitárias de cada sistema estão destacadas em azul.

4.2 ESTRUTURA E ESTABILIDADE

A viabilidade de qualquer novo material proposto depende de sua estabilidade. As estruturas da família NPG foram otimizadas via DFT (utilizando o software VASP com o funcional PBE) e sua estabilidade foi avaliada por meio de três critérios: energético, dinâmico e térmico. A análise da energia coesiva em função da largura da nanofita (n), apresentada na Figura 4.2, revelou que a estabilidade das estruturas aumenta (a energia coesiva se torna mais negativa) para nanofitas mais largas, com os valores se aproximando assintoticamente do valor do grafeno. Isso indica que, embora porosas, as estruturas NPG possuem alta estabilidade energética, comparável a outros alótropos de carbono já sintetizados.

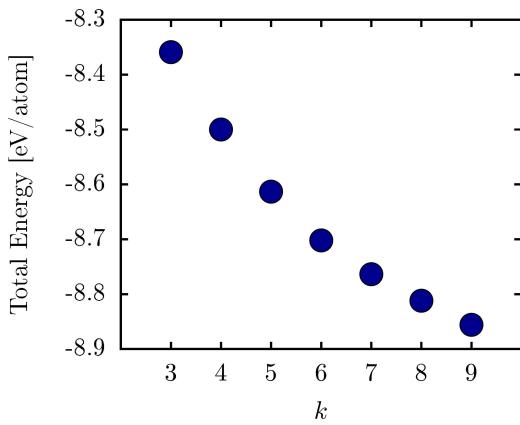


Figura 4.2 – Energia coesiva por átomo para a família de alótropos NPG- n em função da largura da nanofita de grafeno armchair (n). A tendência decrescente da energia indica que a estabilidade da estrutura aumenta para nanofitas mais largas, aproximando-se assintoticamente da estabilidade do grafeno.

A estabilidade térmica da família NPG foi investigada por meio de simulações de dinâmica molecular ab initio (AIMD). Para isso, os sistemas foram submetidos a uma temperatura de 1000 K no ensemble NVT por um período de 5 ps, com um passo de tempo de 1 fs. Os resultados, exemplificados para o caso representativo do NPG-9 na Figura 4.3, demonstram a notável robustez da estrutura. A evolução temporal da energia total do sistema (painel esquerdo) permanece constante ao longo de toda a simulação, com flutuações mínimas em torno de um valor médio estável, indicando a ausência de transições de fase ou processos de decomposição. A inspeção da configuração atômica ao final dos 5 ps não revela qualquer quebra de ligação ou reconstrução da rede, apenas as deformações vibracionais esperadas para uma temperatura tão elevada. Este conjunto de observações confirma a alta estabilidade térmica da família NPG, indicando que os materiais são capazes de manter sua integridade estrutural sob condições de alta temperatura.

Adicionalmente, a estabilidade dinâmica foi verificada pelo cálculo das curvas de dispersão de fônon para todas as estruturas NPG- n , cujos resultados estão compilados na Figura

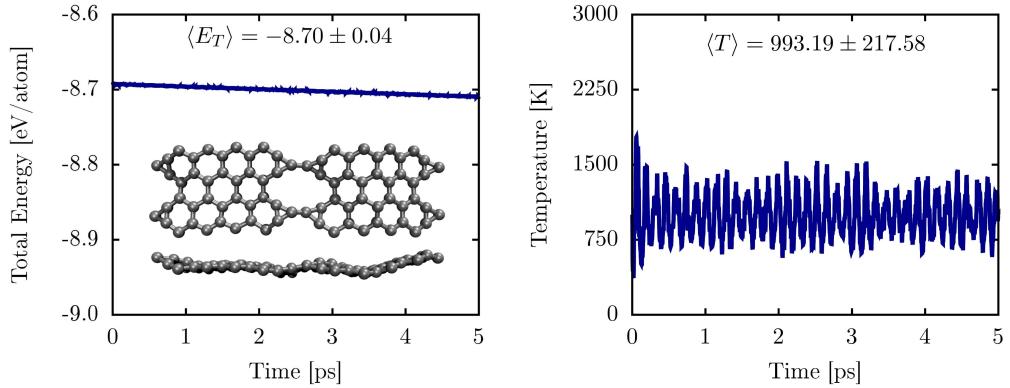


Figura 4.3 – Análise de estabilidade térmica do NPG-9, como caso representativo da família NPG, por meio de simulações de dinâmica molecular ab initio (AIMD) a 1000 K. (Esquerda) Evolução da energia total por átomo ao longo de 5 ps. O perfil de energia constante e a integridade da estrutura ao final (detalhe) atestam a estabilidade térmica. (Direita) Flutuação da temperatura do sistema, que se mantém em torno do valor alvo de 1000 K.

4.4. A análise dos espectros revela que as estruturas com largura ímpar (NPG-3, -5, -7 e -9) são dinamicamente estáveis, exibindo espectros livres de frequências imaginárias em toda a Zona de Brillouin. Em contraste, as estruturas com largura par (NPG-4, -6 e -8) apresentam pequenos modos imaginários de baixa magnitude (aproximadamente 0.1 THz) próximos ao ponto Γ . A ausência de frequências imaginárias nos casos de n ímpar é uma evidência direta de que eles correspondem a mínimos verdadeiros na superfície de energia potencial. Os pequenos modos imaginários observados nos casos de n par, por sua vez, são atribuídos a tensões intrínsecas na rede e não indicam uma instabilidade fundamental, uma vez que podem ser facilmente removidos com a aplicação de uma pequena deformação biaxial. Portanto, a análise de fônons comprova que a família NPG é, de modo geral, dinamicamente estável e fisicamente viável.

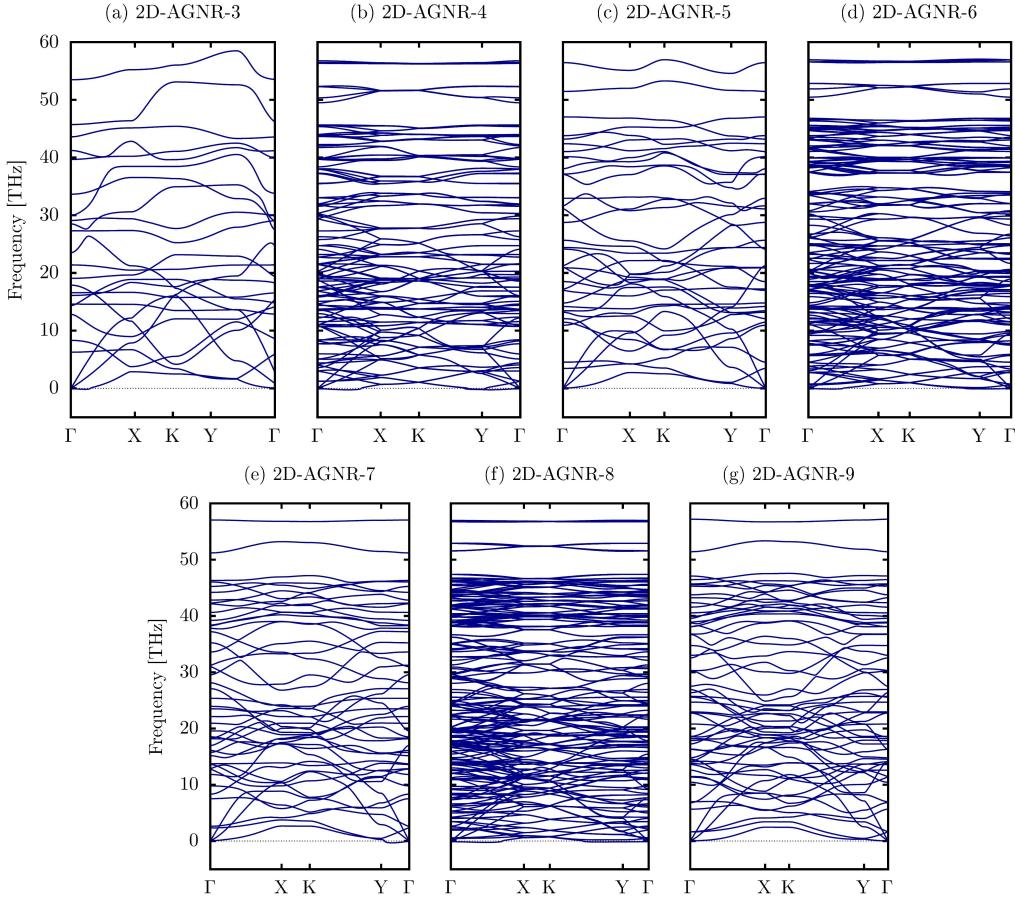


Figura 4.4 – Curvas de dispersão de fônon para toda a família de materiais NPG-n, com n variando de 3 (a) a 9 (g), calculadas via DFT. A ausência de frequências imaginárias significativas na maioria dos espectros, em particular para as estruturas de n ímpar, comprova a estabilidade dinâmica da família NPG.

4.3 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

A caracterização eletrônica, realizada por meio de cálculos de estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) via DFT, revelou informações cruciais sobre a natureza condutora da família NPG. Os resultados, compilados na Figura 4.5, demonstram que todas as estruturas NPG-n são intrinsecamente metálicas, caracterizadas pela ausência de um band gap e pela presença de múltiplas bandas que cruzam o nível de Fermi (E_F). Uma análise mais detalhada das bandas revela uma condutividade anisotrópica, com o material exibindo comportamento semicondutor ao longo de direções específicas da Zona de Brillouin (como o caminho Γ -K), enquanto se mantém metálico em outras (como Γ -Y). Essa anisotropia no transporte eletrônico oferece potencial para o controle direcional de corrente em nanoeletrônica.

A análise da Densidade de Estados Projetada (PDOS) elucida a origem desse comporta-

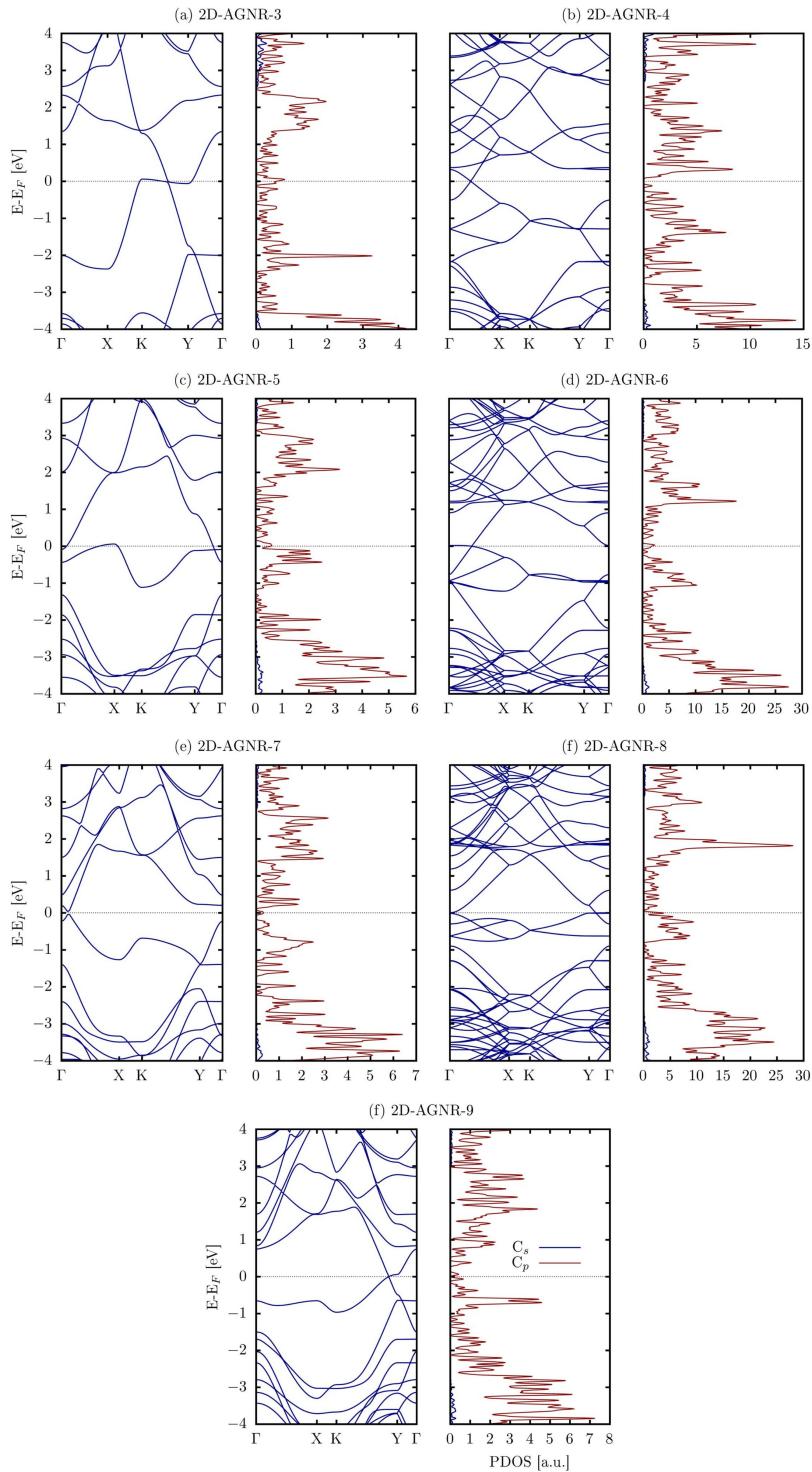


Figura 4.5 – Estrutura de bandas eletrônicas e a correspondente Densidade de Estados Parcial (PDOS) para toda a família de alótropos NPG-n (com n variando de 3 a 9). Em todos os casos, a presença de múltiplas bandas cruzando o nível de Fermi ($E_F = 0$ eV) confirma a natureza metálica intrínseca dos materiais. A PDOS revela que os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi são predominantemente formados pela contribuição dos orbitais p , o que é característico da rede de elétrons π deslocalizados em sistemas de carbono sp^2 .

mento, mostrando que os estados próximos ao nível de Fermi são predominantemente formados por orbitais do tipo p, com uma contribuição negligível dos orbitais s. Essa dominância dos orbitais p é uma assinatura da rede de elétrons π deslocalizados, típica de sistemas de carbono sp², que serve como base para a alta mobilidade de portadores de carga. De forma análoga ao grafeno, a família NPG também exibe a formação de cones de Dirac, sendo que alguns se apresentam ligeiramente inclinados e acima do nível de Fermi. Em conjunto, esses resultados indicam que a introdução de porosidade periódica na rede não altera fundamentalmente o comportamento metálico esperado para uma rede de carbono sp² estendida.

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas da família NPG foram investigadas em detalhe por meio de simulações de dinâmica molecular clássica (MD) com o software LAMMPS e o potencial reativo AIREBO. O protocolo de simulação envolveu uma rigorosa preparação do sistema, com uma etapa de equilíbrio no ensemble NPT a 300 K por 250 ps para relaxar tensões residuais, seguida por 250 ps de termalização no ensemble NVT à mesma temperatura. Após o equilíbrio, os ensaios de tração uniaxial foram conduzidos a 300 K, aplicando-se uma taxa de deformação constante de $10^9 s^{-1}$ e utilizando um barostato na direção transversal para garantir uma condição de tensão uniaxial com pressão nula.

A resposta mecânica da família NPG-n (com n variando de 3 a 9) sob deformação uniaxial nas direções x e y é apresentada nas curvas tensão-deformação da Figura 4.6. Uma inspeção inicial dessas curvas revela imediatamente uma forte anisotropia mecânica: todas as estruturas NPG-n são sistematicamente mais rígidas e suportam maiores tensões na direção y, que é perpendicular às nanofitas, quando comparadas à direção x, paralela às fitas de grafeno.

Essa diferença é particularmente evidente para os sistemas mais estreitos (n=3–5), nos quais tanto o módulo de Young quanto a tensão última são significativamente maiores na direção y. No entanto, à medida que n aumenta, a anisotropia tende a diminuir. Para n = 6, observa-se um ponto de transição importante: a tensão crítica na direção x torna-se comparável ou até ligeiramente superior à da direção y. A partir desse ponto (n ≥ 7), o comportamento muda de regime a resistência mecânica na direção x supera progressivamente a da direção y, indicando que o aumento da largura das nanofitas confere maior estabilidade ao carregamento paralelo.

Essa evolução é consistente com o processo de aproximação gradual do comportamento mecânico do grafeno contínuo, onde a presença de regiões porosas tem influência cada vez menor conforme a largura das fitas aumenta. Os valores quantitativos de módulo de Young, tensão última e deformação crítica listados na Tabela 4.1 reforçam essa interpretação, evi-

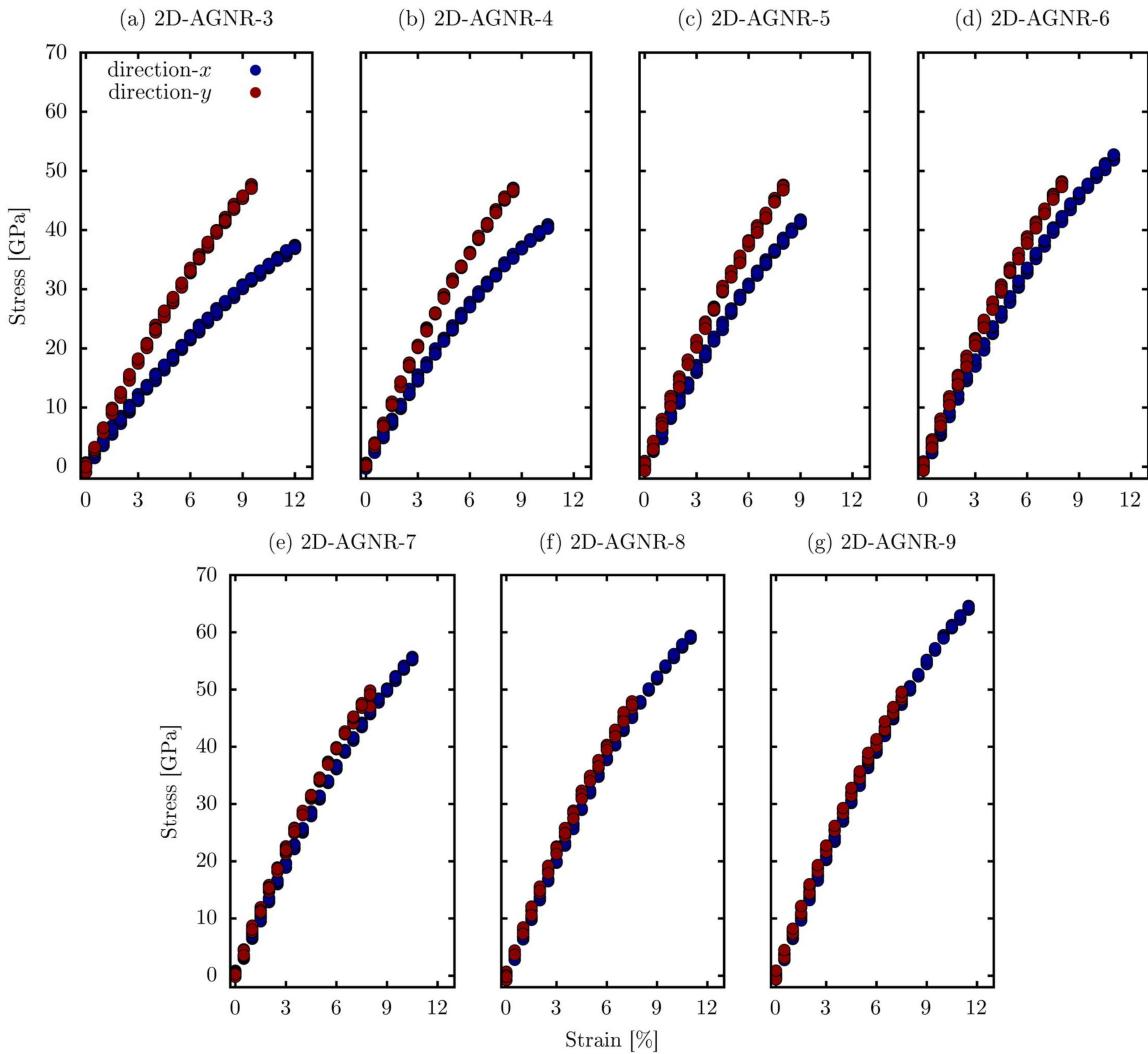


Figura 4.6 – Curvas de tensão-deformação para toda a família de materiais NPG-n (com n variando de 3 a 9) sob tração uniaxial nas direções x (azul) e y (vermelho) a 300 K. As curvas evidenciam a forte anisotropia mecânica dos materiais, que são consistentemente mais rígidos na direção y. Observa-se também que o grau de anisotropia diminui para nanofitas mais largas (maior n).

denciando um crescimento monotônico da resistência na direção x para n maiores, enquanto as propriedades na direção y se mantêm praticamente constantes ao longo da série.

A análise quantitativa dessas curvas permite extrair as principais propriedades mecânicas do material, que estão summarizadas na Tabela 4.1. A tabela confirma numericamente as tendências observadas. O Módulo de Young varia significativamente, de 394 GPa para NPG-3 na direção x até 758 GPa para NPG-9 na direção y, evidenciando a alta rigidez do material, apesar de sua natureza porosa. A tensão de ruptura (σ_C) também exibe essa anisotropia, sendo consistentemente maior na direção x para nanofitas mais largas ($n \geq 6$), embora a fratura ocorra em deformações menores na direção y.

Para compreender a origem atômica dessa resposta anisotrópica, os mecanismos de fra-

Tabela 4.1 – Propriedades mecânicas do NPG-n sob deformação aplicada nas direções x e y.

n	Direção-x			Direção-y		
	Y_M (GPa)	σ_C (GPa)	ε_C (%)	Y_M (GPa)	σ_C (GPa)	ε_C (%)
3	394.4 ± 2.3	37.7 ± 0.3	12.3 ± 0.1	619.3 ± 4.5	48.4 ± 1.0	9.8 ± 0.3
4	498.7 ± 8.5	42.1 ± 0.4	11.1 ± 0.3	693.0 ± 7.6	49.1 ± 1.1	9.0 ± 0.3
5	557.6 ± 2.9	42.2 ± 0.3	9.3 ± 0.1	718.2 ± 8.7	49.7 ± 1.2	8.7 ± 0.3
6	595.1 ± 12.0	53.9 ± 0.8	11.6 ± 0.4	729.1 ± 4.1	49.5 ± 0.8	8.4 ± 0.1
7	650.9 ± 5.1	56.6 ± 0.1	10.9 ± 0.4	756.7 ± 9.4	50.0 ± 0.5	8.1 ± 0.1
8	665.8 ± 9.5	61.0 ± 0.7	11.6 ± 0.2	754.2 ± 10.5	49.8 ± 1.3	7.9 ± 0.2
9	685.8 ± 11.2	65.3 ± 0.8	11.8 ± 0.2	758.1 ± 9.5	50.6 ± 1.1	7.9 ± 0.2

tura foram investigados por meio de mapas de tensão de von Mises. A Figura 4.7 detalha o processo para o NPG-3, o caso com a nanofita mais estreita. Sob deformação na direção x (painéis a-d), a tensão se acumula ao longo das nanofitas, e a fratura ocorre a 12,4% de deformação, com a propagação da trinca dentro do segmento da nanofita. Em contraste, na direção y (painéis e-h), a tensão se concentra nas pontes de carbono que formam a heterojunção. A fratura ocorre a uma deformação menor, de 9,8%, e se localiza exatamente na região da junção, com a formação de algumas Cadeias Atômicas Lineares (LACs).

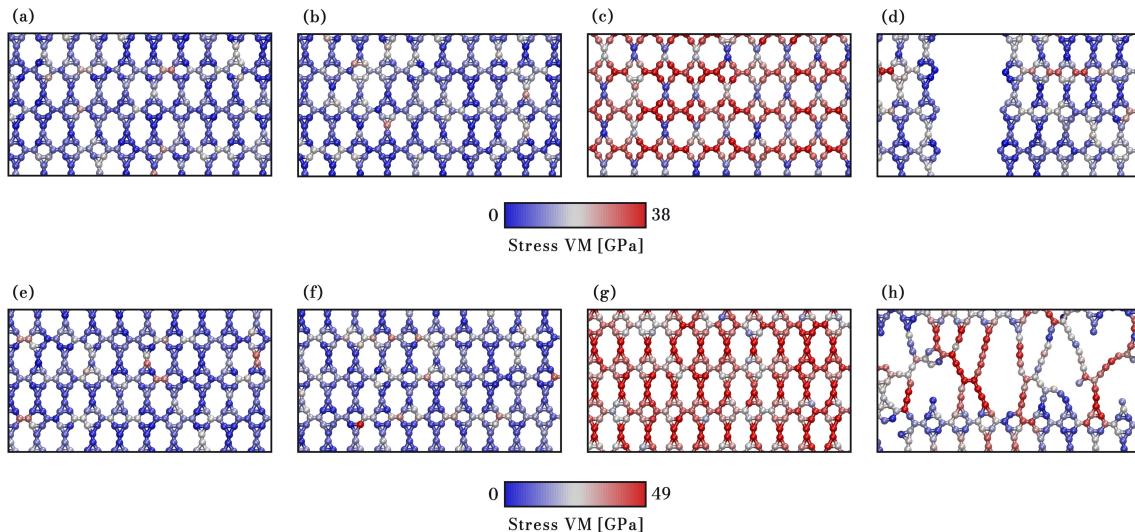


Figura 4.7 – Mecanismo de fratura do NPG-3 (caso com a nanofita mais estreita) sob tração uniaxial a 300 K, com a cor representando a tensão de von Mises. (a-d) Evolução da fratura sob deformação na direção x (em 0%, 1%, 12% e 12,4% de deformação, respectivamente), mostrando a propagação da trinca na região da nanofita. (e-h) Evolução da fratura sob deformação na direção y (em 0%, 1%, 9% e 9,8% de deformação, respectivamente), onde a falha se localiza na região da heterojunção que conecta as nanofitas.

Este comportamento de fratura anisotrópica é consistente em toda a família, como demonstrado para o NPG-9, o caso com a nanofita mais larga, na Figura 4.7. Novamente, a deformação na direção x (painéis a-d) leva à fratura na nanofita a 12,1%, enquanto a deformação na direção y (painéis e-h) causa a falha na junção a uma deformação muito menor, de

7,9%. A análise combinada das Figuras 4.7 e 4.8 elucida de forma inequívoca a origem da anisotropia mecânica: a resistência na direção x é governada pela integridade da nanofita de grafeno, enquanto a resistência na direção y é limitada pela força das pontes de carbono na heterojunção, que atuam como o "elo mais fraco" sob essa orientação de carregamento.

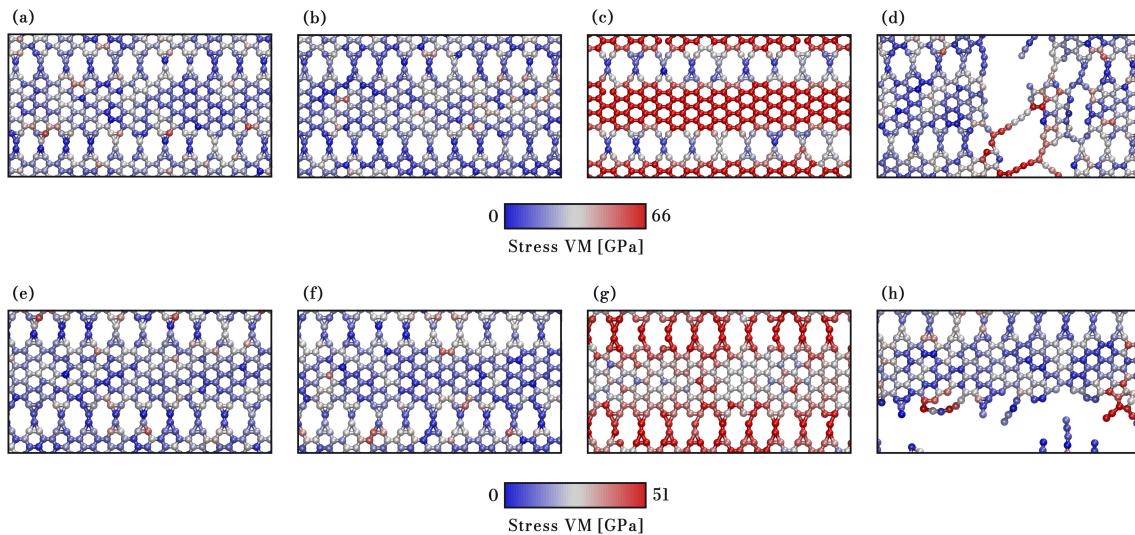


Figura 4.8 – Mecanismo de fratura do NPG-9 (caso com a nanofita mais larga) sob tração uniaxial a 300 K. (a-d) Evolução da fratura na direção x (em 0%, 1%, 11,8% e 12,1% de deformação, respectivamente), confirmando que a falha ocorre no segmento da nanofita. (e-h) Evolução da fratura na direção y (em 0%, 1%, 7,5% e 7,9% de deformação, respectivamente), mostrando novamente que a ruptura se concentra na região da heterojunção. A consistência do mecanismo de fratura entre o NPG-3 e o NPG-9 demonstra que a falha anisotrópica é uma característica intrínseca da família NPG.

5 ESTUDO DO POLYRINGENE: UMA ABORDAGEM COM POTENCIAIS DE APRENDIZADO DE MÁQUINA

5.1 INTRODUÇÃO

A exploração computacional de novos alótropos de carbono bidimensionais tem revelado uma vasta gama de estruturas com topologias complexas, cujas propriedades prometem avanços em diversas áreas tecnológicas. Contudo, a crescente complexidade estrutural desses materiais impõe desafios significativos às metodologias de simulação tradicionais. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), apesar de sua alta precisão, possui um custo computacional que se torna proibitivo para a análise de fenômenos que exigem grandes sistemas e longas escalas de tempo, como a deformação plástica e a fratura mecânica. Em contrapartida, os potenciais empíricos clássicos, como AIREBO e Tersoff, embora eficientes, foram parametrizados para ambientes atômicos específicos (como os do grafeno e do diamante) e frequentemente falham em descrever com precisão as interações em topologias exóticas.

Para superar essa lacuna entre precisão e eficiência, os Potenciais Interatômicos de Aprendizado de Máquina (MLIPs) surgiram como uma solução poderosa. Treinados a partir de um conjunto de dados gerado por cálculos de primeiros princípios, os MLIPs são capazes de "aprender" a superfície de energia potencial de um sistema com uma fidelidade próxima à do DFT, mas com um custo computacional ordens de magnitude menor, viabilizando simulações de dinâmica molecular em larga escala.

Neste capítulo, introduzimos o PolyRingene apresentado na figura 5.1, um novo alótropo de carbono 2D proposto neste trabalho, cuja estrutura exibe uma topologia excepcionalmente complexa, composta por uma rede periódica de anéis de 3, 4, 5, 6, 8 e 10 membros, como ilustrado na Figura 5.1. A complexidade desta estrutura, que combina anéis pequenos e grandes, representa um desafio ideal para os potenciais clássicos e, portanto, serve como um caso de estudo perfeito para demonstrar a necessidade e a superioridade da abordagem via MLIP.

O objetivo deste capítulo é duplo: primeiro, realizar uma caracterização fundamental completa (estrutural, de estabilidade e eletrônica) do PolyRingene via DFT; segundo, desenvolver e validar um MLIP do tipo Moment Tensor Potential (MTP) para investigar em detalhe suas propriedades mecânicas, comparando o desempenho do modelo com os resultados de DFT e com os potenciais clássicos tradicionais.

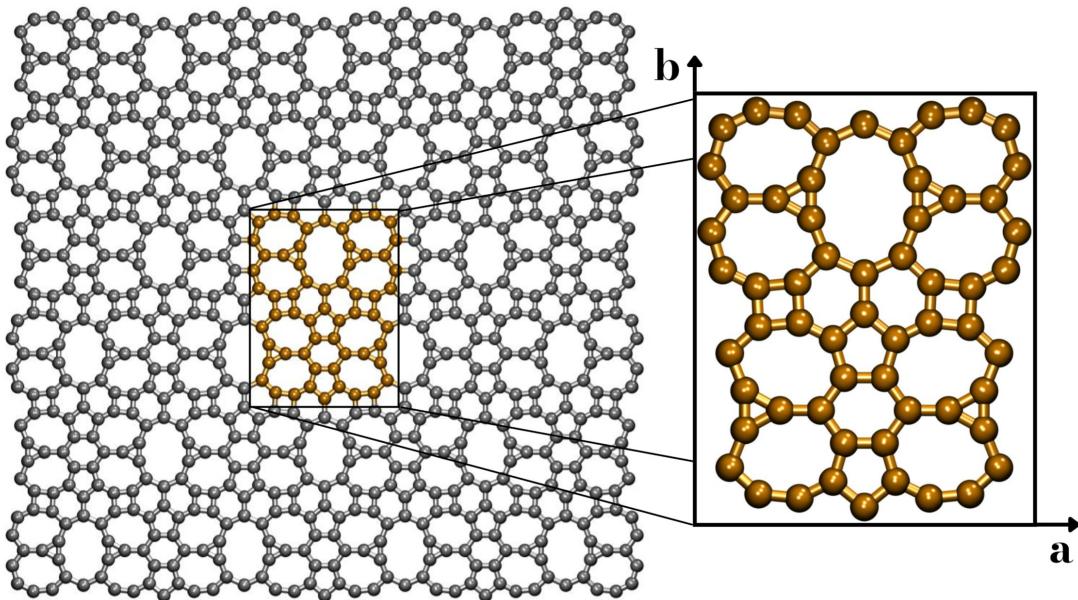


Figura 5.1 – Representação da estrutura atômica do PolyRingene. Este alótropo 2D possui uma topologia complexa, formada por uma combinação de anéis de 3, 4, 5, 6, 8 e 10 membros. A figura à esquerda exibe uma supercélula para ilustrar a periodicidade do material. Em destaque à direita, a célula unitária ortorrômbica é mostrada, contendo 64 átomos de carbono e definida pelos vetores de rede a e b , com parâmetros de rede de $a=12,30\text{ \AA}$ e $b=15,05\text{ \AA}$.

5.2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL E RESULTADOS

5.2.1 Estrutura e Estabilidade

A estrutura do PolyRingene, otimizada por meio de cálculos de primeiros princípios, revelou uma rede bidimensional perfeitamente planar, na qual todos os átomos de carbono adotam uma hibridização do tipo sp^2 . A célula unitária, composta por 64 átomos, pertence ao grupo espacial ortorrômbico Pmmn (Nº 59) e é definida por vetores de rede com parâmetros de $a=12,30\text{ \AA}$ e $b=15,05\text{ \AA}$, conforme ilustrado anteriormente na Figura 5.1. Para determinar a viabilidade física do material foi feita análises de estabilidade dinâmica e térmica.

A estabilidade dinâmica foi investigada pelo cálculo da dispersão de fônon em toda a Zona de Brillouin. Para isso, as constantes de força interatômicas foram obtidas via Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT), um método implementado no VASP. O espectro de fônon resultante, apresentado na Figura 5.2 (direita), não exibiu quaisquer frequências imaginárias. A ausência de modos vibracionais instáveis confirma que a estrutura otimizada do PolyRingene corresponde a um mínimo verdadeiro na superfície de energia potencial sendo, portanto, dinamicamente estável contra pequenas perturbações atômicas.

Em complemento, a estabilidade térmica foi avaliada por meio de simulações de dinâmica molecular ab initio (AIMD). As simulações foram conduzidas no ensemble NVT a uma temperatura elevada de 1000 K, por um período de 10 ps e com um passo de tempo de 1 fs, utilizando um termostato de Nosé-Hoover para o controle da temperatura. Conforme ilustrado na Figura 5.2 (esquerda), a energia total do sistema permaneceu notavelmente estável ao longo de toda a simulação, flutuando em torno de um valor médio sem desvios ou quedas abruptas que pudessem indicar uma transição de fase ou decomposição. A inspeção da estrutura ao final dos 10 ps (detalhes na Figura 5.2) não revelou quebra de ligações ou distorções permanentes, apenas as vibrações atômicas esperadas para a temperatura simulada.

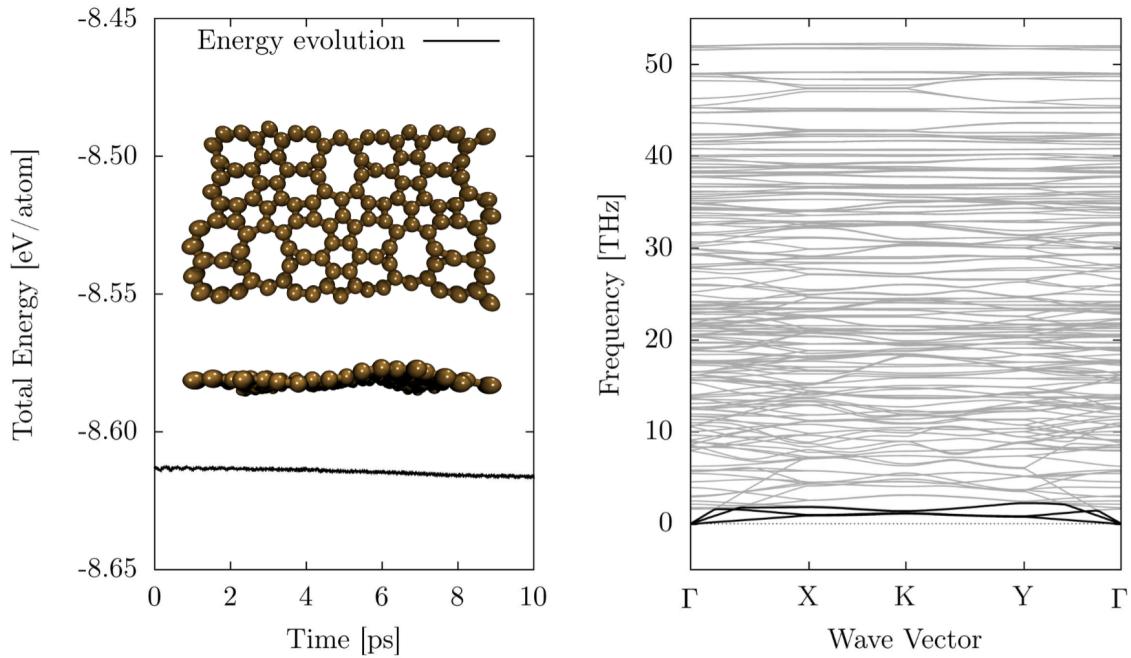


Figura 5.2 – Análise de estabilidade do PolyRingene. (Esquerda) Evolução da energia total por átomo em uma simulação AIMD a 1000 K por 10 ps, com a estrutura final em detalhe. (Direita) Espectro de dispersão de fônon. A ausência de frequências imaginárias comprova a estabilidade dinâmica, enquanto a energia estável na AIMD atesta a estabilidade térmica.

Em conjunto, os resultados dos cálculos de fônon e das simulações AIMD fornecem forte evidência de que o PolyRingene é um alótropo de carbono 2D robusto e fisicamente viável, mantendo sua integridade estrutural tanto em seu estado fundamental quanto sob condições de alta agitação térmica.

5.2.2 Propriedades Eletrônicas

Com a estabilidade do PolyRingene confirmada, a investigação prosseguiu com a caracterização de suas propriedades eletrônicas para determinar a natureza de sua condutividade. Para isso, a estrutura de bandas e a Densidade de Estados (DOS) foram calculadas via DFT.

A estrutura de bandas foi obtida por meio de um procedimento de duas etapas: primeiro, um cálculo autoconsistente (SCF) foi realizado para obter a densidade de carga do estado fundamental; em seguida, um cálculo não autoconsistente foi executado para obter os autovalores de energia ao longo de um caminho de alta simetria na Zona de Brillouin. A DOS total foi calculada com alta resolução para uma análise precisa.

Os resultados, apresentados na Figura 5.3, confirmam inequivocamente que o PolyRingene possui um caráter metálico. A estrutura de bandas, mostrada na Figura 5.3(a), exibe múltiplas bandas que cruzam o nível de Fermi (E_F), o que indica a ausência de um band gap e a presença de estados eletrônicos disponíveis para a condução com energia mínima.

Este comportamento é diretamente corroborado pela Densidade de Estados (DOS) total, ilustrada na Figura 5.3(b). A DOS apresenta um valor finito e não nulo exatamente no nível de Fermi (indicado pela linha pontilhada), que é a assinatura característica de um metal. Isso confirma a disponibilidade imediata de estados eletrônicos para os elétrons na banda de condução, sem a necessidade de um limiar de energia. Dessa forma, o PolyRingene se estabelece como um alótropo de carbono 2D intrinsecamente metálico, com potencial para aplicações que demandem alta condutividade elétrica.

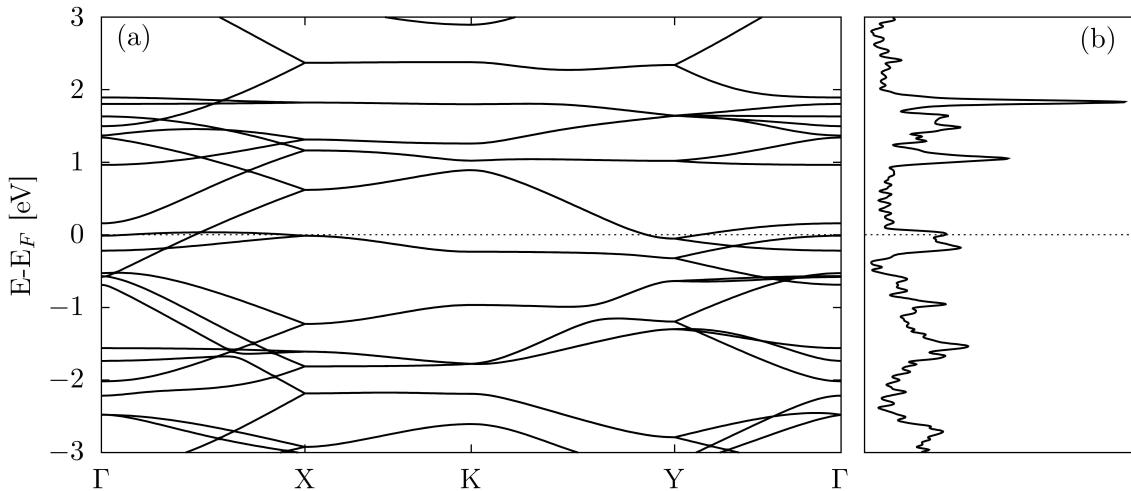


Figura 5.3 – Propriedades eletrônicas do PolyRingene. (a) Estrutura de bandas eletrônicas calculada ao longo de um caminho de alta simetria na Zona de Brillouin. (b) Densidade de Estados (DOS) total. Múltiplas bandas cruzando o nível de Fermi ($E_F = 0$ eV) e uma DOS não nula em E_F confirmam a natureza metálica do material.

5.2.3 Propriedades Mecânicas: Abordagem via Potenciais de Aprendizado de Máquina (MLIPs)

A investigação das propriedades mecânicas do PolyRingene, especialmente seus mecanismos de fratura, exige simulações em larga escala que são computacionalmente inviáveis com métodos de primeiros princípios (DFT). Ao mesmo tempo, a topologia única e complexa deste alótropo desafia a transferibilidade de potenciais empíricos clássicos. Para superar essa barreira, foi desenvolvida uma metodologia baseada em Potenciais Interatônicos de Aprendizado de Máquina (MLIPs), com o objetivo de aliar a precisão quântica do DFT à eficiência da dinâmica molecular.

A obtenção de um MLIP confiável está intrinsecamente ligado à qualidade e diversidade do conjunto de dados de referência utilizado em seu treinamento. Portanto, um protocolo multifacetado foi empregado para gerar um conjunto de dados abrangente a partir de cálculos de DFT, garantindo que o potencial fosse exposto a uma vasta gama de ambientes atômicos:

Dinâmicas Ab Initio de Estabilidade Térmica: Primeiramente, foram utilizadas as configurações atômicas (juntamente com suas energias, forças e tensores de tensão) extraídas das simulações de dinâmica molecular ab initio (AIMD) a 1000 K. Essas simulações, as mesmas utilizadas para confirmar a estabilidade térmica do material, forneceram ao conjunto de dados informações cruciais sobre o comportamento da estrutura sob alta agitação térmica e em regiões anarmônicas da superfície de energia potencial.

Dinâmicas Ab Initio sob Deformação: Para ensinar ao potencial como o material responde a um carregamento mecânico, foram realizadas simulações AIMD curtas (1 ps) a 300 K em supercélulas previamente submetidas a deformações uniaxiais. As deformações foram aplicadas nas direções x e y em incrementos de 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, 15% e 20%. Durante estas dinâmicas, a direção da deformação foi mantida fixa, enquanto as direções transversais e as posições atômicas foram permitidas relaxar, capturando assim o efeito de Poisson e gerando configurações realistas sob tensão.

A acurácia do potencial MTP treinado foi primeiramente validada por meio de sua capacidade de reproduzir as propriedades dinâmicas da rede. Para isso, as curvas de dispersão de fônons calculadas com o MLIP foram comparadas com os resultados de referência obtidos via Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT), conforme apresentado na Figura 5.4.

Observa-se uma notável concordância geral entre os espectros, indicando que o MLIP descreve com sucesso a estrutura vibracional do PolyRingene. No entanto, uma inspeção mais detalhada revela um ligeiro amolecimento (softening), ou seja, uma diminuição nas frequências de alguns modos ópticos, no espectro calculado com o MLIP em comparação com o DFPT. Essa pequena divergência não representa uma imprecisão do potencial, mas sim uma consequência física da metodologia de treinamento. Os cálculos via DFPT repre-

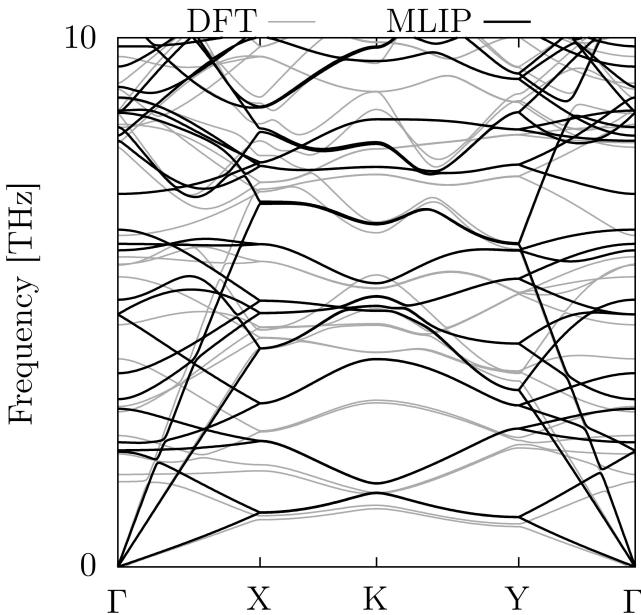


Figura 5.4 – Validação do Potencial de Aprendizado de Máquina (MLIP) para o PolyRingerene. Comparação das dispersões de fônonas calculadas com DFPT (cinza) e com o MLIP (preto). A alta concordância valida a descrição das propriedades vibracionais pelo MLIP

sentam o limite harmônico a 0 K, enquanto o MLIP foi treinado com um conjunto de dados que inclui configurações de dinâmica molecular a temperaturas finitas (300 K e 1000 K). Portanto, o MLIP aprende uma superfície de energia potencial efetiva que já embute efeitos anarmônicos decorrentes da temperatura. O amolecimento observado nas frequências dos fônonas é consistente com o comportamento físico esperado para materiais em temperaturas finitas.

Assim, a pequena diferença entre as curvas, longe de ser uma falha, sugere que o MLIP capturou aspectos da física anarmônica do sistema que vão além da aproximação harmônica padrão, tornando-o uma ferramenta ainda mais robusta para o estudo de propriedades dependentes da temperatura.

As simulações de dinâmica molecular clássica para a caracterização mecânica foram conduzidas com o software LAMMPS, empregando o potencial MTP previamente validado. O protocolo de simulação iniciou-se com a minimização de energia da estrutura para obter uma configuração livre de tensões. Em seguida, foi realizado um processo de equilíbrio em duas etapas: primeiramente, uma simulação de 100 ps no ensemble isotérmico-isobárico (NPT) a 300 K e pressão nula para relaxar os vetores de rede e, subsequentemente, uma simulação de 50 ps no ensemble canônico (NVT) para a termalização do sistema.

Os ensaios de tração uniaxial foram então realizados a 300 K, aplicando-se uma taxa de deformação constante de 10^9 s^{-1} . Durante a deformação, um barostato foi mantido na direção

transversal para garantir pressão nula, permitindo a contração lateral do material (efeito de Poisson) e assegurando uma condição de tensão uniaxial. Em todas as etapas dinâmicas, as equações de movimento foram integradas com um passo de tempo de 0,1 fs. A tensão macroscópica foi computada a partir do tensor de virial e a análise de fratura foi realizada com base no critério de von Mises para a tensão atômica local.

Com o potencial MTP devidamente validado, a resposta mecânica do PolyRingene foi investigada em detalhe. A Figura 5.5 apresenta a principal validação da abordagem de aprendizado de máquina, comparando as curvas de tensão-deformação para tração uniaxial nas direções x (a) e y (b) obtidas com DFT, com o MLIP treinado, e com potenciais empíricos clássicos. A concordância entre os resultados do MLIP e os dados de referência do DFT é notável em ambas as direções, com o potencial de aprendizado de máquina reproduzindo com alta fidelidade tanto a rigidez do material (inclinação da curva) quanto sua resistência máxima. Em forte contraste, os potenciais clássicos (AIREBO, Tersoff e ReaxFF) falham em reproduzir a resposta mecânica, subestimando drasticamente a rigidez do material. Esta comparação valida o MLIP como a única ferramenta, entre as testadas, capaz de descrever com precisão quântica o comportamento do PolyRingene, justificando seu uso para a análise subsequente.

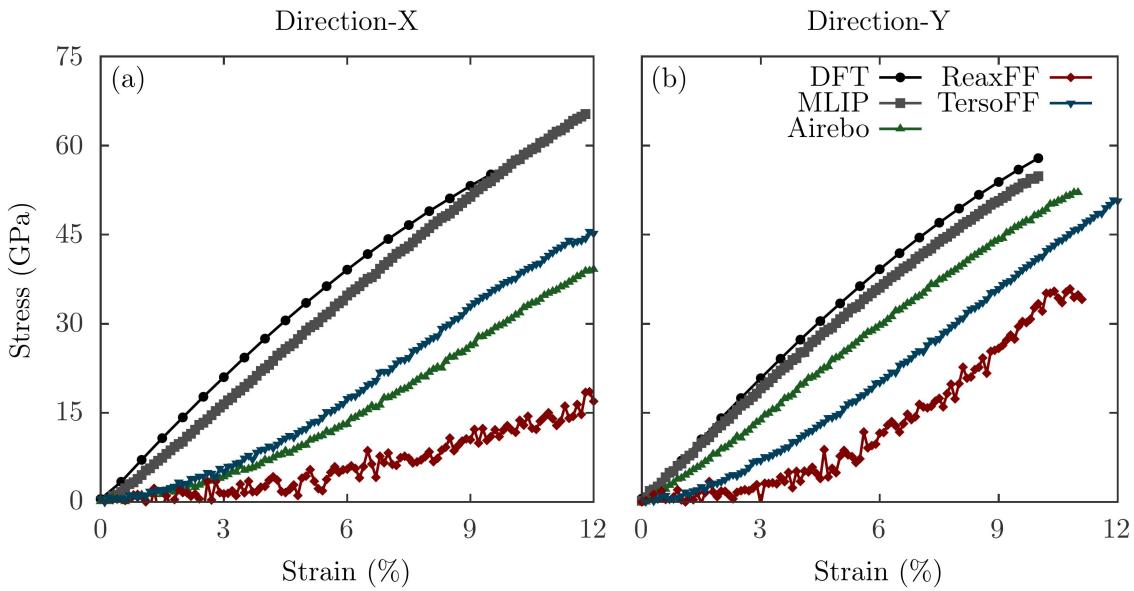


Figura 5.5 – Comparativo das curvas de tensão-deformação do PolyRingene sob tração uniaxial nas direções (a) x e (b) y. Os resultados de referência do DFT são comparados com as previsões do MLIP e de potenciais empíricos clássicos (AIREBO, Tersoff, ReaxFF). Fica evidente a alta fidelidade do MLIP em reproduzir os dados de DFT, em contraste com os potenciais clássicos, que subestimam a rigidez do material

A análise quantitativa dessas curvas permite extrair as principais propriedades mecânicas do material, que estão sumarizadas na Tabela 5.1. A tabela evidencia a alta rigidez e robustez do PolyRingene, com um Módulo de Young (calculado via DFT) de 582,45 GPa na direção x e 539,52 GPa na direção y, indicando uma modesta anisotropia elástica. A resistência à

tração é de aproximadamente 57 GPa com a fratura ocorrendo em deformações de 10%. É importante notar que o MLIP reproduz esses valores com boa concordância, enquanto os potenciais clássicos apresentam desvios significativos, tanto na rigidez quanto na deformação de fratura.

Tabela 5.1 – Propriedades mecânicas do PolyRingene obtidas via DFT e comparadas com diferentes potenciais interatônicos. Os valores incluem o Módulo de Young (E_x e E_y), a Tensão Máxima de Tração (σ_{\max}) e a Deformação de Fratura (ε_f) para as direções x e y.

Método	E_x (GPa)	E_y (GPa)	σ_{\max}^x (GPa)	ε_f^x (%)	σ_{\max}^y (GPa)	ε_f^y (%)
DFT	582.45	539.52	56.87	10.0	57.88	10.0
MLIP	507.28	642.38	65.31	11.8	54.84	10.0
ReaxFF	149.37	126.85	50.22	18.1	35.87	10.8
Tersoff	69.94	122.52	66.85	35.8	59.26	30.6
AIREBO	83.07	434.23	39.15	12.0	52.09	11.0

Para elucidar os mecanismos de falha em escala atômica, foram analisadas as distribuições de tensão de von Mises durante as simulações de tração em larga escala com o MLIP. Os resultados, apresentados a seguir, revelam uma resposta à fratura marcadamente anisotrópica, que depende diretamente da direção do carregamento aplicado.

A Figura 5.6 detalha o processo de fratura sob tensão na direção x. O painel (a) exibe a estrutura em seu estado inicial equilibrado a 300 K, apresentando uma distribuição de tensão homogênea e negligível. À medida que a deformação aumenta, a tensão se acumula na rede, e, próximo ao limite de ruptura, em uma deformação de 11,9% (painel b), observa-se uma intensa concentração de tensão (em vermelho) em junções de anéis e ligações específicas. Ao atingir 12,1% de deformação (painel c), a estrutura sofre uma fratura abrupta. Um aspecto notável deste mecanismo é a formação de Cadeias Atômicas Lineares (LACs) que conectam as bordas da trinca. A formação de LACs é um mecanismo de dissipação de energia já reportado em outros sistemas de carbono sp² e indica uma certa ductilidade no processo de falha nesta direção.

De forma contrastante, a fratura na direção y, mostrada na Figura 5.7, apresenta um comportamento distinto. Após o estado inicial relaxado (painel a), a estrutura suporta a deformação até aproximadamente 9,9% (painel b), ponto no qual a tensão já está elevada, mas ainda distribuída de forma relativamente uniforme, sem os pontos de concentração intensa vistos na direção x. A fratura ocorre de forma súbita a uma deformação menor, de 10,2% (painel c), com a nucleação e propagação de uma trinca ao longo de linhas de ligações específicas. Diferentemente do caso anterior, o mecanismo de falha resulta em uma propagação de trinca mais limpa e direta, com pouca ou nenhuma evidência da formação de LACs.

A comparação direta entre as duas direções evidencia a forte anisotropia mecânica do PolyRingene, que se manifesta não apenas nas propriedades elásticas, mas também nos modos de falha. A estrutura suporta uma deformação maior na direção x (fratura a 12,1%) e

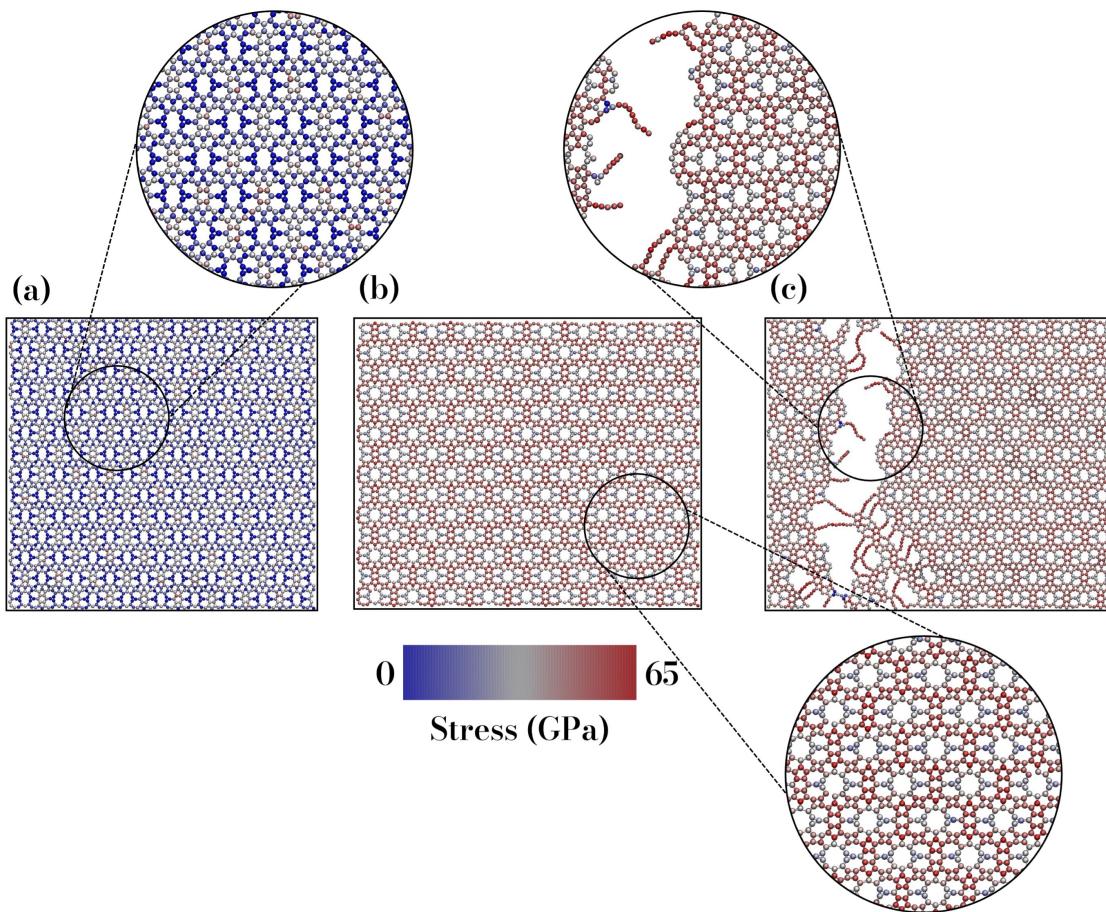


Figura 5.6 – Mecanismo de fratura do PolyRingene sob tração na direção x, com a cor representando a tensão de von Mises (0 GPa em azul a 65 GPa em vermelho). (a) Estrutura relaxada. (b) Estrutura sob 12% de deformação, exibindo alta concentração de tensão. (c) Estrutura fraturada, destacando a formação de Cadeias Atômicas Lineares (LACs) na região da ruptura.

exibe um mecanismo de ruptura que envolve a formação de LACs, enquanto na direção y a falha é mais abrupta e ocorre em uma deformação menor (10,2%). Essa distinção é uma consequência direta da complexa e não uniforme topologia da rede, que distribui a tensão de maneira diferente e oferece caminhos de menor energia para a propagação da fratura, dependendo da orientação do carregamento.

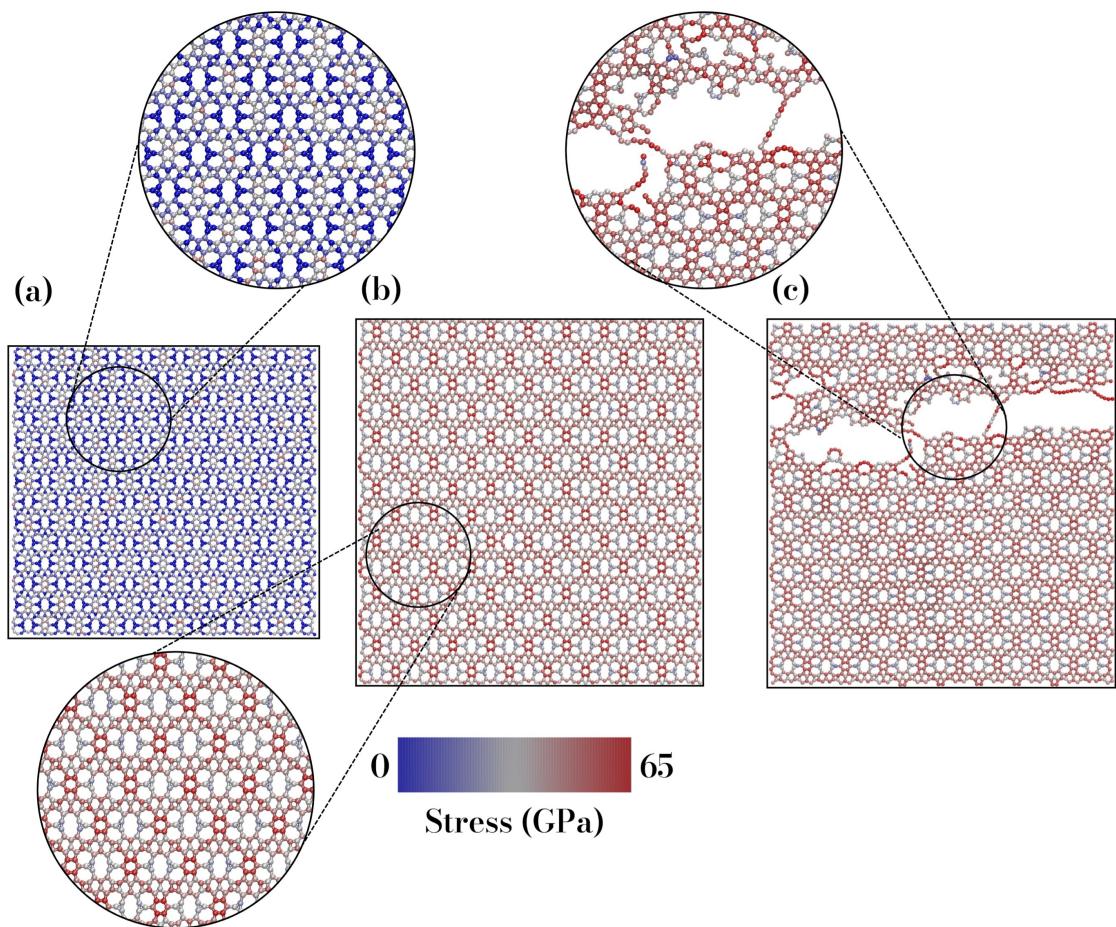


Figura 5.7 – Mecanismo de fratura do PolyRingene sob tração na direção y. (a) Estrutura relaxada. (b) Estrutura sob 10% de deformação. (c) Estrutura fraturada, mostrando uma propagação de trinca mais limpa e direta, com menor formação de LACs em comparação com a fratura na direção x.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTICAS FUTURAS

A presente tese de doutorado dedicou-se à investigação computacional das propriedades termomecânicas de alótropos de carbono bidimensionais com topologias complexas e não convencionais. O objetivo central foi duplo: por um lado, caracterizar a resposta mecânica de estruturas existentes e propor novos materiais com propriedades ajustáveis; por outro, avaliar criticamente e avançar nas metodologias de simulação atomística necessárias para descrever com precisão esses sistemas complexos. A jornada de pesquisa, consolidada em três estudos principais, demonstrou uma clara progressão, partindo da aplicação de potenciais reativos clássicos até o desenvolvimento e validação de potenciais interatômicos baseados em aprendizado de máquina (MLIPs).

O primeiro estudo (Capítulo 3) focou na caracterização do PAI-Graphene, uma estrutura já proposta na literatura, mas cujas propriedades térmicas e mecânicas eram pouco exploradas. Utilizando simulações de dinâmica molecular com o potencial AIREBO-M, demonstrou-se que o PAI-G possui um ponto de fusão de aproximadamente 3200 K, inferior ao do grafeno, e exibe uma resposta mecânica marcadamente anisotrópica. O Módulo de Young variou entre 707 GPa e 815 GPa, dependendo da direção da deformação, uma rigidez atribuída ao alinhamento das ligações em sua rede de anéis 5-6-7. A análise de nanotubos derivados do PAI-G revelou ainda que a curvatura e o diâmetro são parâmetros cruciais que modulam a estabilidade e a rigidez, com as propriedades convergindo para as da monocamada 2D em nanotubos de diâmetro maior.

No segundo estudo (Capítulo 4), a pesquisa avançou do campo da análise para o do design, com a proposição de uma nova família de alótropos porosos, o Nanoporous Graphene (NPG). Construídos a partir da interconexão de nanofitas de grafeno armchair, os NPGs mostraram-se estruturas termicamente e dinamicamente estáveis, com natureza metálica. A investigação mecânica, conduzida com o potencial AIREBO, revelou que suas propriedades, como o Módulo de Young (na faixa de 394 a 690 GPa) e a anisotropia, podem ser sistematicamente ajustadas pela largura das nanofitas constituintes. Foi identificado também que os mecanismos de fratura são direcionais: enquanto a deformação paralela às fitas (direção x) leva à ruptura na própria nanofita, a deformação perpendicular (direção y) concentra a tensão e a fratura nas pontes de carbono da junção.

O terceiro e culminante estudo (Capítulo 5) abordou os limites dos potenciais clássicos ao investigar o PolyRingene, um novo alótropo de topologia excepcionalmente complexa proposto neste trabalho, contendo anéis de 3 a 10 membros. A caracterização de suas pro-

priedades mecânicas demonstrou que potenciais empíricos tradicionais, como AIREBO e Tersoff, falham em reproduzir a rigidez e a resistência previstas por cálculos de primeiros princípios (DFT). Para superar essa limitação, foi desenvolvido um Potencial Interatômico de Aprendizado de Máquina (MLIP) do tipo Moment Tensor Potential (MTP), treinado com um conjunto de dados de DFT. O MLIP demonstrou uma acurácia notável, reproduzindo com alta fidelidade tanto as curvas de dispersão de fônons quanto as curvas de tensão-deformação do DFT, algo que os potenciais clássicos não foram capazes de fazer. Com o potencial validado, foi possível determinar que o PolyRingene é um material metálico, robusto e anisotrópico, com Módulo de Young na faixa de 540-580 GPa e mecanismos de fratura que envolvem a formação de cadeias atômicas lineares.

6.0.1 Perspectivas Futuras

As contribuições desta tese consolidam a viabilidade física dos alótropos NPG e PolyRingene e, em virtude das propriedades promissoras demonstradas, delineiam diversas perspectivas de investigação. A mais evidente é a busca pela síntese experimental dessas estruturas, validando de forma empírica as estabilidades e o potencial de aplicação aqui demonstrados teoricamente.

Do ponto de vista computacional, o potencial MLIP desenvolvido para o PolyRingene pode ser empregado para explorar outras propriedades, como a condutividade térmica, o comportamento sob cisalhamento ou a interação com diferentes substratos. Além disso, a metodologia de treinamento e validação de MLIPs consolidada nesta tese pode ser estendida para outras classes de materiais 2D, como os MXenes ou dicalcogenetos de metais de transição, onde a precisão na descrição das interações é igualmente crucial.

Finalmente, os materiais propostos podem ser investigados para outras aplicações. A natureza metálica e a alta área de superfície dos NPGs os tornam candidatos interessantes para catálise ou como eletrodos. Nesse sentido, um caminho natural seria retomar a investigação de seu potencial para o armazenamento de energia, avaliando a adsorção e difusão de íons de lítio em suas superfícies porosas, conectando assim, os resultados desta tese com questões abertas e relevantes no campo de baterias e supercapacitores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 9, n. 11, p. 868–871, out. 2010. ISSN 1476-4660. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat2885>>.
- 2 MOUNET, N.; MARZARI, N. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 71, n. 20, maio 2005. ISSN 1550-235X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.205214>>.
- 3 KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 318, n. 6042, p. 162–163, nov. 1985. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/318162a0>>.
- 4 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 354, n. 6348, p. 56–58, nov. 1991. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>>.
- 5 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1102896>>.
- 6 GEIM, A. K.; MACDONALD, A. H. Graphene: Exploring carbon flatland. *Physics Today*, AIP Publishing, v. 60, n. 8, p. 35–41, ago. 2007. ISSN 1945-0699. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2774096>>.
- 7 LI, G. et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 46, n. 19, p. 3256, 2010. ISSN 1364-548X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/b922733d>>.
- 8 FAN, Q. et al. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 372, n. 6544, p. 852–856, maio 2021. ISSN 1095-9203. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.abg4509>>.
- 9 FRIEDERICH, P. et al. Toward design of novel materials for organic electronics. *Advanced Materials*, Wiley, v. 31, n. 26, abr. 2019. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201808256>>.
- 10 TABOR, D. P. et al. Accelerating the discovery of materials for clean energy in the era of smart automation. *Nature Reviews Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 3, n. 5, p. 5–20, abr. 2018. ISSN 2058-8437. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41578-018-0005-z>>.
- 11 DESYATKIN, V. G. et al. Scalable synthesis and characterization of multilayer -graphyne, new carbon crystals with a small direct band gap. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 144, n. 39, p. 17999–18008, set. 2022. ISSN 1520-5126. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jacs.2c06583>>.

- 12 HOU, L. et al. Synthesis of a monolayer fullerene network. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 606, n. 7914, p. 507–510, jun. 2022. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41586-022-04771-5>>.
- 13 AKINWANDE, D. et al. A review on mechanics and mechanical properties of 2d materials—graphene and beyond. *Extreme Mechanics Letters*, Elsevier BV, v. 13, p. 42–77, maio 2017. ISSN 2352-4316. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eml.2017.01.008>>.
- 14 PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 64, n. 4, p. 1045–1097, out. 1992. ISSN 1539-0756. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>>.
- 15 MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780511805769. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511805769>>.
- 16 SENFTLE, T. P. et al. The reaxff reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 1, mar. 2016. ISSN 2057-3960. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>>.
- 17 DERINGER, V. L.; CARO, M. A.; CSÁNYI, G. Machine learning interatomic potentials as emerging tools for materials science. *Advanced Materials*, Wiley, v. 31, n. 46, set. 2019. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201902765>>.
- 18 BEHLER, J. Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 145, n. 17, nov. 2016. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4966192>>.
- 19 SHAPEEV, A. V. Moment tensor potentials: A class of systematically improvable interatomic potentials. *Multiscale Modeling & Simulation*, Society for Industrial Applied Mathematics (SIAM), v. 14, n. 3, p. 1153–1173, jan. 2016. ISSN 1540-3467. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1137/15M1054183>>.
- 20 MORTAZAVI, B. et al. Electronic, optical, mechanical and li-ion storage properties of novel benzotri thiophene-based graphdiyne monolayers explored by first principles and machine learning. *Batteries*, MDPI AG, v. 8, n. 10, p. 194, out. 2022. ISSN 2313-0105. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/batteries8100194>>.
- 21 MORTAZAVI, B. A theoretical investigation of the structural, electronic and mechanical properties of pristine and nitrogen-terminated carbon nanoribbons composed of 4–5–6–8-membered rings. *Journal of Composites Science*, MDPI AG, v. 7, n. 7, p. 269, jun. 2023. ISSN 2504-477X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/jcs7070269>>.
- 22 ALVES, R. A. et al. Exploring the thermal and mechanical properties of pa-graphene monolayers and nanotubes: Insights from molecular dynamics simulations. *Materials Today Communications*, Elsevier BV, v. 40, p. 109591, ago. 2024. ISSN 2352-4928. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109591>>.

- 23 ALVES, R. A. F. et al. Computational design of 2d nanoporous graphene via carbon-bridged lateral heterojunctions in armchair graphene nanoribbons. *ACS Omega*, American Chemical Society (ACS), v. 10, n. 17, p. 17159–17169, abr. 2025. ISSN 2470-1343. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.4c07524>>.
- 24 ALVES, R. A. et al. Polyringene: A novel 2d carbon allotrope explored via first-principles and machine learning interatomic potentials. *FlatChem*, Elsevier BV, v. 54, p. 100951, 2025. ISSN 2452-2627. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.flatc.2025.100951>>.
- 25 KATIYAR, A. K. et al. 2d materials in flexible electronics: Recent advances and future prospectives. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 124, n. 2, p. 318–419, dez. 2023. ISSN 1520-6890. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00302>>.
- 26 COLEMAN, J. N. et al. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon*, Elsevier BV, v. 44, n. 9, p. 1624–1652, ago. 2006. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.038>>.
- 27 PENG, M. et al. 2d-materials-integrated optoelectromechanics: recent progress and future perspectives. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 86, n. 2, p. 026402, jan. 2023. ISSN 1361-6633. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1361-6633/ac953e>>.
- 28 BUNDY, F. et al. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, Elsevier BV, v. 34, n. 2, p. 141–153, 1996. ISSN 0008-6223. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00170-4](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(96)00170-4)>.
- 29 GUNNARSSON, O. Superconductivity in fullerides. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 69, n. 2, p. 575–606, abr. 1997. ISSN 1539-0756. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.69.575>>.
- 30 MARGADONNA, S.; PRASSIDES, K. Recent advances in fullerene superconductivity. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier BV, v. 168, n. 2, p. 639–652, nov. 2002. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1006/jssc.2002.9762>>.
- 31 IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 363, n. 6430, p. 603–605, jun. 1993. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/363603a0>>.
- 32 SU, W. et al. Chirality-dependent electrical transport properties of carbon nanotubes obtained by experimental measurement. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 14, n. 1, mar. 2023. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-023-37443-7>>.
- 33 KING, A. et al. Observations of intergranular stress corrosion cracking in a grain-mapped polycrystal. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 321, n. 5887, p. 382–385, jul. 2008. ISSN 1095-9203. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.1156211>>.
- 34 BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 3, p. 902–907, fev. 2008. ISSN 1530-6992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl0731872>>.

- 35 BOLOTIN, K. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, Elsevier BV, v. 146, n. 9–10, p. 351–355, jun. 2008. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>>.
- 36 NAIR, R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 320, n. 5881, p. 1308–1308, jun. 2008. ISSN 1095-9203. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.1156965>>.
- 37 TOH, C.-T. et al. Synthesis and properties of free-standing monolayer amorphous carbon. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 577, n. 7789, p. 199–203, jan. 2020. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41586-019-1871-2>>.
- 38 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 71, n. 9, p. 622–634, maio 1947. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>>.
- 39 SEMENOFF, G. W. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 53, n. 26, p. 2449–2452, dez. 1984. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2449>>.
- 40 CAHANGIROV, S. et al. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 102, n. 23, jun. 2009. ISSN 1079-7114. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.236804>>.
- 41 LIU, H. et al. Phosphorene: An unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 4, p. 4033–4041, mar. 2014. ISSN 1936-086X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nn501226z>>.
- 42 DÁVILA, M. E. et al. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 16, n. 9, p. 095002, set. 2014. ISSN 1367-2630. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/095002>>.
- 43 LI, L. et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, Springer Science and Business Media LLC, v. 9, n. 5, p. 372–377, mar. 2014. ISSN 1748-3395. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/NNANO.2014.35>>.
- 44 VOGT, P. et al. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 108, n. 15, abr. 2012. ISSN 1079-7114. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.155501>>.
- 45 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>>.
- 46 FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. [S.l.]: Elsevier, 2023.

- 47 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, jan. 2021. ISSN 2632-2153. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/2632-2153/abc9fe>>.
- 48 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press (CUP), v. 23, n. 5, p. 542–548, jan. 1927. ISSN 1469-8064. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100011683>>.
- 49 FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorita dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, v. 6, n. 602-607, p. 32, 1927.
- 50 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.
- 51 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 23, n. 10, p. 5048–5079, maio 1981. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>>.
- 52 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996. ISSN 1079-7114. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>.
- 53 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, abr. 1993. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>>.
- 54 KRUKAU, A. V. et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 22, dez. 2006. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2404663>>.
- 55 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. 1980.
- 56 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, Canadian Science Publishing, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, ago. 1980. ISSN 1208-6045. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1139/p80-159>>.
- 57 LIEB, E. H.; OXFORD, S. Improved lower bound on the indirect coulomb energy. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley, v. 19, n. 3, p. 427–439, mar. 1981. ISSN 1097-461X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/qua.560190306>>.
- 58 LEVY, M.; PERDEW, J. P. Hellmann-feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. *Physical Review A*, American Physical Society (APS), v. 32, n. 4, p. 2010–2021, out. 1985. ISSN 0556-2791. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.32.2010>>.

- 59 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- 60 PERDEW, J. P. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP, 2001. v. 577, p. 1–20. ISSN 0094-243X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1390175>>.
- 61 PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 46, n. 11, p. 6671–6687, set. 1992. ISSN 1095-3795. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>>.
- 62 HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 59, n. 11, p. 7413–7421, mar. 1999. ISSN 1095-3795. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7413>>.
- 63 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. In: _____. *Impact of Surface Science on Catalysis*. Elsevier, 2000. p. 71–129. ISBN 9780120078455. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4)>.
- 64 ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, abr. 1999. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.478522>>.
- 65 GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.
- 66 ANISIMOV, V. I.; ARYASETIAWAN, F.; LICHTENSTEIN, A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: thelda+umethod. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 9, n. 4, p. 767–808, jan. 1997. ISSN 1361-648X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/9/4/002>>.
- 67 BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A density-functional model of the dispersion interaction. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 123, n. 15, out. 2005. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2065267>>.
- 68 KLIMEŠ, J.; MICHAELIDES, A. Perspective: Advances and challenges in treating van der waals dispersion forces in density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 137, n. 12, set. 2012. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4754130>>.
- 69 REN, X. et al. Beyond the random-phase approximation for the electron correlation energy: The importance of single excitations. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 106, n. 15, abr. 2011. ISSN 1079-7114. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.153003>>.

- 70 TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 102, n. 7, fev. 2009. ISSN 1079-7114. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005>>.
- 71 BJÖRKMÅN, T. et al. van der waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 108, n. 23, jun. 2012. ISSN 1079-7114. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.235502>>.
- 72 BERLAND, K. et al. van der waals forces in density functional theory: a review of the vdw-df method. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 78, n. 6, p. 066501, maio 2015. ISSN 1361-6633. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/78/6/066501>>.
- 73 GRIMME, S. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, jun. 2004. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20078>>.
- 74 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 132, n. 15, abr. 2010. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>>.
- 75 GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, mar. 2011. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21759>>.
- 76 CALDEWEYHER, E. et al. A generally applicable atomic-charge dependent london dispersion correction. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 150, n. 15, abr. 2019. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.5090222>>.
- 77 GOERIGK, L.; GRIMME, S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 13, n. 14, p. 6670, 2011. ISSN 1463-9084. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0CP02984J>>.
- 78 BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical Theory Of Crystal Lattices*. Oxford University PressNew York, NY, 1996. ISBN 9781383002348. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1093/oso/9780192670083.001.0001>>.
- 79 BARONI, S. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 73, n. 2, p. 515–562, jul. 2001. ISSN 1539-0756. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>>.
- 80 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid state. *Physics (New York: Holt, Rinehart and Winston) Appendix C*, v. 1, 1976.

- 81 ZIMAN, J. M. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, 1972. ISBN 9781139644075. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781139644075>>.
- 82 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Perdew, burke, and ernzerhof reply:. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 80, n. 4, p. 891–891, jan. 1998. ISSN 1079-7114. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.891>>.
- 83 MARX, D.; HUTTER, J. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge University Press, 2009. ISBN 9781107663534. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511609633>>.
- 84 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University PressOxford, 2017. ISBN 9780191841439. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001>>.
- 85 NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 81, n. 1, p. 511–519, jul. 1984. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.447334>>.
- 86 HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, American Physical Society (APS), v. 31, n. 3, p. 1695–1697, mar. 1985. ISSN 0556-2791. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>>.
- 87 RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004. ISBN 9780511816581. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511816581>>.
- 88 SHARMA, S. *Molecular dynamics simulation of nanocomposites using BIOVIA materials studio, lammps and gromacs*. [S.l.]: Elsevier, 2019.
- 89 GOLDSTEIN, H. *Classical mechanics*. [S.l.]: Pearson Education India, 2011.
- 90 PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, Elsevier BV, v. 117, n. 1, p. 1–19, mar. 1995. ISSN 0021-9991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>>.
- 91 MARTYNA, G. J.; TOBIAS, D. J.; KLEIN, M. L. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 101, n. 5, p. 4177–4189, set. 1994. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.467468>>.
- 92 THOMPSON, A. P. et al. Lammps - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, Elsevier BV, v. 271, p. 108171, fev. 2022. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>>.
- 93 BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, out. 1984. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.448118>>.
- 94 PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 52, n. 12, p. 7182–7190, dez. 1981. ISSN 1089-7550. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.328693>>.

- 95 KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.
- 96 TUCKERMAN, M. E. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. Oxford University PressOxford, 2023. ISBN 9780191864582. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1093/oso/9780198825562.001.0001>>.
- 97 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, jan. 2002. ISSN 1361-648X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/4/312>>.
- 98 DUIN, A. C. T. van et al. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society (ACS), v. 105, n. 41, p. 9396–9409, set. 2001. ISSN 1520-5215. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp004368u>>.
- 99 TERSOFF, J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 61, n. 25, p. 2879–2882, dez. 1988. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2879>>.
- 100 STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, abr. 2000. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.481208>>.
- 101 BROOKS, B. R. et al. <scp>charmm</scp>: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley, v. 4, n. 2, p. 187–217, jun. 1983. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540040211>>.
- 102 PEARLMAN, D. A. et al. Amber, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules. *Computer Physics Communications*, Elsevier BV, v. 91, n. 1–3, p. 1–41, set. 1995. ISSN 0010-4655. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0010-4655\(95\)00041-D](http://dx.doi.org/10.1016/0010-4655(95)00041-D)>.
- 103 JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 45, p. 11225–11236, nov. 1996. ISSN 1520-5126. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja9621760>>.
- 104 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, jan. 2015. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4905549>>.
- 105 PRAPROTNIK, M.; SITE, L. D.; KREMER, K. Multiscale simulation of soft matter: From scale bridging to adaptive resolution. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews, v. 59, n. 1, p. 545–571, maio 2008. ISSN 1545-1593. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093707>>.

- 106 TERSOFF, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 39, n. 8, p. 5566–5568, mar. 1989. ISSN 0163-1829. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.39.5566>>.
- 107 BRENNER, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 42, n. 15, p. 9458–9471, nov. 1990. ISSN 1095-3795. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.9458>>.
- 108 RAPPE, A. K.; GODDARD, W. A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 95, n. 8, p. 3358–3363, abr. 1991. ISSN 1541-5740. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/j100161a070>>.
- 109 CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. T. van; GODDARD, W. A. Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society (ACS), v. 112, n. 5, p. 1040–1053, jan. 2008. ISSN 1520-5215. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp709896w>>.
- 110 MUELLER, J. E.; DUIN, A. C. T. van; GODDARD, W. A. Development and validation of reaxff reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 114, n. 11, p. 4939–4949, fev. 2010. ISSN 1932-7455. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp9035056>>.
- 111 NOÉ, F. et al. Machine learning for molecular simulation. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews, v. 71, n. 1, p. 361–390, abr. 2020. ISSN 1545-1593. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1146/annurev-physchem-042018-052331>>.
- 112 JR, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: John wiley & sons, 2020.
- 113 ASHBY, M. The properties of foams and lattices. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, v. 364, n. 1838, p. 15–30, nov. 2005. ISSN 1471-2962. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2005.1678>>.
- 114 MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. *Mechanical behavior of materials*. [S.l.]: Cambridge university press, 2008.
- 115 LANDAU, L. D. et al. *Theory of elasticity: volume 7*. [S.l.]: Elsevier, 2012. v. 7.
- 116 NYE, J. F. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. [S.l.]: Oxford university press, 1985.
- 117 LEKHNTSKII, S. G. et al. *Theory of elasticity of an anisotropic elastic body*. [S.l.]: American Institute of Physics, 1964.
- 118 LI, X. et al. Mechanical properties of 2d materials studied by in situ microscopy techniques. *Advanced Materials Interfaces*, Wiley, v. 5, n. 5, jan. 2018. ISSN 2196-7350. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/admi.201701246>>.

- 119 CHEN, X. et al. Pai-graphene: A new topological semimetallic two-dimensional carbon allotrope with highly tunable anisotropic dirac cones. *Carbon*, Elsevier BV, v. 170, p. 477–486, dez. 2020. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.012>>.
- 120 CHENG, Z. et al. Two-dimensional metallic carbon allotrope with multiple rings for ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 23, n. 34, p. 18770–18776, 2021. ISSN 1463-9084. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/d1cp02508b>>.
- 121 THOMPSON, A. P. et al. Lammmps-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 271, p. 108171, 2022.