

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

José Ribamar da Mota Lima Filho

**Influência da Topologia de Anéis (3-8 membros)
na Estabilidade de Alótropos de Carbono
Dopados com Mn: Uma Análise via Machine
Learning Interpretável**

Brasília

2026

José Ribamar da Mota Lima Filho

**Influência da Topologia de Anéis (3-8 membros) na
Estabilidade de Alótropos de Carbono Dopados com Mn:
Uma Análise via Machine Learning Interpretável**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Junior

Coorientador: Prof. Dr. Raphael Matozo Tromer

Brasília

2026

José Ribamar da Mota Lima Filho

Influência da Topologia de Anéis (3-8 membros) na Estabilidade de Alótropos de Carbono Dopados com Mn: Uma Análise via Machine Learning Interpretável/
José Ribamar da Mota Lima Filho. – Brasília, 2026.

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Junior

Dissertação (mestrado) – Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais , 2026.

1. Machine Learning 1. 2. Dopagem 2. 3. Materiais Orgânicos 3. 4. Simulação 5. 5. Palavra Chave 6. Novas tendências I. Nome do Orientador. II. Universidade de Brasília. III. Faculdade UnB Planaltina. IV. Aprendizado de Máquina Interpretável para a Estabilidade de Bifenileno, Fagrafeno e Irida-Grafeno Dopados com Mn: Um Framework Unificado Abrangendo Anéis de 3 a 8 Membros.

José Ribamar da Mota Lima Filho

Influência da Topologia de Anéis (3-8 membros) na Estabilidade de Alótropos de Carbono Dopados com Mn: Uma Análise via Machine Learning Interpretável

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Trabalho aprovado. Brasília, 31 de março de 2026:

Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Junior
Orientador – UnB

Prof. Dr. Raphael Matozo Tromer
Coorientador – UnB

Bruno Bueno Ipaves Nascimento
Avaliador – UNICAMP

Guilherme da Silva Lopes Fabris
Avaliador – UNICAMP

Brasília
2026

Dedico em memória de Maria das Dores da Mota Lima e João Francisco Gonçalves Filho

Agradecimentos

Agradeço a todos que, de alguma forma, fizeram parte da minha trajetória acadêmica e contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, minha eterna gratidão por tudo o que me proporcionaram. Ao meu pai, por ser fonte constante de inspiração e por despertar em mim o desejo de ser um bom cientista. À minha mãe, por me ensinar, com sabedoria e delicadeza, a importância de usar o conhecimento com responsabilidade e propósito.

Ao meu orientador, Marcelo, e ao meu coorientador, Raphael, agradeço pela confiança em meu potencial, pela paciência ao longo desse percurso e por todo o aprendizado compartilhado.

Aos meus colegas de grupo, sou grato pela parceria e pela troca constante de conhecimentos, que tanto enriqueceram minha formação e ampliaram meus horizontes.

Em especial, agradeço à minha tia, Gorete, pelo apoio incondicional nos momentos mais difíceis da minha vida. Sua escuta e acolhimento foram fundamentais para que eu pudesse seguir em frente.

Por fim, mas com todo o amor do mundo, agradeço à minha esposa, Stephanie, por estar ao meu lado todos os dias, com paciência, compreensão e incentivo. Sua presença tornou essa jornada mais leve e significativa.

A todos, meu mais sincero obrigado.

"Se vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes."

Isaac Newton (1643–1727)

Resumo

Este trabalho investiga, sob a perspectiva da Ciência de Materiais, a influência da dopagem com átomos de manganês nas propriedades estruturais e energéticas de materiais bidimensionais baseados em carbono, especificamente bifenileno, phagrafeno e irida-grafeno.

As propriedades eletrônicas e de estabilidade foram obtidas por meio de cálculos semiempíricos utilizando o método PM7 implementado no software MOPAC. Os dados gerados foram analisados com o auxílio de técnicas de machine learning, visando identificar correlações entre configuração estrutural e estabilidade energética.

A partir dessa abordagem integrada, busca-se compreender como a introdução de dopantes metálicos modifica o comportamento dos materiais, contribuindo para o desenvolvimento racional de novas estruturas bidimensionais com propriedades ajustáveis para aplicações tecnológicas.

Palavras-chaves: 1. Materiais bidimensionais à base de carbono 2. Sistemas dopados com manganês 3. Método PM7 4. Aprendizado de máquina 5. Propriedades energéticas

Abstract

This work investigates, from a Materials Science perspective, the influence of manganese doping on the structural and energetic properties of carbon-based two-dimensional materials, namely biphenylene, phagraphene, and irida-graphene.

Electronic and stability properties were obtained through semiempirical calculations using the PM7 method implemented in the MOPAC software. The generated dataset was analyzed using machine learning techniques in order to identify correlations between structural configuration and energetic stability.

Through this integrated approach, this study seeks to understand how the introduction of metallic dopants modifies the behavior of these materials, contributing to the rational design of novel two-dimensional structures with tunable properties for technological applications.

Keywords: 1. Carbon-based two-dimensional materials 2. Manganese-doped systems 3. PM7 method 4. Machine learning 5. Energetic properties

Lista de ilustrações

Figura 1 – Grafeno, uma estrutura de carbonos com formações hexagonais. . .	25
Figura 2 – Redes de Bravais, modelos de redes cristalinas planas.	26
Figura 3 – Principais sistemas cristalinos tridimensionais.	27
Figura 4 – Anéis orgânicos de 3 a 8 membros.	28
Figura 5 – Estrutura cristalina do grafenileno com defeitos.	29
Figura 6 – Estrutura cristalina do phagraphene com defeitos.	30
Figura 7 – Estrutura cristalina do irida-grafeno com defeitos associados. . . .	31
Figura 8 – Tabela periódica.	32
Figura 9 – Comparações estrutura de Grafenileno(as duas estruturas acima) e estruturas de phagrafeno(as duas estruturas abaixo). As estruturas que se encontram a esquerda estão dopadas com Mn e as estruturas a direita estão com a falha de 2 carbonos a menos para o Mn tomar o lugar dessa falha ou melhor vacância.	47
Figura 10 – Comparações estrutura de irida. A estrutura da esquerda está com as vacâncias de 2 carbonos e a estrutura da direita está com as vacâncias ocupadas por Mn.	47
Figura 11 – Matriz de correlação entre as variáveis utilizadas no modelo para os três sistemas analisados. Observa-se forte correlação negativa entre a distância interatômica (dist) e o calor de formação (HOF).	49
Figura 12 – Visualização dos dados utilizando a técnica de redução de dimensionalidade t-SNE combinada com clusterização. Os pontos representam configurações estruturais individuais e as cores indicam diferentes agrupamentos identificados pelo algoritmo de clusterização.	52
Figura 13 – Comparação entre valores reais e valores previstos para o calor de formação (HOF) utilizando o modelo de regressão. A linha pontilhada representa o caso ideal ($y = x$). Quanto mais próximos os pontos estiverem da linha, maior é a precisão do modelo.	53
Figura 14 – Análise SHAP utilizada para interpretar o modelo de aprendizado de máquina. À esquerda, o gráfico beeswarm mostra o impacto individual de cada variável nas previsões do modelo. À direita, o gráfico de barras apresenta a importância média global das variáveis. Observa-se que as variáveis relacionadas à distância interatômica e concentração do dopante apresentam maior influência sobre o calor de formação.	54

Figura 15 – Histórico da otimização de hiperparâmetros utilizando o framework Optuna. O gráfico mostra a evolução do erro do modelo ao longo das diferentes tentativas realizadas durante o processo de busca dos parâmetros ideais.	55
Figura 16 – Histogramas das intensidades de primeira e segunda coordenação do grafenileno.	58
Figura 17 – Histogramas das intensidades de terceira e quarta coordenação do grafenileno. As distribuições mantêm comportamento contínuo, com leve assimetria positiva e dispersão moderada.	59
Figura 18 – Histogramas das intensidades de quinta e sexta coordenação do grafenileno. Nota-se distribuição ampla, com predominância de valores intermediários e caudas estendidas para valores maiores. . .	59
Figura 19 – Histogramas das intensidades de sétima e oitava coordenação do grafenileno. As distribuições apresentam assimetria positiva, sugerindo maior frequência de valores baixos e médios.	60
Figura 20 – Histograma da intensidade de nona coordenação e da entropia angular do grafenileno. Enquanto a nona coordenação apresenta distribuição assimétrica, a entropia angular mostra baixa variabilidade, com forte concentração de valores em uma faixa estreita.	60
Figura 21 – Histogramas da entropia angular normalizada e da concentração no grafenileno. A entropia angular normalizada apresenta comportamento bastante concentrado, enquanto a concentração assume valores discretos característicos do sistema.	61
Figura 22 – Histograma das distâncias interatômicas no grafenileno. A distribuição apresenta caráter discreto, com picos bem definidos correspondentes às ligações químicas da estrutura, evidenciando a organização cristalina do sistema.	61
Figura 23 – Histogramas do calor específico (C_p) e da difusividade do grafenileno. O calor específico apresenta distribuição relativamente ampla, enquanto a difusividade exibe comportamento aproximadamente unimodal, com dispersão moderada.	62
Figura 24 – Histograma da entalpia para o conjunto de estruturas de grafenileno. A distribuição apresenta comportamento amplo e levemente multimodal, sugerindo a existência de diferentes regimes estruturais e energéticos no sistema.	62

Figura 25 – Histograma da energia de formação (HOF) para o grafenileno. A distribuição apresenta forte assimetria positiva, com grande concentração de valores em regiões de menor energia e cauda longa para valores elevados, indicando a presença de configurações menos estáveis energeticamente.	63
Figura 26 – Histograma do tempo médio de relaxação (mean_relax_time) para o grafenileno. A distribuição apresenta formato aproximadamente gaussiano, indicando comportamento homogêneo nos processos de relaxação estrutural.	63
Figura 27 – Histograma do descritor S para o grafenileno. A distribuição apresenta leve multimodalidade e assimetria positiva, sugerindo a presença de diferentes regimes estruturais dentro do conjunto analisado.	64
Figura 28 – Histogramas dos descritores dipolares <i>dip1</i> e <i>dip2</i> para o grafenileno. Ambos apresentam forte assimetria positiva, indicando concentração de valores baixos e presença de valores extremos menos frequentes.	64
Figura 29 – Histogramas dos descritores dipolares <i>dip3</i> e <i>dip4</i> do grafenileno. Observa-se comportamento altamente assimétrico, com caudas longas associadas à ocorrência de valores elevados.	65
Figura 30 – Histogramas dos descritores dipolares <i>dip5</i> e <i>dip6</i> para o grafenileno. As distribuições mostram forte concentração próxima de valores baixos e elevada assimetria à direita, evidenciando sensibilidade desses descritores a variações estruturais.	65
Figura 31 – Histogramas dos descritores de momento de dipolo (<i>dip7</i> a <i>dip10</i>) para o grafenileno. As distribuições apresentam forte assimetria positiva, com alta concentração de valores próximos de zero e caudas longas, indicando que a maioria das estruturas possui baixa polarização elétrica, enquanto poucas configurações apresentam valores elevados associados a distorções locais.	66
Figura 32 – Histogramas das frequências vibracionais do grafenileno (<i>freq1</i> – <i>freq6</i>).	67
Figura 33 – Continuação dos histogramas das frequências vibracionais do grafenileno. As distribuições apresentam comportamento multimodal, refletindo a diversidade de modos vibracionais do sistema. A presença de valores negativos indica modos imaginários, associados a possíveis instabilidades estruturais ou estados não totalmente relaxados.	68

Figura 34 – Histogramas dos parâmetros gaussianos utilizados como descritores estruturais. As distribuições indicam múltiplas contribuições no sistema, onde as médias estão associadas às posições características dos picos e os pesos representam a relevância relativa de cada componente na descrição das estruturas.	69
Figura 35 – Histogramas da curtose (kurtosis_path) e assimetria (skew_path) dos caminhos estruturais do grafenileno. As distribuições indicam comportamento próximo ao gaussiano, com leve assimetria positiva e variações moderadas na forma das distribuições, refletindo diversidade estrutural controlada.	70
Figura 36 – Histogramas dos caminhos médios (mean_free_path) e medianos (median_path) no grafenileno. As distribuições são aproximadamente simétricas e bem definidas, indicando consistência na conectividade estrutural e baixa dispersão entre as configurações analisadas.	71
Figura 37 – Histograma do desvio padrão dos caminhos estruturais (std_path) no grafenileno. A distribuição aproximadamente normal indica baixa variabilidade nas distâncias características, reforçando a regularidade estrutural do sistema.	71
Figura 38 – Histograma da intensidade de coordenação 1-fold para a estrutura Irida. A distribuição apresenta forte assimetria positiva, com predominância de valores próximos de zero e uma cauda longa em direção a valores maiores, indicando que configurações com baixa coordenação são mais frequentes.	72
Figura 39 – Histograma da intensidade de coordenação 2-fold para a estrutura Irida. Observa-se uma distribuição assimétrica à direita, com maior dispersão em relação ao caso 1-fold, sugerindo maior variabilidade estrutural.	72
Figura 40 – Histograma da intensidade de coordenação 3-fold para a estrutura Irida. A distribuição mantém assimetria positiva, com aumento significativo da dispersão, indicando maior diversidade estrutural. .	73
Figura 41 – Histograma da intensidade de coordenação 6-fold para a estrutura Irida. A distribuição apresenta forma aproximadamente gaussiana, centrada em valores intermediários, indicando que essa coordenação é dominante e estruturalmente estável na rede.	73
Figura 42 – Histograma da entropia angular para a estrutura Irida. A distribuição é estreita e levemente assimétrica, indicando baixa variabilidade angular e alta regularidade geométrica.	74

Figura 43 – Histograma da entropia angular normalizada para a estrutura Irida. O comportamento segue o padrão da entropia original, com distribuição concentrada, reforçando a consistência estrutural.	74
Figura 44 – Histograma do descritor de distância para a estrutura Irida. A distribuição é discreta e multimodal, com concentração em poucos valores específicos, refletindo a existência de separações características recorrentes na organização estrutural da rede.	75
Figura 45 – Histograma da capacidade calorífica (C_p) para a estrutura Irida. A distribuição apresenta forma aproximadamente normal, com leve assimetria à direita, indicando comportamento térmico estável. . . .	75
Figura 46 – Histograma da difusividade para a estrutura Irida. Observa-se uma distribuição assimétrica à direita, com concentração em valores intermediários e cauda longa, sugerindo que altas difusividades ocorrem em condições específicas.	76
Figura 47 – Histograma da entalpia para a estrutura Irida. A distribuição apresenta concentração em uma faixa central de valores, com assimetria positiva moderada e indícios de uma pequena segunda população em valores mais altos, sugerindo a coexistência de configurações com diferentes graus de desordem.	76
Figura 48 – Histograma do momento dipolar dip1 para a estrutura Irida. A distribuição apresenta forte assimetria positiva, indicando predominância de estados com baixa polarização.	77
Figura 49 – Histograma do momento dipolar dip2 para a estrutura Irida, apresentando comportamento semelhante ao dip1, com cauda longa associada a eventos raros.	78
Figura 50 – Histograma do momento dipolar dip3 para a estrutura Irida, com forte concentração em valores baixos e dispersão elevada.	78
Figura 51 – Histograma do momento dipolar dip4 para a estrutura Irida, mantendo o padrão de assimetria positiva observado nos demais descritores dipolares.	79
Figura 52 – Histograma do momento dipolar dip5 para a estrutura Irida, com predominância de valores próximos de zero e cauda longa.	79
Figura 53 – Histograma do momento dipolar dip6 para a estrutura Irida, evidenciando comportamento altamente assimétrico.	80
Figura 54 – Histograma do descritor dip7 para a estrutura Irida. A distribuição apresenta forte assimetria positiva, com elevada concentração de valores baixos e uma cauda longa para valores mais altos, indicando que estados de baixa contribuição dipolar predominam, enquanto poucos casos exibem intensidades significativamente elevadas. . . .	80

Figura 55 – Histograma do descritor dip8 para a estrutura Irida. Observa-se comportamento fortemente assimétrico à direita, semelhante ao descritor dip7, com predominância de pequenas magnitudes dipolares e ocorrência rara de valores extremos.	81
Figura 56 – Histograma do descritor dip9 para a estrutura Irida. A distribuição mantém a forte assimetria positiva, com concentração acentuada em valores baixos e cauda extensa, evidenciando grande heterogeneidade entre as configurações de polarização.	81
Figura 57 – Histograma do descritor dip10 para a estrutura Irida. A distribuição mostra assimetria positiva pronunciada, com maior frequência de pequenas amplitudes e poucos eventos associados a valores elevados, preservando o padrão observado nos demais descritores dipolares. .	82
Figura 58 – Histograma da frequência vibracional freq1 para a estrutura Irida. A distribuição é ampla e multimodal, com presença de valores negativos e positivos, indicando a coexistência de modos vibracionais distintos e elevada dispersão entre as configurações analisadas. . .	82
Figura 59 – Histograma da frequência vibracional freq2 para a estrutura Irida. Observa-se distribuição multimodal, com um agrupamento principal em frequências positivas intermediárias e ocorrência de valores extremos em ambas as direções, evidenciando diversidade dinâmica significativa.	83
Figura 60 – Histograma da frequência vibracional freq3 para a estrutura Irida. A distribuição apresenta pico principal em frequências positivas, acompanhado de populações secundárias em regiões negativas e positivas mais elevadas, indicando comportamento vibracional heterogêneo. .	83
Figura 61 – Histograma da frequência vibracional freq4 para a estrutura Irida. A distribuição exibe concentração dominante em uma faixa positiva bem definida, com pequenas contribuições laterais em regiões negativas e em frequências mais altas, sugerindo relativa estabilidade em torno de um conjunto preferencial de modos.	84
Figura 62 – Histograma da frequência vibracional freq5 para a estrutura Irida. A distribuição é assimétrica e multimodal, com um grupo principal em frequências positivas moderadas e uma população secundária em valores menores, indicando diversidade nos modos vibracionais acessíveis.	84

Figura 63 – Histograma da frequência vibracional freq_6 para a estrutura Irida. Observa-se um pico central em frequências positivas intermediárias, acompanhado de contribuição secundária em valores menores, revelando distribuição relativamente concentrada, porém ainda heterogênea.	85
Figura 64 – Continuação das distribuições das frequências vibracionais para a estrutura de iridagraphene. Observa-se comportamento predominantemente multimodal, com concentrações em faixas específicas de frequência que refletem diferentes regimes vibracionais da rede. A persistência de valores negativos em parte das distribuições indica a presença de modos imaginários, associados a possíveis instabilidades estruturais ou configurações ainda não completamente relaxadas. .	86
Figura 65 – Continuação dos histogramas dos parâmetros gaussianos ajustados para a iridagraphene. As distribuições das médias e dos pesos associados às componentes gaussianas evidenciam a heterogeneidade dos ambientes estruturais e eletrônicos do sistema. Em especial, a separação entre faixas de valores sugere a coexistência de contribuições distintas no conjunto de descritores utilizados no modelo.	87
Figura 66 – Continuação dos histogramas de energia e descritores estatísticos da iridagraphene. A distribuição da energia de formação (HOF) apresenta forte assimetria positiva, com concentração em baixas energias e cauda longa em valores elevados, indicando coexistência entre configurações mais estáveis e arranjos energeticamente menos favoráveis. Já a curtose do caminho, o caminho livre médio e o tempo médio de relaxação mostram padrões mais concentrados, sugerindo maior regularidade estatística nesses descritores.	88
Figura 67 – Continuação dos histogramas de descritores estatísticos e termodinâmicos para a iridagrafeno. A mediana do caminho apresenta concentração em baixos valores, indicando predominância de trajetórias curtas no sistema. A entropia apresenta distribuição relativamente concentrada, sugerindo organização estatística moderada. A assimetria do caminho mostra tendência aproximadamente unimodal, enquanto o desvio padrão do caminho se distribui em faixa estreita, o que indica menor dispersão relativa desse descritor entre as configurações analisadas.	89

Figura 68 – Histogramas das intensidades associadas às primeiras ordens de dobramento para o phagrafeno. As distribuições de 1_fold_intensity, 2_fold_intensity, 3_fold_intensity e 4_fold_intensity apresentam, em geral, assimetria positiva, indicando maior concentração de valores em baixas intensidades e caudas estendidas para valores mais altos. Esse comportamento sugere que as contribuições estruturais ligadas a essas componentes de dobramento tendem a se concentrar em faixas reduzidas, com ocorrência menos frequente de configurações mais intensas.	90
Figura 69 – Histogramas das intensidades de dobramento de ordem superior para o phagrafeno. As distribuições de 5_fold_intensity a 8_fold_intensity mantêm o padrão predominantemente assimétrico, com concentração em baixos valores e dispersão moderada em direção a intensidades mais elevadas. Em conjunto, esses resultados indicam que os descritores associados ao dobramento apresentam variações controladas, mas ainda preservam heterogeneidade estrutural no conjunto analisado.	91
Figura 70 – Histogramas de descritores estruturais do phagrafeno. A entropia angular e sua forma normalizada apresentam distribuições bastante concentradas, sugerindo baixa dispersão desses parâmetros entre as amostras e relativa uniformidade angular no sistema. Já a variável <i>conc</i> assume valores discretos e o descritor de distância reflete escalas geométricas características da rede.	92
Figura 71 – Histogramas de descritores termodinâmicos e de transporte do phagrafeno. O calor específico a pressão constante (C_p) exibe distribuição mais heterogênea e multimodal, enquanto a difusividade apresenta distribuição aproximadamente unimodal. A energia total e a energia de formação revelam a presença de regimes estruturais energeticamente distintos.	93
Figura 72 – Distribuições de propriedades físicas e termodinâmicas do phagraphene, incluindo caminho livre médio (mean_free_path), tempo médio de relaxação (mean_relax_time), entropia (S) e energia de formação (HOF).	94
Figura 73 – Histogramas dos primeiros descritores dipolares do phagrafeno. Os descritores <i>dip1</i> a <i>dip4</i> apresentam forte assimetria positiva, com predominância de valores baixos e ocorrência esparsa de valores extremos.	95

Figura 74 – Histogramas dos descritores dipolares intermediários do phagrafeno. As distribuições de <i>dip5</i> a <i>dip8</i> preservam comportamento altamente assimétrico, com forte concentração em pequenas magnitudes e caudas longas associadas a poucos valores elevados.	96
Figura 75 – Histogramas dos descritores dipolares finais do phagrafeno. As distribuições mantêm o padrão assimétrico, apontando para predominância de respostas dipolares moderadas ou fracas na maior parte das estruturas.	96
Figura 76 – Distribuições das frequências vibracionais iniciais (freq1–freq4) do phagraphene.	97
Figura 77 – Distribuições das frequências vibracionais intermediárias (freq5–freq8) do phagraphene.	98
Figura 78 – Distribuições das frequências vibracionais finais (freq9–freq10) do phagraphene.	98
Figura 79 – Distribuições dos parâmetros gaussianos (médias e pesos) utilizados na descrição eletrônica do phagraphene.	99
Figura 80 – Distribuições estatísticas associadas aos caminhos estruturais no phagraphene, incluindo curtose (kurtosis_path), assimetria (skew_path), desvio padrão (std_path) e mediana (median_path).	100

Lista de tabelas

Tabela 1 – Relações geométricas entre vetores primitivos nas redes bidimensionais.	25
Tabela 2 – Parâmetros da geometria inicial de carbono grafítico	38
Tabela 3 – Variáveis analisadas no conjunto de dados	39

Lista de abreviaturas e siglas

NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
DFT	Density Funcional Theory
CIF	Crystallographic Information File
PM7	Parametric Method 7
MOPAC	Molecular Orbital Package
ML	Machine Learning
XGBoost	Extreme Gradient Boosting
MAE	Mean Absolute Error
R^2	Coefficient of Determination
HOF	Heat of Formation
t-SNE	t-distributed Stochastic Neighbor Embedding
SHAP	SHapley Additive exPlanations
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
VMD	Visual Molecular Dynamics

Sumário

1	INTRODUÇÃO	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	Materiais Bidimensionais	24
2.1.1	Grafeno precursor	24
2.1.2	Redes não hexagonais	25
2.1.3	Estruturas de anéis de 3 a 8 membros	26
2.1.4	Grafenileno, phagraphene e irida-grafeno	28
2.2	Dopagem em Materiais 2D	31
2.2.1	Conceito de dopagem	31
2.2.2	Estrutura eletrônica e condução	31
2.2.3	Efeito da dopagem	31
2.2.4	Dopagem em materiais bidimensionais	32
2.2.5	Metais de transição	32
2.2.6	Metais de transição e dopagem com manganês	33
2.2.7	Influência do Mn na estrutura eletrônica	33
2.2.8	Magnetismo induzido por Mn	34
2.3	Métodos Computacionais	34
2.3.1	Métodos semi-empíricos	34
2.3.2	Método PM7	35
2.3.3	Justificativa metodológica	35
2.4	Machine Learning em Ciência de Materiais	36
3	METODOLOGIA	38
3.1	Modelagem estrutural	38
3.2	Cálculos semiempíricos	39
3.3	Pré-processamento e análise dos dados	40
3.3.1	Formação de clusters e seleção do Top 8	40
3.3.2	Matrizes de correlação	40
3.3.3	Análise por histogramas	40
3.4	Modelagem preditiva	41
3.4.1	Treinamento do modelo	41
3.4.2	Otimização com Optuna	42
3.4.3	Avaliação do desempenho	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44

4.1	Estruturas Puras	44
4.1.1	Energia total	44
4.1.2	Estabilidade	45
4.1.3	Comparação entre redes	45
4.2	Estruturas dopadas com Mn	45
4.2.1	Variação energética	45
4.2.2	Sítios de dopagem	46
4.2.3	Influência estrutural	46
4.3	Análise via Machine Learning	48
4.3.1	Correlações encontradas	48
4.3.2	Variáveis mais relevantes	48
4.3.3	Padrões identificados	48
4.3.4	Interpretação física dos resultados	48
4.3.5	Análise estatística e desempenho dos modelos	51
5	CONCLUSÕES	57
6	APÊNDICE	58
6.1	Histogramas das propriedades do grafenileno	77
6.2	Histogramas das propriedades da iridagrapheno	77
6.3	Histogramas das propriedades do phagrapheno	85
	REFERÊNCIAS	101

1 Introdução

O contínuo avanço da microeletrônica e da miniaturização de dispositivos semicondutores tem evidenciado limitações físicas e tecnológicas associadas aos materiais tradicionais baseados em silício, especialmente no que se refere à escalabilidade estrutural, à dissipação térmica e aos custos de fabricação em escala nanométrica (1, 2, 3). À medida que os dispositivos se aproximam de limites físicos impostos por efeitos quânticos e restrições termodinâmicas, torna-se necessária a busca por novos materiais capazes de oferecer propriedades ajustáveis em nível atômico e maior flexibilidade funcional (4, 5).

Nesse contexto, os materiais bidimensionais emergem como plataformas promissoras para o desenvolvimento de sistemas eletrônicos avançados (6, 7, 8). Redes bidimensionais baseadas em carbono, como grafenileno, phagrafeno e irida-grafeno, apresentam arquiteturas formadas por diferentes arranjos topológicos de anéis aromáticos, resultando em propriedades eletrônicas, mecânicas e energéticas distintas daquelas observadas no grafeno convencional (9, 10, 11, 12). A diversidade estrutural dessas redes possibilita a modulação de propriedades por meio de engenharia química em escala atômica, ampliando seu potencial de aplicação em dispositivos nanoeletrônicos, spintrônicos e sensores (13, 14).

Entre as estratégias de engenharia de materiais, a dopagem destaca-se como um mecanismo eficaz para a modulação de propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais (15, 16). Em sistemas bidimensionais, a reduzida dimensionalidade intensifica os efeitos da introdução de impurezas atômicas, tornando a dopagem particularmente eficiente na alteração da distribuição de estados eletrônicos e da estabilidade energética do sistema (17, 18). A incorporação de metais de transição, como o manganês, é especialmente relevante devido à sua configuração eletrônica com orbitais d parcialmente preenchidos, que podem introduzir estados eletrônicos localizados próximos ao nível de Fermi e induzir momentos magnéticos na estrutura hospedeira (19, 20, 21). Dessa forma, a dopagem com manganês possibilita não apenas modulação da condutividade elétrica, mas também o controle de propriedades magnéticas fundamentais (22).

A investigação teórica dessas modificações estruturais e energéticas pode ser realizada por meio de métodos computacionais capazes de descrever, de maneira eficiente, a estrutura eletrônica do sistema (23, 24). Neste trabalho, as propriedades estruturais e energéticas foram obtidas por meio de cálculos semiempíricos utilizando o método PM7, implementado no software MOPAC (25, 26). Métodos semiempíricos baseiam-se na teoria do orbital molecular e utilizam parametrizações derivadas de

dados experimentais e cálculos *ab initio* para simplificar a resolução do Hamiltoniano eletrônico, reduzindo significativamente o custo computacional em comparação com métodos de primeiros princípios (27, 28). O método PM7, fundamentado em aproximações do tipo NDDO, permite a descrição eficiente da distribuição eletrônica, da formação de ligações químicas e da energia total do sistema, sendo particularmente adequado para o estudo de múltiplas configurações estruturais em materiais bidimensionais dopados (25, 29).

Apesar dos avanços na investigação de materiais bidimensionais dopados com metais de transição, ainda são limitados os estudos que integram abordagens semiempíricas parametrizadas e técnicas de aprendizado de máquina para a identificação sistemática de correlações entre topologia estrutural e estabilidade energética (30, 31, 32). Nesse sentido, a aplicação de técnicas de aprendizado de máquina permite a extração de relações não triviais entre características estruturais e comportamento energético, contribuindo para a construção de modelos preditivos e para a compreensão dos mecanismos que governam a estabilidade desses sistemas (33, 34, 35).

Assim, o objetivo deste trabalho é investigar, sob a perspectiva da Ciência de Materiais, a influência da dopagem com manganês propriedades estruturais e energéticas de redes bidimensionais baseadas em carbono, especificamente bifenileno, phagrafeno e irida-grafeno, utilizando cálculos semiempíricos pelo método PM7 e técnicas de aprendizado de máquina para identificação de padrões e modelagem preditiva de estabilidade.

2 Fundamentação teórica

2.1 Materiais Bidimensionais

2.1.1 Grafeno precursor

O grafeno (Figura 1) é reconhecido material pioneiro no contexto dos sistemas bidimensionais. Desde as décadas de 1950 e 1960, estruturas bidimensionais baseadas em carbono vinham sendo investigadas teoricamente no âmbito da física da matéria condensada (36). Durante muitos anos, acreditava-se que cristais estritamente bidimensionais não poderiam existir de forma estável em condições ambientais, em razão das flutuações térmicas que comprometeriam a ordem de longo alcance da rede cristalina, conforme discutido no contexto do teorema de Mermin-Wagner (36, 37).

Entretanto, o isolamento experimental do grafeno demonstrou que tal estabilidade é possível. Verificou-se que a presença de ondulações estruturais intrínsecas contribui para sua estabilidade termodinâmica, permitindo a existência de uma rede bidimensional contínua sob condições ambientais (38, 37). Em reconhecimento a essa descoberta e à caracterização de suas propriedades eletrônicas singulares, A. K. Geim e K. S. Novoselov receberam o Prêmio Nobel de Física em 2010 (39).

O trabalho inicial conduzido por Novoselov e colaboradores demonstrou a obtenção de filmes monocristalinos de carbono com espessura reduzida a uma única camada atômica, apresentando elevada qualidade estrutural e propriedades eletrônicas excepcionais (6). O grafeno foi caracterizado um semimetal bidimensional com pequena sobreposição entre as bandas de valência e condução, exibindo forte efeito de campo elétrico ambipolar (6).

A aplicação de tensão de porta permitiu a modulação contínua da densidade de portadores, possibilitando a indução de elétrons ou lacunas em concentrações da ordem de 10^{13} cm^{-2} (6). As mobilidades eletrônicas observadas à temperatura ambiente atingiram valores próximos de $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (6, 40), evidenciando transporte eletrônico de alta eficiência e comportamento quase balístico em escala submicrométrica.

Esses resultados não apenas consolidaram experimentalmente a viabilidade de cristais estritamente bidimensionais, também estabeleceram o grafeno plataforma fundamental para o estudo de sistemas eletrônicos de baixa dimensionalidade, inaugurando uma nova etapa na investigação de materiais bidimensionais baseados em carbono (36, 37, 39).

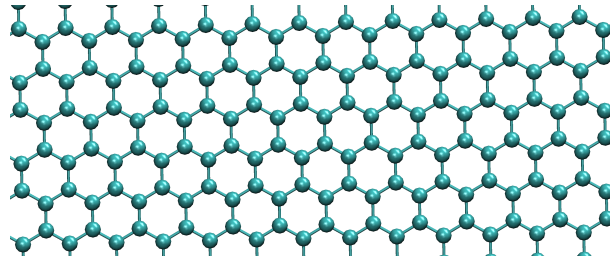


Figura 1 – Grafeno, uma estrutura de carbonos com formações hexagonais.

2.1.2 Redes não hexagonais

Para compreender a geometria das redes bidimensionais não hexagonais, é necessário introduzir os conceitos fundamentais de vetores primitivos e redes de Bravais. Em um sistema cristalino, qualquer ponto da rede pode ser descrito por um vetor posição da forma $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ para sistemas bidimensionais, e $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ para sistemas tridimensionais, onde n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros e $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ representam os vetores primitivos da rede cristalina (41, 42).

Auguste Bravais demonstrou que existem quatorze redes cristalinas possíveis em três dimensões, conhecidas redes de Bravais (43, 41). Em duas dimensões, entretanto, apenas cinco configurações geométricas são possíveis: oblíqua, retangular, retangular centrada, quadrada e hexagonal (42, 44). o presente trabalho está inserido no contexto de materiais bidimensionais, a análise será restrita às redes bidimensionais.

A geometria da rede é determinada pelas relações entre os vetores primitivos e pelo ângulo formado entre eles (45). Alterações nesses parâmetros resultam em diferentes simetrias cristalinas e influenciam diretamente as propriedades eletrônicas dos materiais (8, 14). A Tabela 1 apresenta as relações geométricas que caracterizam cada tipo de rede bidimensional(Figura 2).

Tabela 1 – Relações geométricas entre vetores primitivos nas redes bidimensionais.

Tipo de rede	Relação entre vetores	Ângulo
Quadrada	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 $	$\phi = 90^\circ$
Retangular	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 $	$\phi = 90^\circ$
Hexagonal	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 $	$\phi = 120^\circ$
Oblíqua	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 $	$\phi \neq 90^\circ$
Retangular centrada	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 $	$\phi = 90^\circ$

Fonte: Adaptado de (42, 44).

As principais geometrias bidimensionais são apresentadas na Figura 2, que ilustram respectivamente as redes oblíqua, quadrada, hexagonal, retangular centrada e retangular.

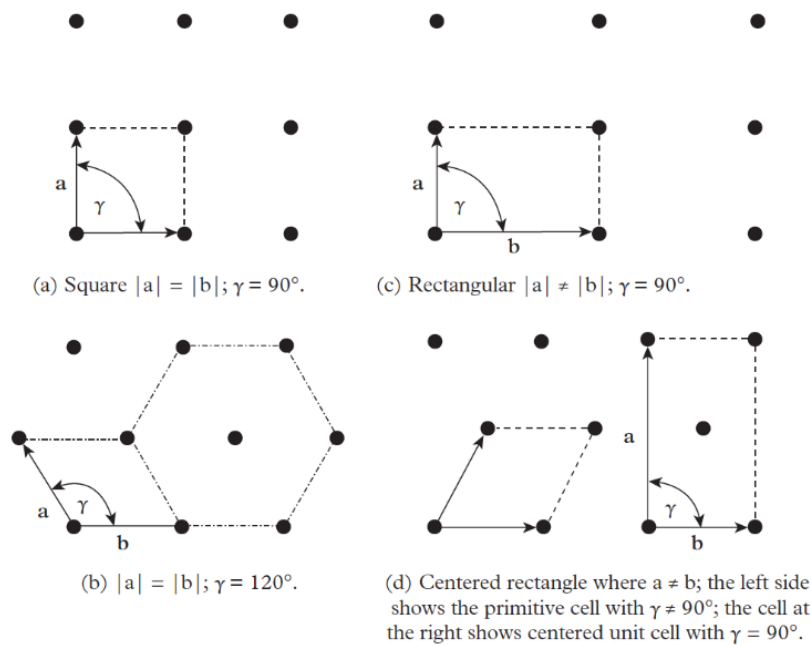


Figura 2 – Redes de Bravais, modelos de redes cristalinas planas.

Fonte: Internet

Fonte: (46).

Embora o presente trabalho esteja focado em sistemas bidimensionais, é importante destacar que, em três dimensões, existem sete sistemas cristalinos distintos (cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, trigonal, monoclinico e triclínico), os quais originam as quatorze redes de Bravais tridimensionais (Figura 3) (47, 45). Essas estruturas são frequentemente utilizadas para descrever empilhamentos de camadas bidimensionais e a formação de heteroestruturas (48).

No contexto deste trabalho, o foco recai sobre redes bidimensionais derivadas de estruturas baseadas em carbono. Em particular, sistemas grafenileno, phagrafeno e irida-grafeno apresentam arranjos topológicos que incorporam anéis não hexagonais, modificando a simetria da rede e influenciando diretamente suas propriedades eletrônicas e energéticas (9, 10, 11).

2.1.3 Estruturas de anéis de 3 a 8 membros

A presença de anéis contendo diferentes números de átomos de carbono é um fator estrutural fundamental na formação de redes bidimensionais baseadas em carbono (7, 8) (Figura 4). Em particular, anéis com três a oito membros aparecem frequentemente em estruturas não hexagonais, defeitos topológicos ou em novos alótropos bidimensionais (9, 11). Essas estruturas fechadas incluem anéis triangulares (três

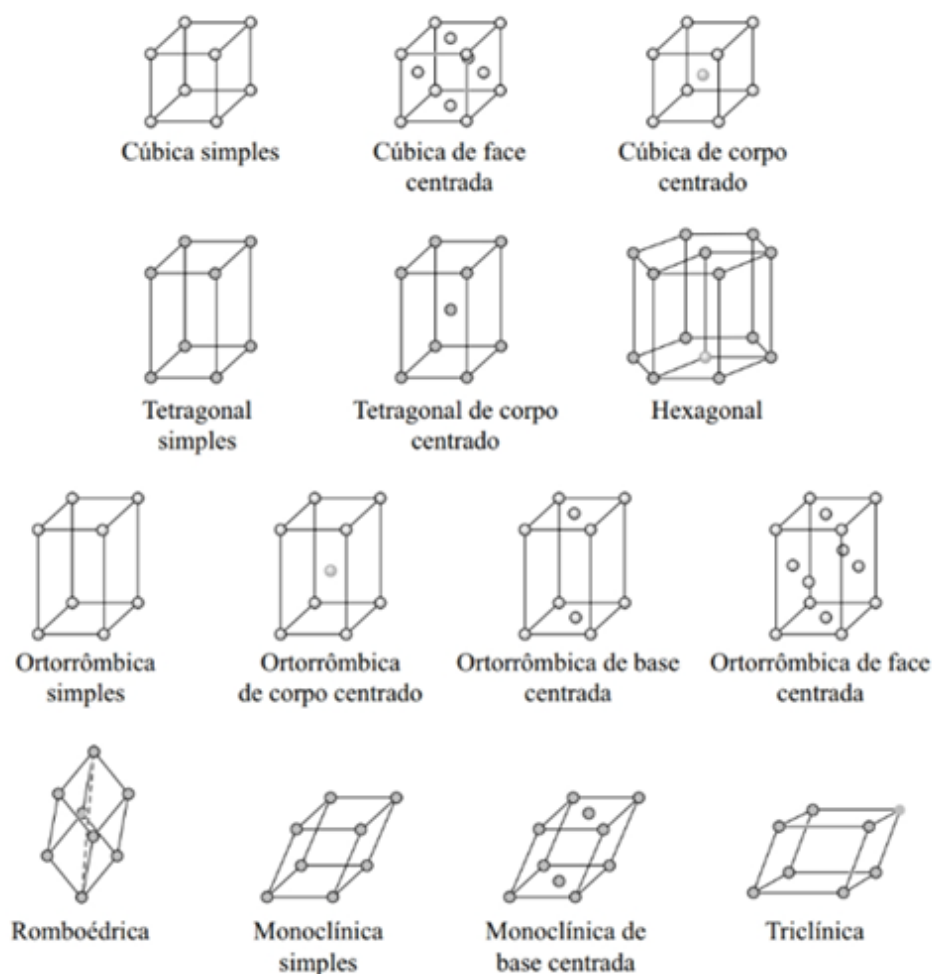


Figura 3 – Principais sistemas cristalinos tridimensionais.

Fonte: Adaptado de Askeland e Wright (2019, p. 46) (47).

membros), quadrados (quatro membros), pentagonais (cinco membros), hexagonais (seis membros), heptagonais (sete membros) e octagonais (oito membros), sendo o ciclopropano um exemplo característico de molécula com anel trigonal (49).

A estabilidade dessas estruturas pode ser analisada a partir do conceito de tensão angular, originalmente proposto por Adolf von Baeyer (50, 51). Segundo a teoria de Baeyer, a estabilidade dos cicloalcanos depende da diferença entre o ângulo ideal de ligação do carbono e o ângulo geométrico imposto pela estrutura cíclica (52). Para átomos de carbono com hibridização sp^3 , o ângulo tetraédrico ideal é aproximadamente $109^\circ 28'$. Quando os átomos de carbono são forçados a formar anéis, os ângulos internos da estrutura podem diferir desse valor ideal, gerando tensão angular (53).

O ângulo interno médio de um polígono regular contendo n lados é dado por:

$$\alpha = \frac{(n - 2) 180^\circ}{n}. \quad (2.1)$$

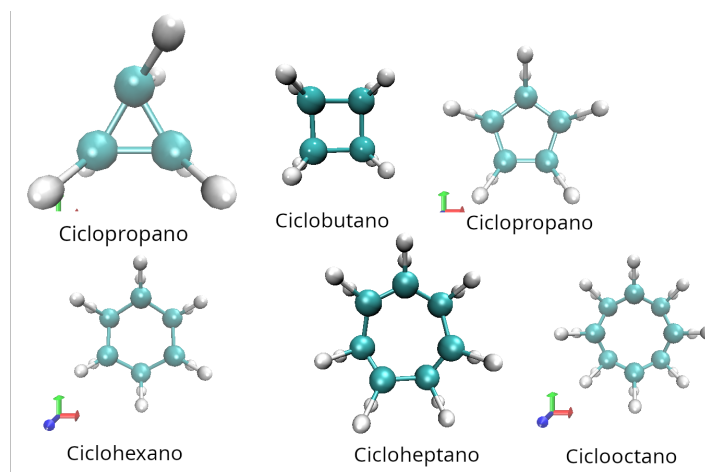


Figura 4 – Anéis orgânicos de 3 a 8 membros.

A diferença entre o ângulo ideal tetraédrico e o ângulo geométrico do anel fornece uma estimativa da tensão angular do sistema (54). Do ponto de vista geométrico, essa análise também pode ser relacionada à soma dos ângulos internos de um polígono regular, expressa por:

$$S_i = (n - 2) \cdot 180^\circ. \quad (2.2)$$

Entretanto, a teoria de Baeyer assume que todos os anéis são coplanares, o que não corresponde completamente à realidade (55). Diversos cicloalcanos adotam conformações tridimensionais que reduzem significativamente essa tensão, ocorre no caso do ciclohexano, que apresenta conformações do tipo cadeira e barco (56, 51). Apesar dessas limitações, a teoria fornece uma interpretação qualitativa importante: quanto maior a diferença entre o ângulo geométrico do anel e o ângulo tetraédrico ideal, maior tende a ser a tensão estrutural e, conseqüentemente, menor a estabilidade do sistema (57).

Dessa forma, estruturas contendo três, quatro ou cinco membros apresentam maiores desvios angulares, enquanto anéis maiores permitem aproximações mais próximas das geometrias energeticamente favoráveis (49, 53).

2.1.4 Grafenileno, phagraphene e irida-grafeno

Nesta subseção são apresentados os alótropos bidimensionais de carbono investigados neste trabalho: grafenileno (Figura 5), phagraphene e irida-grafeno. Essas estruturas apresentam diferentes arranjos topológicos de anéis de carbono, resultando em propriedades eletrônicas, mecânicas e estruturais distintas em relação ao grafeno convencional (58).

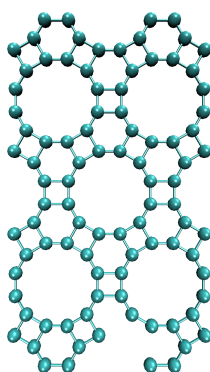


Figura 5 – Estrutura cristalina do grafenileno com defeitos.

O grafenileno constitui uma das primeiras formas planas de carbono sintetizadas que não derivam diretamente da estrutura do grafeno. Esse alótropo é formado exclusivamente por átomos de carbono com hibridização sp^2 , apresentando uma estrutura planar não benzenoide. Sua rede cristalina é composta por anéis de quatro, seis e oito membros, o que resulta em variações nos comprimentos e ângulos das ligações carbono-carbono (59).

Devido à sua topologia peculiar, o grafenileno apresenta propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas singulares, despertando interesse significativo na comunidade científica. Estudos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) indicam que nanofitas de grafenileno podem apresentar mobilidade eletrônica superior à observada em nanofitas de grafeno (59). Esses resultados sugerem potencial aplicação em dispositivos nanoeletrônicos, optoeletrônicos e sistemas fotocatalíticos.

O phagraphene (Figura 6) é um alótropo bidimensional de carbono proposto teoricamente por meio de buscas estruturais sistemáticas baseadas em algoritmos evolutivos *ab initio* (60). Seu nome deriva da presença de anéis de cinco, seis e sete membros na rede cristalina. Diferentemente do grafeno, cuja rede apresenta simetria hexagonal perfeita, o phagraphene possui uma rede não hexagonal composta por átomos de carbono com hibridização sp^2 , resultando em uma estrutura planar com empacotamento atômico relativamente denso.

Cálculos baseados em DFT indicam que o phagraphene apresenta estabilidade energética comparável à de outros alótropos bidimensionais de carbono, sendo inferior apenas à do grafeno entre diversas estruturas investigadas (60). Além disso, apresenta cones de Dirac distorcidos na primeira zona de Brillouin, associados a uma dispersão aproximadamente linear dos portadores de carga. Esses cones possuem dependência direcional e são robustos sob deformações externas, permitindo a modulação das velocidades de Fermi (61).

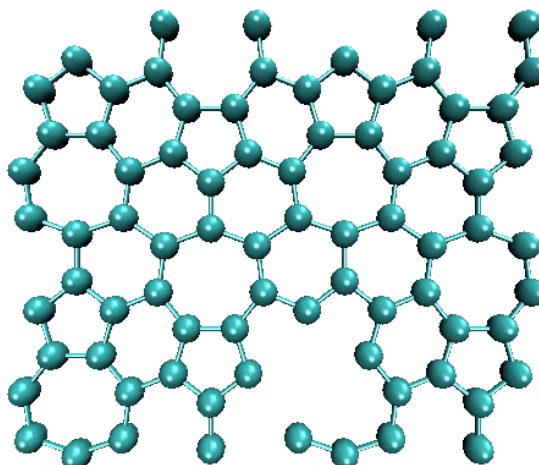


Figura 6 – Estrutura cristalina do phagraphene com defeitos.

Essas características tornam o phagraphene um candidato promissor entre os materiais bidimensionais do tipo Dirac. Sua existência reforça que a presença de cones de Dirac não está restrita a redes com simetria hexagonal perfeita, ampliando o conjunto de estruturas com propriedades eletrônicas similares às do grafeno.

O irida-grafeno (Figura 7) é um alótropo bidimensional de carbono recentemente proposto, caracterizado por uma rede composta por anéis de três, seis e oito membros (62). Essa topologia mista resulta em propriedades estruturais e eletrônicas distintas em relação ao grafeno.

Estudos teóricos indicam que o irida-grafeno apresenta estrutura planar, comportamento metálico e elevada estabilidade térmica, permanecendo estável até aproximadamente 1000 K (63). Além disso, apresenta elevada rigidez mecânica, com módulo de Young em torno de 400 GPa.

Investigações recentes também mostram que o irida-grafeno possui grande potencial para aplicações energéticas e tecnológicas. A funcionalização com átomos metálicos, Li, Na, Ti e Ca, pode melhorar significativamente sua capacidade de armazenamento de hidrogênio (64). Além disso, o material tem sido estudado eletrodo para baterias de íons de lítio, sódio, potássio e magnésio, devido à sua alta condutividade elétrica e baixa barreira de difusão iônica (65).

Dessa forma, devido à sua alta estabilidade, boa condutividade elétrica, resistência mecânica e versatilidade química, o irida-grafeno é considerado um material promissor para aplicações em armazenamento de energia, nanoeletrônica e tecnologias sustentáveis.

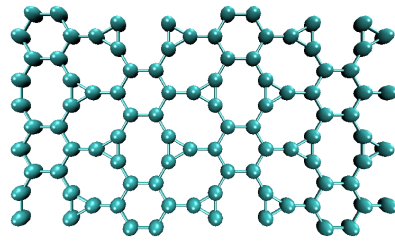


Figura 7 – Estrutura cristalina do irida-grafeno com defeitos associados.

2.2 Dopagem em Materiais 2D

2.2.1 Conceito de dopagem

A dopagem consiste na introdução controlada de átomos ou impurezas em um material com o objetivo de modificar suas propriedades eletrônicas, especialmente a condutividade elétrica (41, 66). Em materiais bidimensionais, esse processo é amplamente utilizado para ajustar propriedades mobilidade eletrônica, densidade de estados e posição do nível de Fermi (67).

A modificação da condutividade está diretamente relacionada à variação no número e no tipo de portadores de carga disponíveis no sistema, podendo ocorrer por meio da introdução de dopantes doadores ou aceptadores (41).

2.2.2 Estrutura eletrônica e condução

Em sólidos cristalinos, os níveis de energia eletrônicos se organizam em bandas de energia, cuja ocupação determina o comportamento elétrico do material (41, 66). A presença de bandas parcialmente preenchidas ou a sobreposição entre bandas de valência e condução está associada ao comportamento metálico, enquanto a existência de lacunas de energia caracteriza semicondutores e isolantes.

Dessa forma, a condutividade elétrica depende essencialmente da disponibilidade de estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi e da capacidade dos portadores de carga se moverem sob a ação de um campo elétrico (41).

2.2.3 Efeito da dopagem

A introdução de impurezas altera a estrutura eletrônica do material, modificando a densidade de estados e a distribuição de portadores de carga. Em semicondutores, a dopagem pode introduzir níveis energéticos dentro da lacuna proibida, facilitando a condução elétrica (66).

Legenda:

- Metals alcalinos (laranja)
- Metals alcalino-terrosos (amarelo)
- Metals de transição (verde escuro)
- Lantanídeos (verde claro)
- Actinídeos (verde muito claro)
- Metals representativos (azul claro)
- Semi-metals (azul médio)
- Não-metals (azul escuro)
- Halogênios (verde)
- Gases nobres (roxo)

Estados físicos:

- Sólido (C)
- Líquido (Hg)
- Gasoso (H)
- Desconhecido (Rf)

www.tabelaperiodicacompleta.com

Figura 8 – Tabela periódica.

Observações na tabela periódica dos metais de transição.

Fonte: (69).

Além disso, a presença de dopantes atua centros de espalhamento, influenciando a mobilidade eletrônica e, consequentemente, a resistividade do material (41). Esse efeito é particularmente relevante em materiais bidimensionais, nos quais a redução dimensional amplifica a influência de defeitos e impurezas (67).

2.2.4 Dopagem em materiais bidimensionais

Em materiais 2D, grafeno e seus alótropos, a dopagem pode ser realizada por substituição de átomos da rede cristalina ou por adsorção de espécies externas (67). Esses processos permitem o controle das propriedades eletrônicas, podendo induzir comportamento metálico, semicondutor ou até modificar características magnéticas.

A dopagem com metais de transição tem se destacado devido à capacidade desses elementos de introduzir estados eletrônicos localizados associados aos orbitais d , promovendo alterações significativas nas propriedades eletrônicas e magnéticas do material (68).

2.2.5 Metais de transição

Os metais de transição, localizados no bloco d da tabela periódica, são caracterizados pela presença de orbitais d parcialmente preenchidos (70). Esses orbitais possuem geometria espacial mais complexa e direcional quando comparados aos orbitais s e p , apresentando cinco possíveis orientações (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}). Essa característica confere a esses elementos uma elevada versatilidade química e eletrônica, permitindo diferentes tipos de hibridização e interação com orbitais da rede hospedeira.

Além disso, os orbitais d estão energeticamente próximos dos orbitais de valência s e p , o que favorece a formação de múltiplos estados de oxidação e contribui para propriedades como magnetismo, atividade catalítica e forte interação eletrônica. Como pode ser observado na Figura 8, esses elementos ocupam uma região central da tabela periódica, refletindo sua diversidade de comportamentos físicos e químicos.

Quando utilizados como dopantes em materiais bidimensionais, esses metais podem modificar significativamente a estrutura de bandas, introduzindo novos níveis eletrônicos, induzindo magnetismo local e alterando propriedades de transporte eletrônico. Além disso, podem atuar como centros ativos em processos catalíticos e em aplicações de armazenamento de energia (68). Dessa forma, a dopagem com metais de transição representa uma estratégia eficiente para a engenharia de propriedades em sistemas de baixa dimensionalidade.

2.2.6 Metais de transição e dopagem com manganês

Os metais de transição desempenham papel fundamental na modificação das propriedades eletrônicas de materiais bidimensionais, principalmente devido à presença de orbitais d parcialmente preenchidos, que interagem diretamente com os estados eletrônicos da rede hospedeira (41, 70). Essas interações podem resultar em efeitos como divisão de níveis de energia (campo cristalino), formação de estados localizados e acoplamento magnético.

Entre esses elementos, o manganês (Mn) destaca-se como um dopante particularmente relevante. Sua configuração eletrônica $[Ar] 3d^5 4s^2$ apresenta uma subcamada d semipreenchida, o que maximiza o número de elétrons desemparelhados. Essa característica favorece a presença de momentos magnéticos locais e múltiplos estados de oxidação, tornando o Mn altamente eficiente na indução de modificações eletrônicas e magnéticas em materiais 2D (71).

Além disso, a interação entre os orbitais d do manganês e os orbitais p do carbono pode levar à hibridização eletrônica significativa, alterando a densidade de estados próxima ao nível de Fermi. Como consequência, observa-se a possibilidade de controle de propriedades como condutividade elétrica, magnetismo e estabilidade estrutural, o que torna esse tipo de dopagem particularmente promissor para aplicações em nanoeletrônica e spintrônica.

2.2.7 Influência do Mn na estrutura eletrônica

A dopagem com manganês introduz estados eletrônicos localizados associados aos orbitais d , frequentemente próximos ao nível de Fermi. Esses estados podem alterar significativamente a densidade de estados eletrônicos, promovendo mudanças

na condutividade elétrica e na estrutura de bandas do material (72).

Em materiais bidimensionais baseados em carbono, grafeno e seus alótropos, a incorporação de Mn pode deslocar o nível de Fermi, modificar a dispersão eletrônica e, em alguns casos, induzir comportamento metálico ou semicondutor dependente da concentração e da posição do dopante (73).

2.2.8 Magnetismo induzido por Mn

Uma das principais consequências da dopagem com manganês é a indução de magnetismo. Isso ocorre devido à presença de elétrons desemparelhados nos orbitais $3d$, que geram momentos magnéticos locais (74).

Quando inserido na rede cristalina, o Mn pode originar estados magnéticos que interagem com os elétrons do material hospedeiro, podendo resultar em comportamento paramagnético, ferromagnético ou antiferromagnético, dependendo da geometria local e da interação entre os átomos dopantes (75).

Em sistemas bidimensionais, esse efeito é ainda mais pronunciado, pois a redução dimensional intensifica as interações eletrônicas e magnéticas. Dessa forma, a dopagem com Mn tem sido amplamente explorada estratégia para introduzir magnetismo em materiais originalmente não magnéticos, com aplicações potenciais em spintrônica e dispositivos nanoeletrônicos (76).

2.3 Métodos Computacionais

Neste trabalho, a investigação das propriedades estruturais e eletrônicas foi realizada utilizando métodos de química quântica com ênfase em abordagens semi-empíricas, especialmente o método PM7. A escolha dessa metodologia baseia-se no equilíbrio entre custo computacional e capacidade de descrever sistemas de grande porte, materiais bidimensionais dopados.

Métodos *ab initio* e DFT fornecem elevada precisão na descrição de sistemas eletrônicos, porém apresentam custo computacional elevado, limitando sua aplicação em sistemas extensos (77, 78). Nesse contexto, métodos semi-empíricos surgem alternativa eficiente, permitindo a exploração de um maior espaço configuracional com custo significativamente reduzido.

2.3.1 Métodos semi-empíricos

Os métodos semi-empíricos são derivados do formalismo de Hartree-Fock, nos quais diversas integrais eletrônicas são aproximadas ou parametrizadas com base em dados experimentais (77). A principal aproximação empregada nesses métodos

modernos é o modelo NDDO (Negligência do recobrimento diferencial diatômico do inglês "*Neglect of Diatomic Differential Overlap*"), no qual a matriz de sobreposição é simplificada:

$$|\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S}| = 0 \quad \Rightarrow \quad |\mathbf{H} - E| = 0, \quad (2.3)$$

onde $\mathbf{S}$ é a matriz de overlap, $\mathbf{H}$ é o Hamiltoniano e E a energia. Essa simplificação reduz drasticamente o custo computacional, tornando possível o estudo de sistemas com centenas ou milhares de átomos (78).

A eficiência desses métodos está associada à parametrização cuidadosa, que permite reproduzir propriedades experimentais energias de formação, geometrias moleculares e momentos de dipolo. Entretanto, sua precisão depende da similaridade entre o sistema estudado e aqueles utilizados na parametrização (77).

2.3.2 Método PM7

O método PM7 (Método paramétrico 7 do inglês "*Parametric Method 7*"), desenvolvido por Stewart, representa um dos mais recentes avanços na família de métodos semi-empíricos e constitui o método padrão no pacote MOPAC (25, 79).

Uma das principais melhorias do PM7 em relação aos métodos anteriores (AM1 e PM3) é o tratamento mais adequado de interações não-covalentes, incluindo dispersão e ligações de hidrogênio. Para isso, o método combina correções explícitas do tipo dispersivo com termos parametrizados de interação núcleo-núcleo (25).

Essa abordagem permite descrever de forma mais realista sistemas moleculares complexos e materiais condensados, mantendo baixo custo computacional. Além disso, o PM7 apresenta boa concordância com dados experimentais para propriedades termoquímicas e estruturais, incluindo sistemas contendo metais de transição (25, 80).

Devido à sua eficiência, o PM7 é particularmente adequado para estudos envolvendo materiais bidimensionais dopados, nos quais é necessário avaliar múltiplas configurações estruturais e estados eletrônicos. Sua aplicação permite analisar propriedades energia total, estabilidade relativa, distribuição eletrônica e efeitos da dopagem na estrutura de bandas.

2.3.3 Justificativa metodológica

A escolha do método PM7, implementado no pacote MOPAC, baseia-se em três aspectos principais: eficiência computacional, capacidade de tratar sistemas de grande porte e descrição adequada de interações eletrônicas relevantes.

A natureza semi-empírica do método possibilita a realização de cálculos em larga escala, viabilizando a análise sistemática de diferentes configurações estruturais. Além disso, sua implementação em softwares consolidados permite integração com rotinas automatizadas de geração e análise de dados, aumentando a reprodutibilidade e a eficiência do estudo.

Dessa forma, a abordagem adotada neste trabalho permite investigar, de maneira consistente, o efeito da dopagem em materiais bidimensionais, mantendo um compromisso adequado entre custo computacional e confiabilidade dos resultados.

2.4 Machine Learning em Ciência de Materiais

O aprendizado de máquina (Machine Learning, ML) tem se consolidado uma ferramenta fundamental na ciência de materiais, permitindo a modelagem de propriedades complexas a partir de dados estruturais, eletrônicos e composicionais (30). Diferentemente de abordagens tradicionais baseadas exclusivamente em modelos físicos, o ML possibilita identificar relações não lineares entre variáveis, ampliando a capacidade de predição em sistemas de alta complexidade.

De forma geral, o ML busca construir uma função que relacione um conjunto de descritores x a uma propriedade de interesse y , conforme:

$$y = f(x) + \epsilon \quad (2.4)$$

onde f representa o modelo aprendido e ϵ o erro associado (81). No contexto de materiais, os descritores podem incluir propriedades estruturais, energéticas e vibracionais, enquanto a variável alvo está frequentemente associada à estabilidade, energia total ou propriedades eletrônicas.

Neste trabalho, os dados utilizados no treinamento dos modelos foram obtidos a partir de cálculos semiempíricos realizados com o método PM7. Esses dados incluem calor de formação, frequências vibracionais e propriedades termodinâmicas, que atuam como descritores para a modelagem preditiva.

A escolha do algoritmo XGBoost deve-se à sua capacidade de capturar relações não lineares complexas e de lidar com conjuntos de dados relativamente pequenos, característica comum em estudos computacionais de materiais (82). Esse algoritmo baseia-se na combinação de múltiplas árvores de decisão, construídas de forma sequencial para minimizar o erro de predição.

A aplicação do ML neste trabalho tem objetivo principal estabelecer correlações entre modificações estruturais especialmente a dopagem com manganês e as propriedades energéticas dos sistemas. Dessa forma, o modelo permite identificar padrões

associados à estabilidade das estruturas e avaliar o impacto do Mn na modificação da estrutura eletrônica.

Além disso, a análise da importância das variáveis permite identificar quais descritores possuem maior influência na predição do calor de formação, fornecendo insights físicos relevantes sobre o sistema estudado.

A integração entre cálculos semiempíricos e aprendizado de máquina constitui, portanto, uma estratégia eficiente para explorar o espaço de configurações estruturais, reduzindo o custo computacional e permitindo a identificação de tendências em materiais bidimensionais dopados.

3 Metodologia

Neste trabalho, foi adotada uma abordagem computacional integrada para investigar propriedades estruturais, vibracionais, termodinâmicas e energéticas de materiais bidimensionais baseados em carbono, com ênfase na influência da dopagem com manganês (Mn). A metodologia combina cálculos semiempíricos e técnicas de aprendizado de máquina, permitindo a análise sistemática de diferentes configurações estruturais.

3.1 Modelagem estrutural

As estruturas iniciais foram obtidas a partir de arquivos no formato CIF (*Crystallographic Information File*), amplamente utilizado para a descrição de materiais cristalinos (83, 84). Essas estruturas foram convertidas para coordenadas cartesianas, permitindo sua utilização em cálculos quânticos.

A estrutura base adotada consiste em uma célula unitária contendo 96 átomos de carbono, organizada em duas camadas com características gráficas e hibridização sp^2 . Os principais parâmetros estruturais estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros da geometria inicial de carbono gráfico

Parâmetro	Valor
Número de átomos	96
Fórmula química	C_{96}
a (Å)	12,78
b (Å)	23,16
c (Å)	20,00
α, β, γ	$90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$
Distância C–C (Å)	$\approx 1,42$
Distância intercamadas (Å)	$\approx 3,35$
Número de camadas	2

A partir dessa estrutura inicial, foram geradas diferentes configurações estruturais por meio de modificações controladas, incluindo remoção de átomos de carbono e substituição por átomos de manganês. Esse procedimento permitiu investigar o efeito de defeitos estruturais e da dopagem nas propriedades físicas do sistema. A base de dados consiste em 1200 linhas e 28 colunas em 3 arquivos o que performa uma base de 3600 linhas e 28 colunas.

3.2 Cálculos semiempíricos

Os cálculos foram realizados utilizando o método semiempírico PM7, implementado no pacote computacional MOPAC (85). O método PM7 é baseado no formalismo de Hartree-Fock com parametrizações empíricas, sendo adequado para o estudo de sistemas de grande porte com custo computacional reduzido, ao mesmo tempo em que mantém uma descrição eficiente da estrutura eletrônica.

Para cada configuração estrutural, foram realizadas otimizações geométricas completas, com o objetivo de obter estruturas energeticamente estáveis. Esse processo consiste na minimização da energia total do sistema em relação às coordenadas atômicas, obedecendo à condição:

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = 0, \quad (3.1)$$

onde $E(\mathbf{R})$ representa a energia total do sistema e $\mathbf{R}$ o conjunto das coordenadas atômicas. Essa condição garante que as estruturas obtidas correspondam a pontos estacionários na superfície de energia potencial.

A validação das estruturas otimizadas foi realizada por meio da análise de frequências vibracionais. A ausência de frequências imaginárias foi adotada como critério para assegurar que as configurações correspondem a mínimos locais de energia.

A partir dos cálculos, foram obtidas propriedades como energia total, calor de formação e frequências vibracionais, além de outras grandezas utilizadas nas análises posteriores. O conjunto de dados foi composto por 25 variáveis, incluindo propriedades estruturais, vibracionais e termodinâmicas a 300 K, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Variáveis analisadas no conjunto de dados

Coluna	Nome	Descrição
1	id	Identificador da configuração
2	HOF	Calor de formação (kcal/mol)
3–12	freq1–freq10	Frequências vibracionais (cm ⁻¹)
13–22	dip1–dip10	Dipolos de transição associados
23	ent	Entalpia a 300 K (cal/mol)
24	Cp	Capacidade térmica (cal/K·mol)
25	S	Entropia (cal/K·mol)

O calor de formação (HOF) foi adotado como a principal variável de interesse, por estar diretamente relacionado à estabilidade das estruturas. As demais variáveis, como frequências vibracionais, dipolos de transição, entalpia, capacidade térmica e entropia, foram utilizadas como descritores para análises comparativas e modelagem preditiva.

3.3 Pré-processamento e análise dos dados

3.3.1 Formação de clusters e seleção do Top 8

Com o objetivo de reduzir a complexidade do conjunto de dados e identificar padrões estruturais relevantes, foi aplicada uma etapa de agrupamento não supervisionado. Inicialmente, as variáveis foram normalizadas para evitar influência de diferentes escalas numéricas.

O agrupamento foi realizado com base em descritores estruturais e energéticos, permitindo identificar conjuntos de estruturas com comportamento semelhante. A definição do número de clusters foi baseada na análise da variância intra-grupo.

A partir dos clusters obtidos, foram selecionadas as oito configurações mais representativas (Top 8), considerando o menor calor de formação, a diversidade estrutural e a representatividade dentro dos grupos.

3.3.2 Matrizes de correlação

As relações entre as variáveis foram investigadas por meio de matrizes de correlação utilizando o coeficiente de Pearson:

$$r_{xy} = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma_x \sigma_y}. \quad (3.2)$$

onde $\text{cov}(x, y)$ representa a covariância entre as variáveis, enquanto σ_x e σ_y correspondem aos desvios padrão.

Essa análise permitiu identificar dependências lineares, redundâncias e variáveis mais relevantes para o modelo preditivo.

3.3.3 Análise por histogramas

A distribuição estatística das variáveis foi analisada por meio de histogramas, permitindo visualizar a frequência de ocorrência dos dados e identificar padrões como dispersão e assimetria.

A média amostral é definida por:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3.3)$$

onde x_i representa cada observação e n o número total de amostras.

A variância é dada por:

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad (3.4)$$

representando a dispersão dos dados em torno da média.

A frequência em cada intervalo é expressa por:

$$f(x_j) = n_j, \quad (3.5)$$

onde n_j é o número de observações no intervalo j .

A forma normalizada da distribuição é:

$$p(x_j) = \frac{n_j}{n}, \quad (3.6)$$

representando a densidade relativa de ocorrência.

Curvas de densidade foram utilizadas para suavizar as distribuições e facilitar a interpretação dos dados.

Além da análise descritiva, foi utilizada a métrica RMSE (*Root Mean Square Error*) para avaliar o desempenho dos modelos preditivos. O RMSE mede a magnitude média dos erros entre os valores reais e os valores preditos, sendo definido por:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}, \quad (3.7)$$

onde y_i representa os valores reais e $\hat{y}_i$ os valores preditos pelo modelo. Valores menores de RMSE indicam melhor desempenho preditivo, uma vez que correspondem a menores desvios entre os dados observados e estimados.

As imagens dos histogramas estão no Apêndice 6.

3.4 Modelagem preditiva

3.4.1 Treinamento do modelo

A modelagem preditiva foi realizada utilizando o algoritmo XGBoost (86), baseado em *gradient boosting*, que constrói modelos aditivos a partir de árvores de decisão.

A predição do modelo é dada por:

$$\hat{y}_i = \sum_{k=1}^K f_k(x_i), \quad (3.8)$$

onde $\hat{y}_i$ representa o valor predito para a amostra i , x_i é o vetor de características de entrada, f_k corresponde à k -ésima árvore de decisão e K é o número total de árvores que compõem o modelo.

O treinamento consiste na minimização de uma função objetivo composta por erro de predição e termo de regularização:

$$\mathcal{L} = \sum_i l(y_i, \hat{y}_i) + \sum_k \Omega(f_k). \quad (3.9)$$

Nessa expressão, $l(y_i, \hat{y}_i)$ representa a função de perda que mede a diferença entre os valores reais y_i e os valores preditos $\hat{y}_i$, enquanto $\Omega(f_k)$ é o termo de regularização associado a cada árvore do modelo.

A regularização é definida como:

$$\Omega(f) = \gamma T + \frac{1}{2} \lambda \sum_{j=1}^T w_j^2, \quad (3.10)$$

onde T é o número de folhas da árvore, w_j representa o peso associado à folha j , γ penaliza o número de folhas e λ controla a magnitude dos pesos, contribuindo para evitar sobreajuste.

A otimização é realizada por meio de uma expansão de Taylor de segunda ordem:

$$\mathcal{L}^{(t)} \approx \sum_i \left[g_i f_t(x_i) + \frac{1}{2} h_i f_t^2(x_i) \right] + \Omega(f_t), \quad (3.11)$$

em que g_i corresponde ao gradiente da função de perda em relação às predições e h_i à sua segunda derivada (hessiana), permitindo uma aproximação mais precisa da função objetivo durante o processo iterativo de otimização.

O conjunto de dados foi dividido em treinamento e teste, sendo utilizada validação cruzada para reduzir o risco de sobreajuste.

3.4.2 Otimização com Optuna

A otimização dos hiperparâmetros foi realizada utilizando a biblioteca Optuna (87).

Foram ajustados parâmetros como:

- *n_estimators*;
- *max_depth*;
- *learning_rate*;
- *subsample*;
- *colsample_bytree*.

O objetivo foi minimizar o erro médio absoluto (MAE).

3.4.3 Avaliação do desempenho

O desempenho do modelo foi avaliado utilizando métricas como o erro médio absoluto (MAE) e o coeficiente de determinação (R^2), além da análise da importância das variáveis.

O erro médio absoluto (MAE, do inglês *Mean Absolute Error*) mede a média das diferenças absolutas entre os valores reais e os valores preditos, sendo definido por:

$$\text{MAE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|, \quad (3.12)$$

onde y_i representa os valores reais, $\hat{y}_i$ os valores preditos pelo modelo e n o número total de amostras. O MAE fornece uma medida direta da magnitude média do erro, sendo menos sensível a valores discrepantes (*outliers*) quando comparado a métricas quadráticas.

O coeficiente de determinação (R^2) avalia a capacidade do modelo em explicar a variabilidade dos dados, sendo definido por:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (3.13)$$

onde $\bar{y}$ representa a média dos valores reais. O termo no numerador corresponde ao erro residual do modelo, enquanto o denominador representa a variabilidade total dos dados.

Valores de R^2 próximos de 1 indicam que o modelo explica grande parte da variância dos dados, enquanto valores próximos de 0 indicam baixo poder explicativo. Em casos extremos, valores negativos podem ocorrer, indicando que o modelo apresenta desempenho inferior a uma simples média dos dados.

Essas métricas, em conjunto, permitem avaliar tanto a precisão das previsões quanto a capacidade do modelo em capturar os padrões presentes nos dados.

4 Resultados e Discussão

4.1 Estruturas Puras

4.1.1 Energia total

A energia total das estruturas puras foi calculada com o objetivo de comparar a estabilidade relativa entre os diferentes sistemas bidimensionais analisados. No contexto de métodos semi-empíricos, como o PM7 implementado no pacote MOPAC, a energia total corresponde a uma aproximação da energia eletrônica do sistema, incluindo contribuições de interação elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, obtidas por meio de parametrizações ajustadas a dados experimentais e cálculos *ab initio* (85). Dessa forma, embora os valores absolutos de energia possam apresentar limitações quantitativas, a comparação relativa entre estruturas com composições semelhantes constitui um critério confiável para a análise de estabilidade (41).

Os resultados obtidos evidenciam diferenças sistemáticas entre as redes estruturais consideradas, indicando que a topologia da rede atômica desempenha papel determinante no balanço energético do sistema. Em particular, estruturas que apresentam maior proporção de anéis não hexagonais — como pentágonos, heptágonos e octágonos — tendem a exibir valores mais elevados de energia total. Esse comportamento está associado ao aumento da tensão estrutural, decorrente de desvios nos ângulos de ligação em relação ao valor ideal do carbono sp^2 , bem como de variações nos comprimentos de ligação. Essas distorções introduzem penalizações energéticas que se refletem diretamente no aumento da energia total.

Além disso, a modificação da topologia da rede afeta a distribuição eletrônica do sistema, alterando a sobreposição orbital e a natureza das ligações químicas. Como consequência, há mudanças na contribuição eletrônica para a energia total, o que impacta a estabilidade global das estruturas. Esse efeito é particularmente relevante em materiais bidimensionais, nos quais a estrutura eletrônica é altamente sensível a perturbações geométricas, podendo levar a alterações significativas na densidade de estados e na energia do sistema (7, 88).

Dessa forma, os resultados indicam que a estabilidade energética das estruturas analisadas é governada por um balanço entre fatores geométricos e eletrônicos, sendo fortemente dependente da capacidade da rede em acomodar distorções locais sem introduzir penalizações energéticas significativas.

4.1.2 Estabilidade

A estabilidade das estruturas foi analisada por meio do calor de formação (HOF), que representa a variação energética associada à formação do material a partir de seus constituintes elementares. Valores mais negativos de HOF indicam maior estabilidade termodinâmica (66).

Com base na análise da matriz de correlação (Figura 11), observa-se uma correlação negativa entre o HOF e a distância interatômica, indicando que o aumento da distância está associado à diminuição do HOF. Esse comportamento reforça a tendência de maior estabilidade em configurações estruturalmente mais relaxadas. Os resultados obtidos demonstram que as diferentes redes apresentam variações no calor de formação, refletindo as diferenças estruturais entre os sistemas analisados. Estruturas que apresentam menor distorção geométrica e maior uniformidade nas ligações tendem a apresentar valores de HOF mais negativos, indicando maior estabilidade.

Esses resultados estão de acordo com estudos teóricos sobre materiais bidimensionais, que mostram que a estabilidade estrutural depende fortemente da geometria da rede e das interações eletrônicas entre os átomos (6).

4.1.3 Comparação entre redes

A comparação entre as diferentes redes estruturais permite identificar diferenças importantes no comportamento energético e estrutural dos sistemas analisados. Observa-se que algumas redes apresentam maior regularidade estrutural, resultando em comportamento energético mais previsível.

Por outro lado, certas estruturas apresentam maior complexidade topológica, caracterizada pela presença de anéis de diferentes tamanhos e maior distorção geométrica. Essa complexidade estrutural pode resultar em maior dispersão nos valores energéticos e em maior sensibilidade a pequenas variações estruturais.

Essas diferenças refletem a forte relação entre geometria da rede e propriedades eletrônicas em materiais bidimensionais. Alterações na estrutura atômica podem modificar significativamente a estrutura de bandas eletrônicas e, consequentemente, as propriedades físicas do material (41).

4.2 Estruturas dopadas com Mn

4.2.1 Variação energética

A introdução de átomos de manganês (Mn) na rede cristalina provoca alterações significativas nas propriedades energéticas das estruturas analisadas. A dopagem

modifica o ambiente eletrônico local, alterando a distribuição de carga e as interações entre os átomos da rede.

Como consequência, observa-se uma variação no calor de formação e na energia total das estruturas dopadas. Essas alterações estão associadas à presença dos orbitais d do manganês, que possuem forte influência nas propriedades eletrônicas do material (89).

Além disso, a dopagem pode introduzir novos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi, modificando a estrutura de bandas e influenciando a estabilidade do sistema. Esse fenômeno é amplamente observado em materiais semicondutores e em sistemas bidimensionais dopados (90).

4.2.2 Sítios de dopagem

A estabilidade das estruturas dopadas também depende fortemente do sítio ocupado pelo átomo dopante na rede cristalina. Diferentes posições de dopagem podem resultar em ambientes químicos distintos, alterando as interações entre o dopante e os átomos vizinhos.

Os resultados indicam que determinadas posições na rede apresentam maior estabilidade energética para a incorporação do Mn. Isso ocorre porque a geometria local e a coordenação atômica influenciam diretamente as interações eletrônicas entre o dopante e a rede hospedeira.

Esse comportamento é comum em materiais dopados, nos quais a posição do dopante pode determinar propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do sistema (91).

4.2.3 Influência estrutural

A presença do átomo de manganês também provoca distorções locais na rede cristalina. Essas distorções estão associadas à diferença de tamanho atômico e às propriedades eletrônicas do Mn em relação aos átomos da rede original.

A dopagem pode alterar as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação (figuras 9 e 10), modificando a geometria local da estrutura. Essas mudanças estruturais influenciam diretamente as propriedades energéticas e eletrônicas do sistema.

Estudos sobre materiais bidimensionais dopados mostram que pequenas alterações estruturais podem resultar em mudanças significativas nas propriedades físicas do material, incluindo estabilidade, condutividade e comportamento magnético (13).

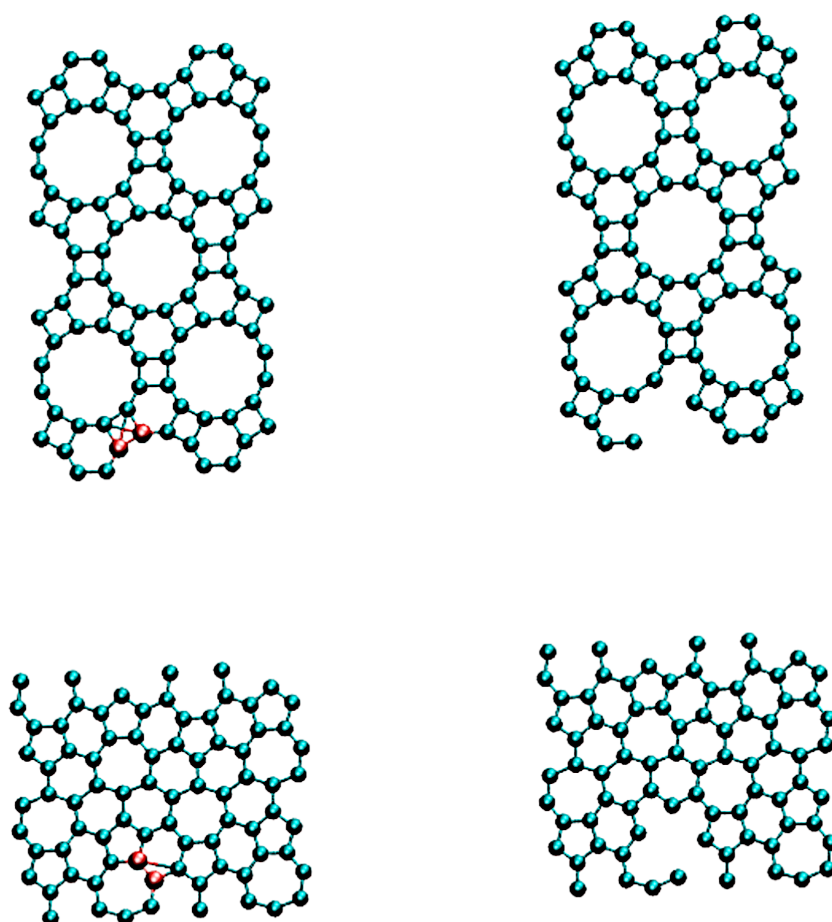


Figura 9 – Comparações estrutura de Grafenileno(as duas estruturas acima) e estruturas de phagrafeno(as duas estruturas abaixo). As estruturas que se encontram a esquerda estão dopadas com Mn e as estruturas a direita estão com a falha de 2 carbonos a menos para o Mn tomar o lugar dessa falha ou melhor vacância.

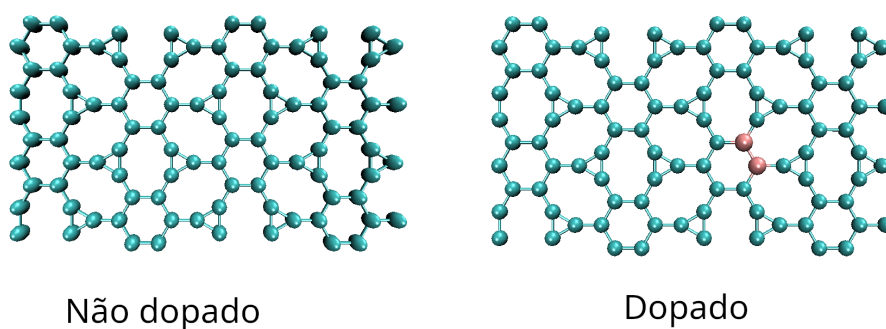


Figura 10 – Comparações estrutura de irida. A estrutura da esquerda está com as vacâncias de 2 carbonos e a estrutura da direita está com as vacâncias ocupadas por Mn.

4.3 Análise via Machine Learning

4.3.1 Correlações encontradas

A análise de correlação entre as variáveis do conjunto de dados permitiu identificar relações importantes entre propriedades estruturais e energéticas. Observou-se que algumas variáveis apresentam correlação significativa com o calor de formação, indicando sua relevância na determinação da estabilidade do sistema.

Em particular, a distância interatômica mostrou forte correlação negativa com o calor de formação, sugerindo que alterações na geometria da rede possuem influência direta sobre o comportamento energético das estruturas.

Esse resultado reforça a importância das propriedades estruturais na determinação da estabilidade de materiais bidimensionais.

4.3.2 Variáveis mais relevantes

A análise de importância das variáveis revelou que algumas propriedades desempenham papel dominante na previsão do calor de formação. Entre elas, destacam-se a distância interatômica e a concentração do dopante.

Esses resultados indicam que fatores estruturais e composicionais são determinantes para o comportamento energético das estruturas analisadas. A influência dessas variáveis está relacionada às alterações nas interações químicas e na distribuição eletrônica do sistema.

4.3.3 Padrões identificados

Técnicas de redução de dimensionalidade e clusterização foram utilizadas para identificar padrões nos dados. Os resultados mostram a formação de agrupamentos que correspondem a configurações estruturais semelhantes.

A presença de clusters bem definidos sugere que diferentes configurações atômicas apresentam comportamentos energéticos característicos. Essa organização dos dados facilita a identificação de tendências estruturais e energéticas dentro do conjunto de dados analisado.

4.3.4 Interpretação física dos resultados

Técnicas de redução de dimensionalidade e clusterização foram utilizadas para identificar padrões nos dados. Os resultados mostram a formação de agrupamentos que correspondem a configurações estruturais semelhantes.

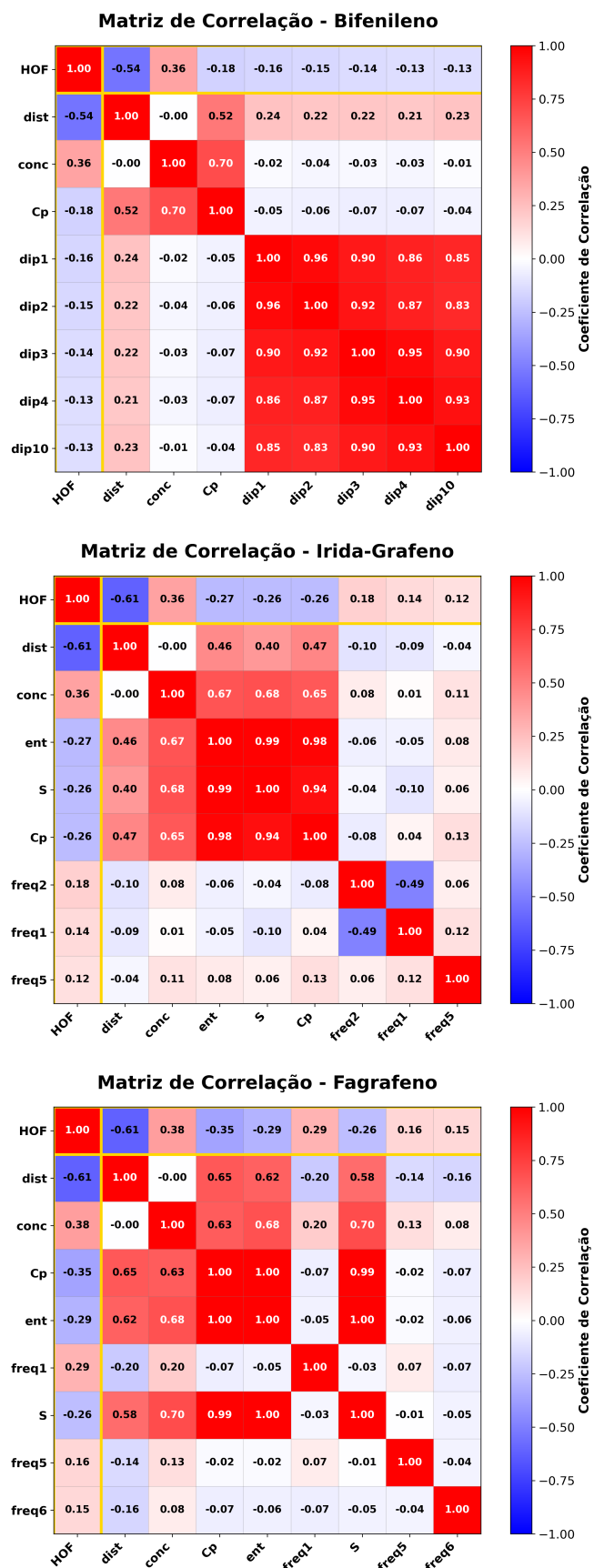


Figura 11 – Matriz de correlação entre as variáveis utilizadas no modelo para os três sistemas analisados. Observa-se forte correlação negativa entre a distância interatômica (dist) e o calor de formação (HOF).

A presença de clusters bem definidos sugere que diferentes configurações atômicas apresentam comportamentos energéticos característicos. Essa organização dos dados facilita a identificação de tendências estruturais e energéticas dentro do conjunto de dados analisado.

A partir da análise integrada dos resultados de aprendizado de máquina, incluindo matriz de correlação, histogramas e análise SHAP, é possível estabelecer uma interpretação física consistente para os sistemas estudados. De forma geral, esses resultados indicam que o phagrafeno apresenta maior estabilidade relativa, seguido pelo irida-grafeno, enquanto o grafenileno se apresenta como o sistema menos estável.

Essa tendência está diretamente associada ao comportamento do calor de formação (HOF), que se mostra fortemente correlacionado(o HOF se correlaciona de forma direta a distância em um padrão que se repete nos três gráficos da figura 11) com as variáveis estruturais do sistema, conforme observado na Figura 11. Dessa forma, o HOF se consolida como um parâmetro fundamental na análise da estabilidade dos materiais.

As Figuras 9, e 10 permitem observar diretamente as ligações formadas pelo átomo de manganês nas diferentes redes de carbono. No caso do grafenileno, observa-se uma configuração estrutural peculiar, caracterizada pela presença de uma aparente ligação cruzada. Esse comportamento pode gerar dúvidas do ponto de vista visual, sendo importante destacar que as imagens foram obtidas com o software VMD2, que considera principalmente critérios geométricos na representação das ligações.

Dessa forma, o VMD(Visão da dinâmica molecular do inglês "*Visual Molecular Dynamics*") não representa necessariamente a natureza eletrônica real das ligações, mas sim uma aproximação baseada em distâncias interatômicas. Isso explica a presença de ligações que aparentam ser não convencionais na estrutura.

Do ponto de vista físico, essa aparente anomalia pode ser compreendida considerando a configuração eletrônica do manganês, que possui sete elétrons na camada de valência ($3d^5 4s^2$), enquanto o carbono apresenta valência típica de quatro ligações. Essa diferença pode levar à formação de interações mais complexas, associadas a efeitos de ressonância eletrônica na rede de carbono.

No grafenileno, essa característica resulta em uma maior distorção local da rede, o que contribui para sua menor estabilidade relativa.

Por outro lado, no phagrafeno, observa-se uma configuração estrutural mais favorável, com a presença de ligações adicionais em regiões com geometria próxima a anéis hexagonais. Essa característica favorece uma melhor distribuição eletrônica e contribui para uma maior estabilidade do sistema.

Já no irida-grafeno, os átomos de manganês se acomodam de forma mais

uniforme na rede, sem apresentar distorções estruturais tão acentuadas quanto no grafenileno. Esse comportamento resulta em uma estabilidade intermediária.

Essas observações visuais e estruturais são corroboradas pelos resultados quantitativos obtidos por meio dos modelos de aprendizado de máquina, que confirmam as tendências de estabilidade entre os sistemas estudados.

Dessa forma, a combinação entre análise estrutural e modelagem preditiva permite uma compreensão mais completa do comportamento físico e energético dos materiais investigados.

4.3.5 Análise estatística e desempenho dos modelos

A análise dos histogramas permite avaliar a distribuição dos dados associados às propriedades estruturais e energéticas dos sistemas estudados. Considerando que um histograma representa a distribuição de valores, quanto mais próxima essa distribuição estiver de uma curva de Gauss (ou seja, uma curva em forma de sino), mais equilibrados e bem distribuídos estarão os dados.

Os histogramas apresentados no apêndice 6 (figuras 25, 66 e 71 correspondem, respectivamente, ao grafenileno, irida-grafeno e phagrafeno. Observa-se que os histogramas do phagrafeno apresentam a distribuição mais próxima de uma forma gaussiana, indicando maior uniformidade dos dados e menor dispersão. Em seguida, o irida-grafeno apresenta uma distribuição intermediária, enquanto o grafenileno exibe maior irregularidade, refletindo maior variabilidade estrutural e energética. Na Figura 12 são apresentados os resultados da clusterização, considerando os fatores mais relevantes na predição do modelo. Nos associado ao phagrafeno, observa-se uma distribuição mais equilibrada. Esse comportamento sugere que o sistema apresenta maior organização nos padrões identificados pelo modelo.

Por outro lado, os gráficos (b) e (c), referentes ao grafenileno, indicam forte predominância de uma das variáveis associadas às frequências analisadas (frequências1), evidenciando maior concentração de determinados padrões e menor diversidade estrutural. Esse comportamento está em concordância com a menor estabilidade observada para esse sistema.

Na Figura 13 são apresentados os resultados de treinamento e teste dos modelos, avaliados por meio das métricas MAE (*Mean Absolute Error*) e R^2 (coeficiente de determinação). Observa-se que os gráficos correspondentes ao phagrafeno, apresentam maior alinhamento em torno da função $f(x)$, indicando melhor capacidade preditiva e menor dispersão dos dados.

Os gráficos associados ao grafenileno, exibem maior dispersão dos pontos, indicando menor precisão do modelo. Já os gráficos referentes ao irida-grafeno, apresentam

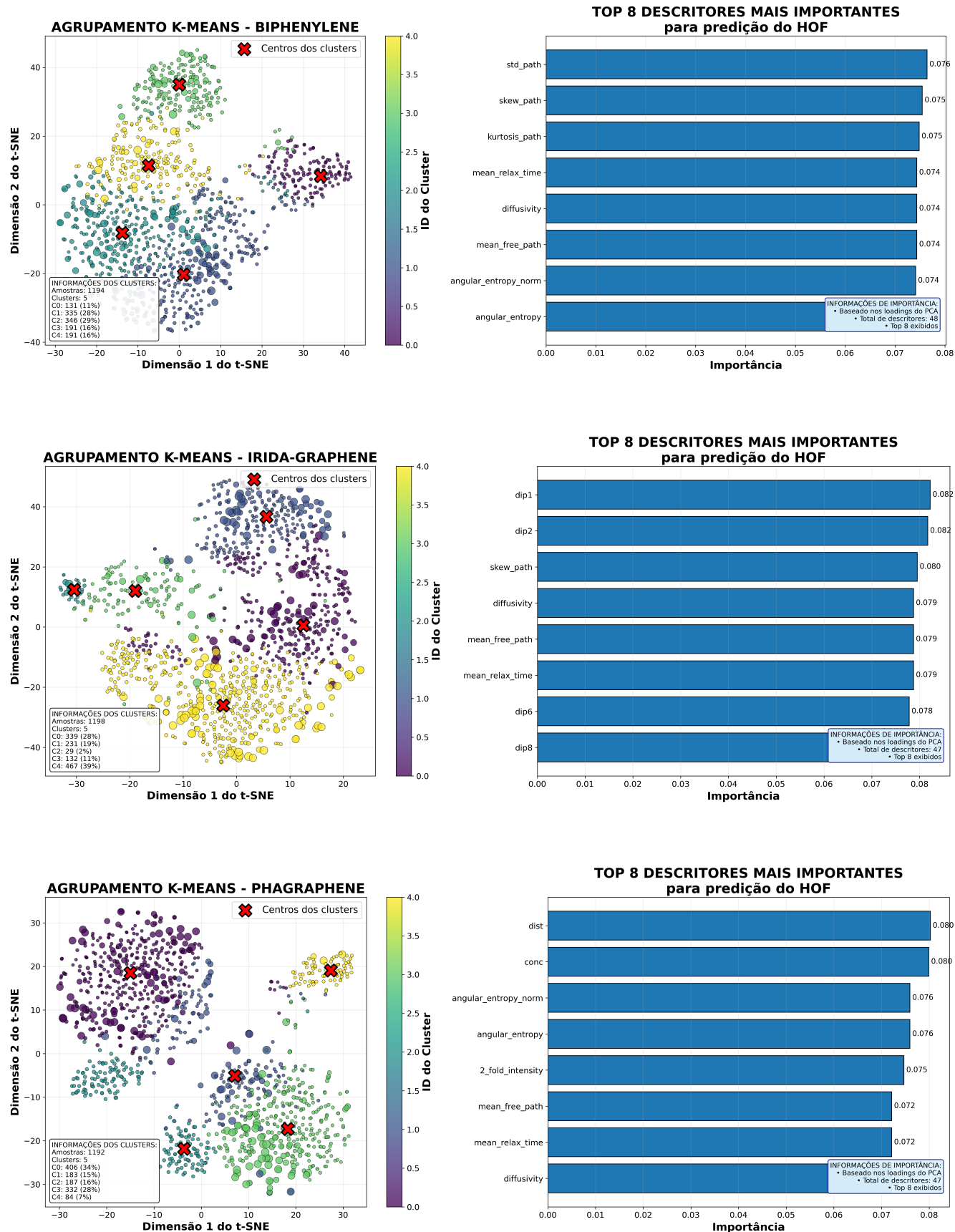


Figura 12 – Visualização dos dados utilizando a técnica de redução de dimensionalidade t-SNE combinada com clusterização. Os pontos representam configurações estruturais individuais e as cores indicam diferentes agrupamentos identificados pelo algoritmo de clusterização.

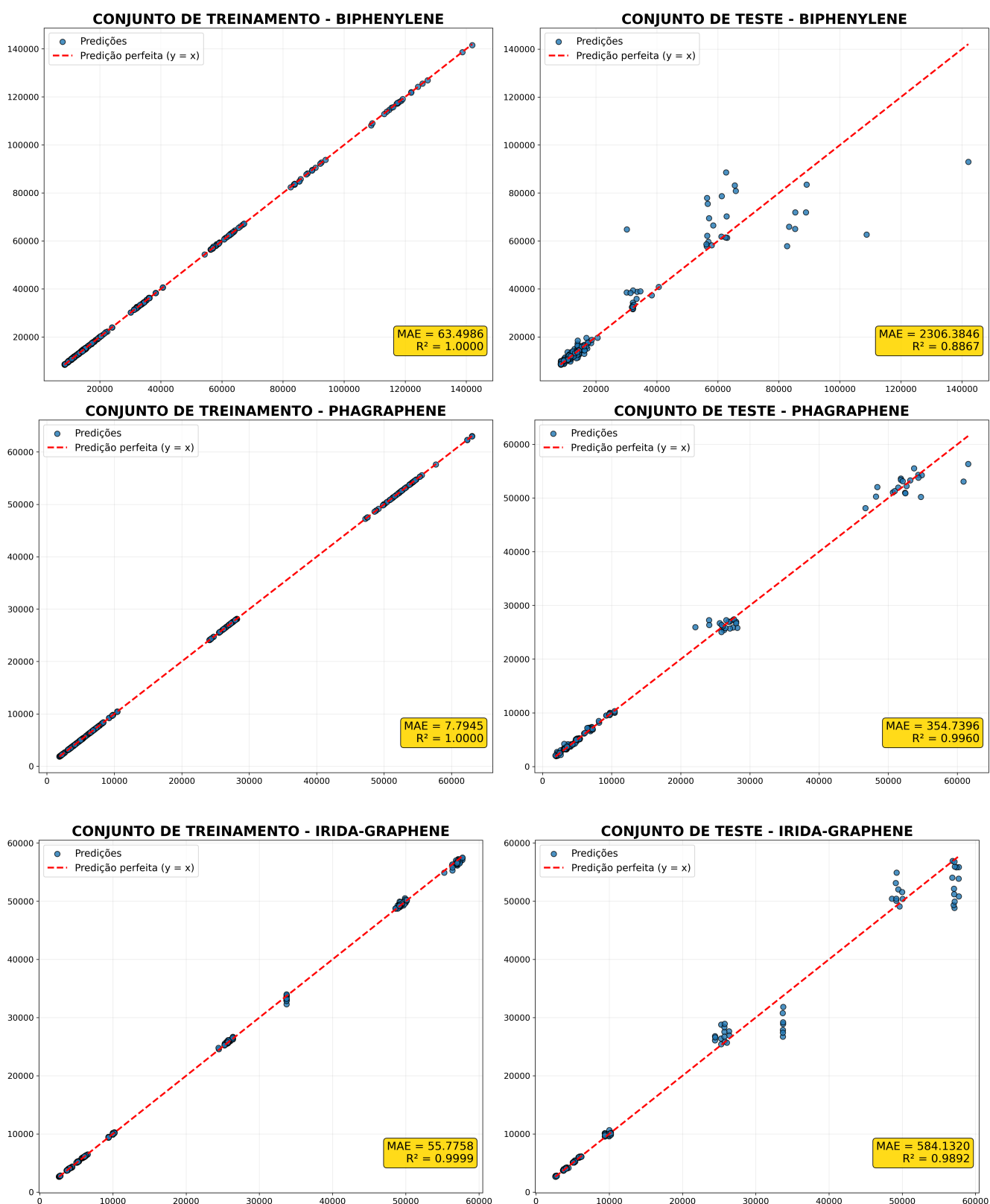


Figura 13 – Comparação entre valores reais e valores previstos para o calor de formação (HOF) utilizando o modelo de regressão. A linha pontilhada representa o caso ideal ($y = x$). Quanto mais próximos os pontos estiverem da linha, maior é a precisão do modelo.

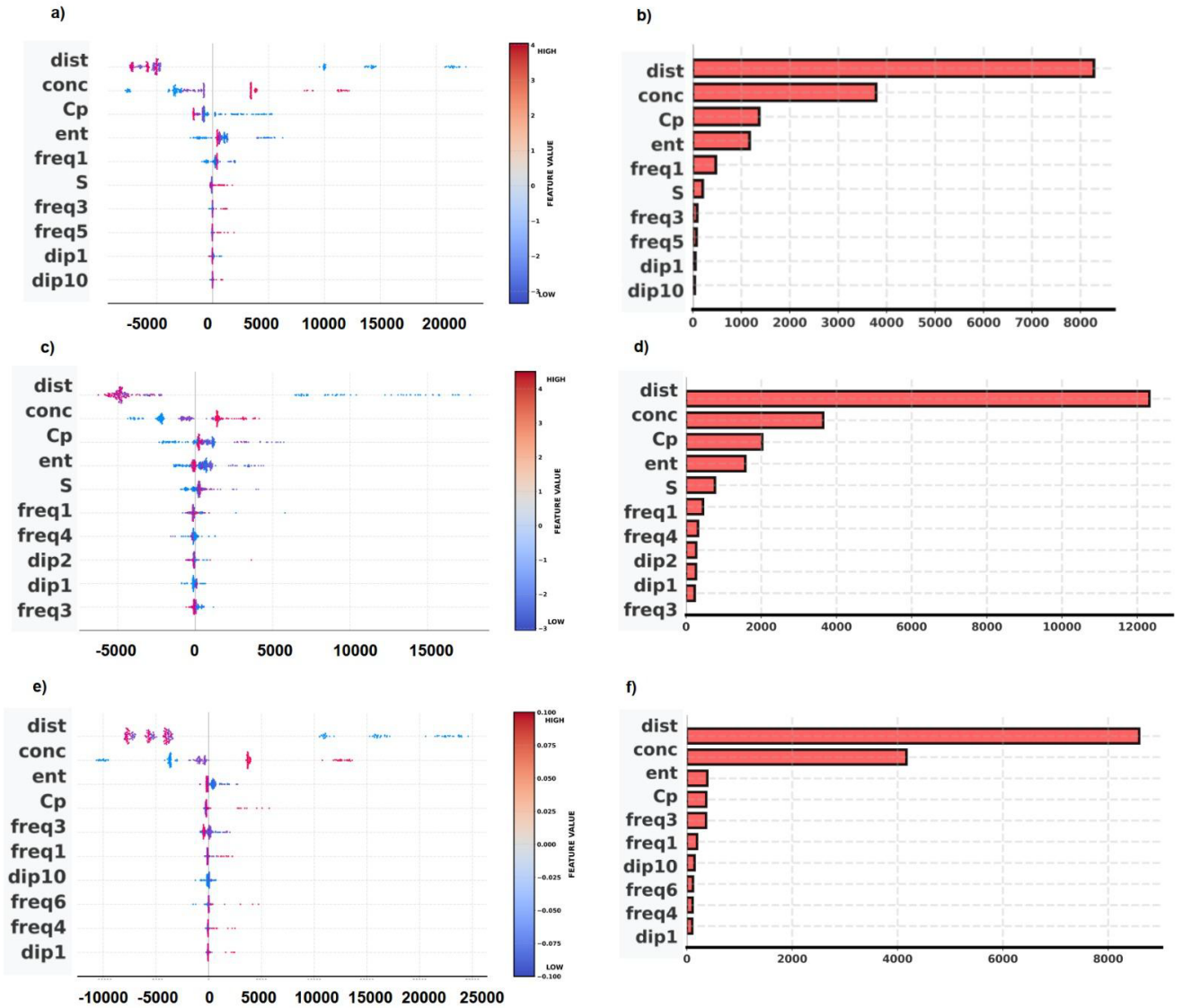


Figura 14 – Análise SHAP utilizada para interpretar o modelo de aprendizado de máquina. À esquerda, o gráfico beeswarm mostra o impacto individual de cada variável nas previsões do modelo. À direita, o gráfico de barras apresenta a importância média global das variáveis. Observa-se que as variáveis relacionadas à distância interatômica e concentração do dopante apresentam maior influência sobre o calor de formação.

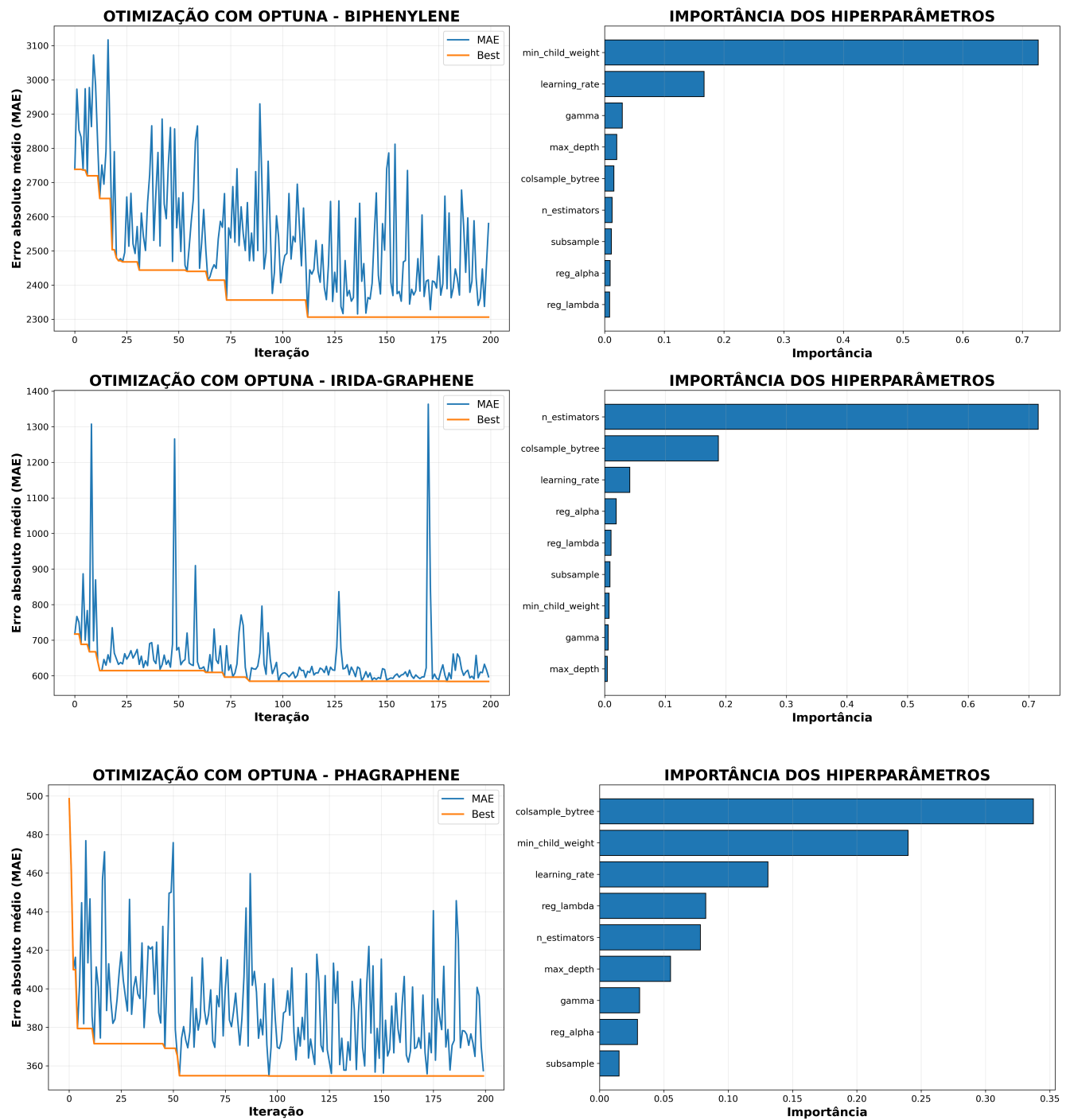


Figura 15 – Histórico da otimização de hiperparâmetros utilizando o framework Optuna. O gráfico mostra a evolução do erro do modelo ao longo das diferentes tentativas realizadas durante o processo de busca dos parâmetros ideais.

comportamento intermediário, com regiões de concentração e dispersão simultâneas.

A Figura 14 apresenta a análise SHAP, utilizada para interpretação do modelo de aprendizado de máquina. Observa-se que os gráficos (b), (d) e (f) apresentam comportamentos semelhantes, indicando padrões consistentes entre diferentes configurações. Já os gráficos (a) e (e) apresentam similaridades entre si, enquanto o gráfico (c) se destaca por apresentar comportamento distinto em relação aos demais. Essa análise reforça a existência de diferentes regimes estruturais e energéticos entre os materiais.

Na Figura 15 são apresentados os resultados da otimização dos hiperparâmetros, avaliados por meio das métricas MAE, RMSE e BEST. A métrica BEST refere-se à melhor configuração de hiperparâmetros obtida durante o processo de otimização, ou seja, aquela que apresenta o menor erro associado.

Esses resultados confirmam que o phagrafeno apresenta comportamento mais estável e previsível, enquanto o grafenileno apresenta maior variabilidade, sendo o sistema menos estável. O irida-grafeno, por sua vez, apresenta comportamento intermediário, em concordância com as análises estruturais e energéticas previamente discutidas.

5 Conclusões

Neste trabalho, foi realizada uma investigação teórica das propriedades estruturais e energéticas de materiais bidimensionais de carbono, incluindo phagrafeno, grafenileno e irida-grafeno, bem como suas versões dopadas com manganês (Mn). A abordagem combinou métodos semiempíricos e técnicas de aprendizado de máquina, permitindo a análise quantitativa dos sistemas e a interpretação dos mecanismos físicos envolvidos. Os resultados indicam que a estabilidade está diretamente relacionada à topologia da rede cristalina, sendo favorecida por estruturas mais regulares e com menor distorção. A dopagem com Mn promove alterações eletrônicas significativas, influenciando a estabilidade e as propriedades magnéticas dos materiais. De forma geral, foi possível estabelecer uma hierarquia de estabilidade entre os sistemas analisados.

6 Apêndice

Neste apêndice são apresentados os histogramas dos principais descritores estruturais, termodinâmicos, vibracionais e estatísticos utilizados ao longo do trabalho. Em todos os casos, a curva vermelha representa uma estimativa suavizada da densidade de probabilidade, auxiliando na visualização do comportamento global das distribuições.

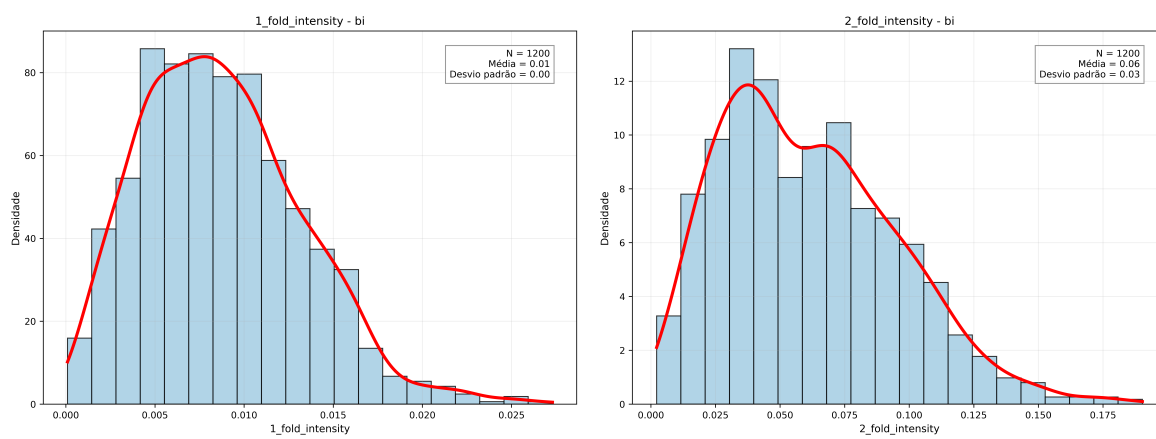


Figura 16 – Histogramas das intensidades de primeira e segunda coordenação do grafenileno.

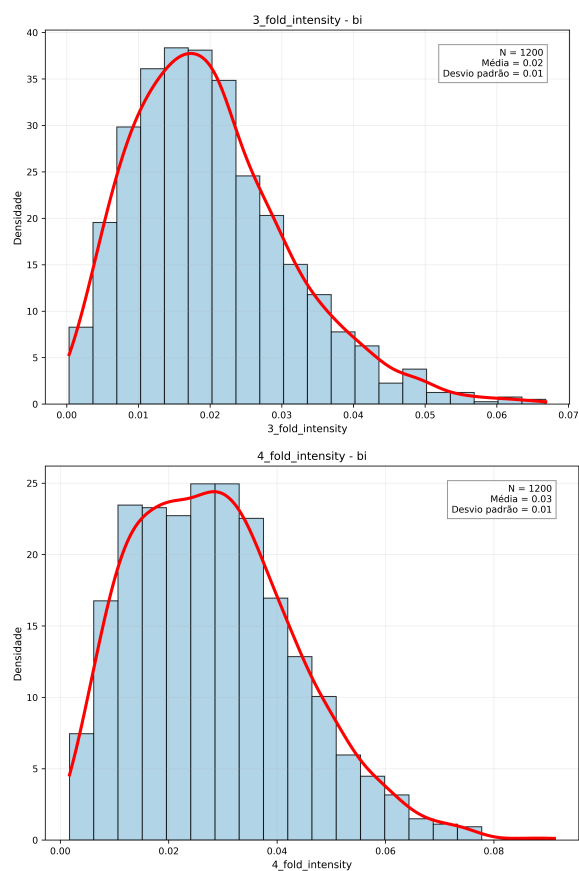


Figura 17 – Histogramas das intensidades de terceira e quarta coordenação do grafenileno. As distribuições mantêm comportamento contínuo, com leve assimetria positiva e dispersão moderada.

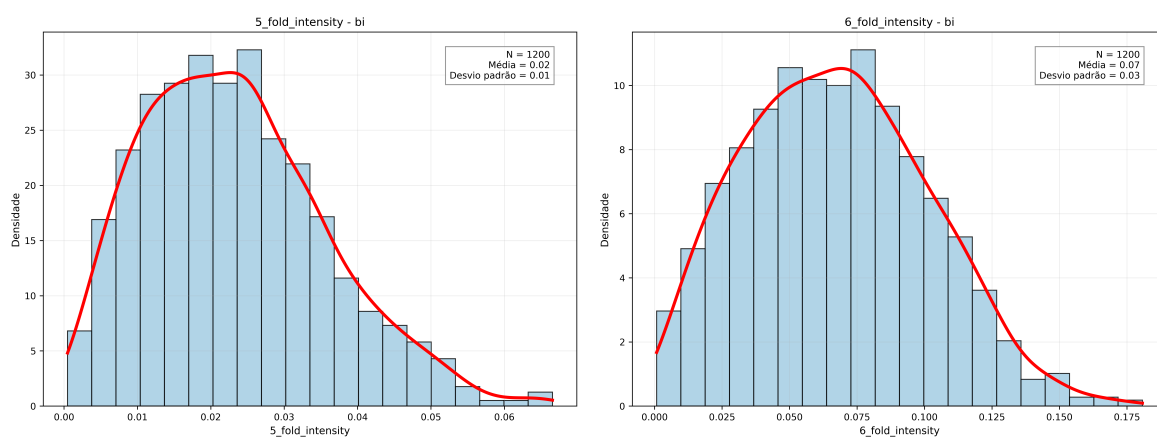


Figura 18 – Histogramas das intensidades de quinta e sexta coordenação do grafenileno. Nota-se distribuição ampla, com predominância de valores intermediários e caudas estendidas para valores maiores.

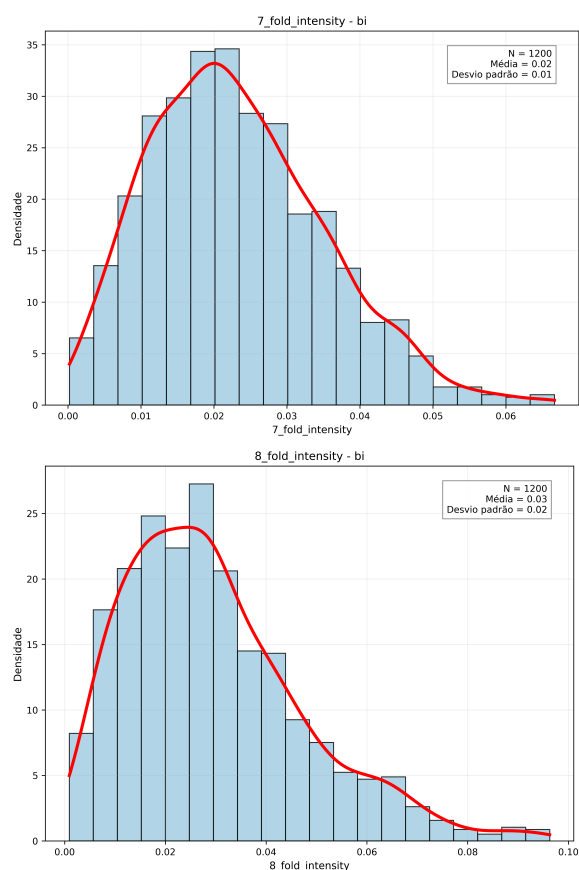


Figura 19 – Histogramas das intensidades de sétima e oitava coordenação do grafenileno. As distribuições apresentam assimetria positiva, sugerindo maior frequência de valores baixos e médios.

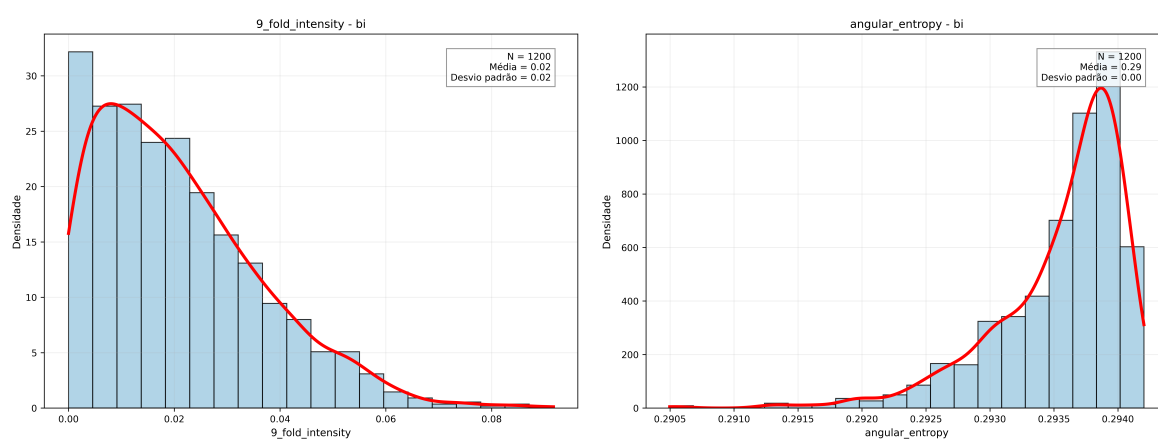


Figura 20 – Histograma da intensidade de nona coordenação e da entropia angular do grafenileno. Enquanto a nona coordenação apresenta distribuição assimétrica, a entropia angular mostra baixa variabilidade, com forte concentração de valores em uma faixa estreita.

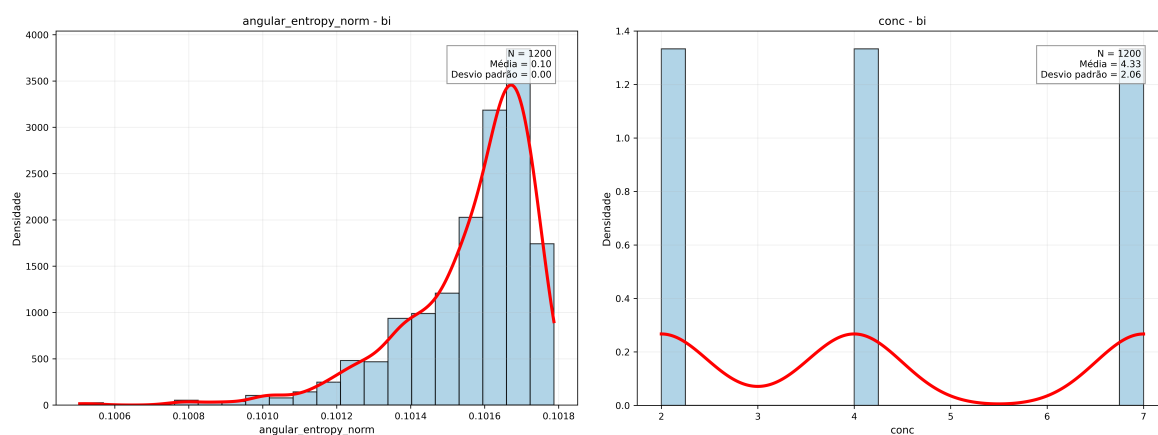


Figura 21 – Histogramas da entropia angular normalizada e da concentração no grafenileno. A entropia angular normalizada apresenta comportamento bastante concentrado, enquanto a concentração assume valores discretos característicos do sistema.

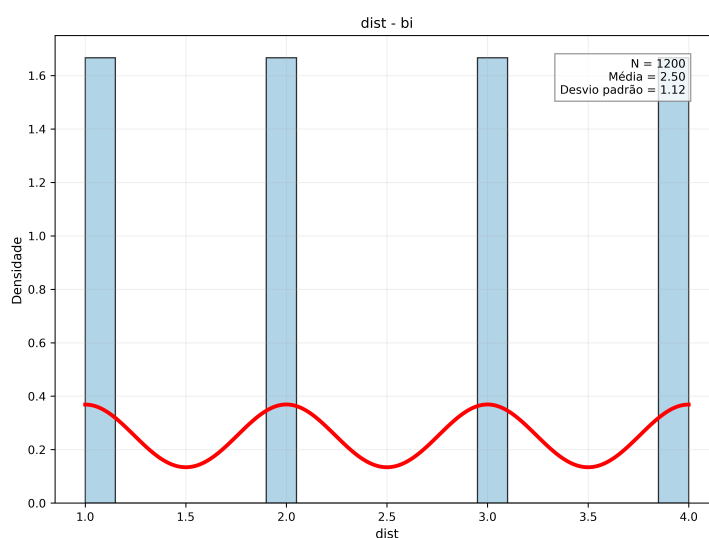


Figura 22 – Histograma das distâncias interatômicas no grafenileno. A distribuição apresenta caráter discreto, com picos bem definidos correspondentes às ligações químicas da estrutura, evidenciando a organização cristalina do sistema.

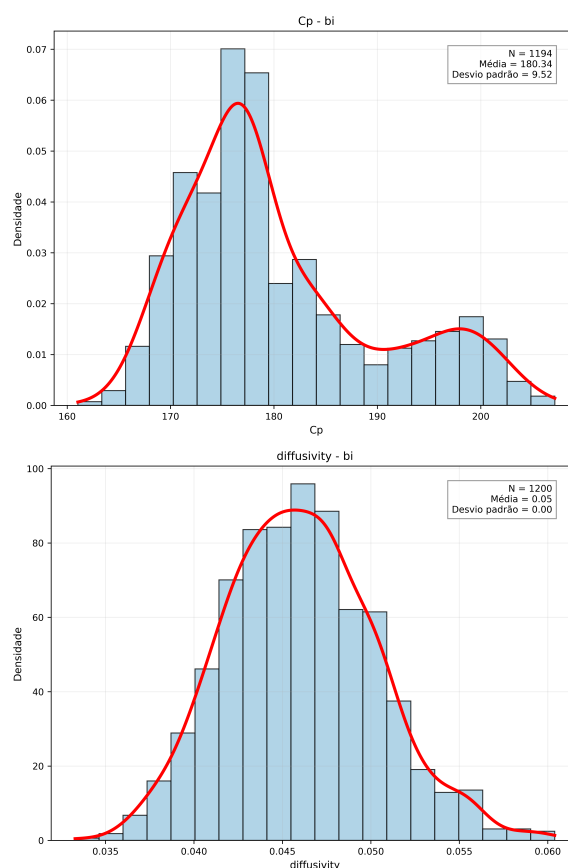


Figura 23 – Histogramas do calor específico (C_p) e da difusividade do grafenileno. O calor específico apresenta distribuição relativamente ampla, enquanto a difusividade exibe comportamento aproximadamente unimodal, com dispersão moderada.

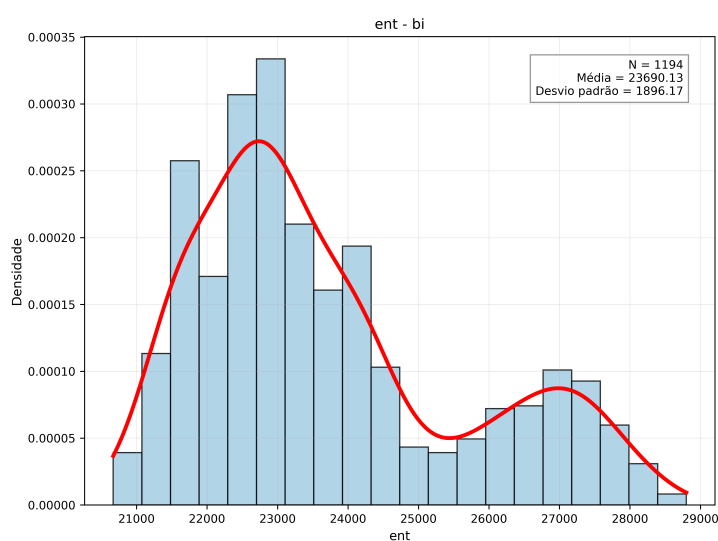


Figura 24 – Histograma da entalpia para o conjunto de estruturas de grafenileno. A distribuição apresenta comportamento amplo e levemente multimodal, sugerindo a existência de diferentes regimes estruturais e energéticos no sistema.

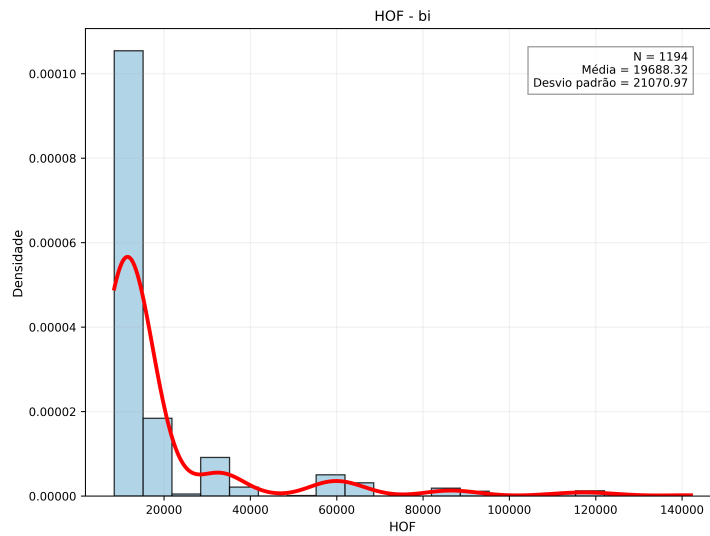


Figura 25 – Histograma da energia de formação (HOF) para o grafenileno. A distribuição apresenta forte assimetria positiva, com grande concentração de valores em regiões de menor energia e cauda longa para valores elevados, indicando a presença de configurações menos estáveis energeticamente.

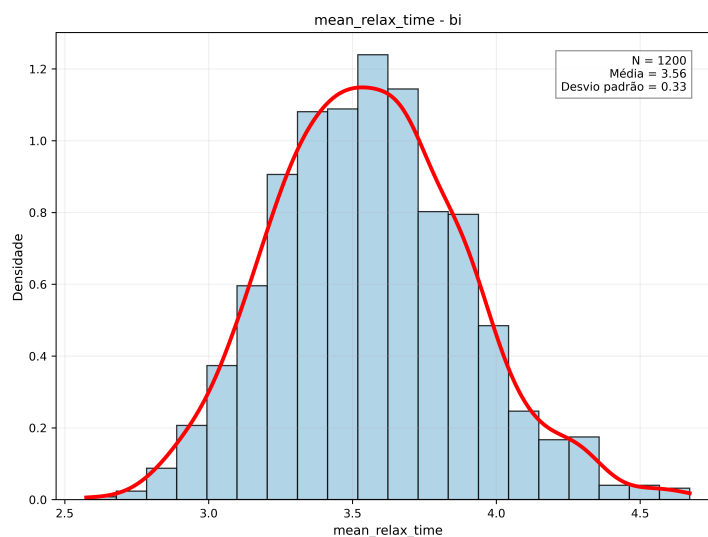


Figura 26 – Histograma do tempo médio de relaxação (mean_relax_time) para o grafenileno. A distribuição apresenta formato aproximadamente gaussiano, indicando comportamento homogêneo nos processos de relaxação estrutural.

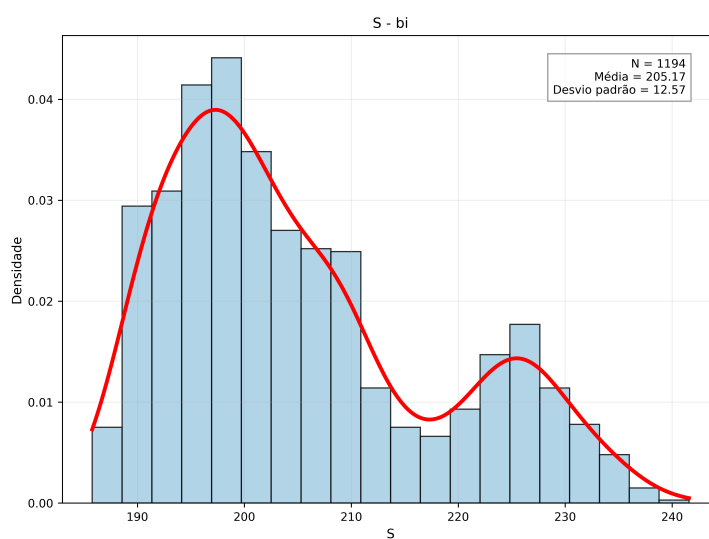


Figura 27 – Histograma do descritor S para o grafenileno. A distribuição apresenta leve multimodalidade e assimetria positiva, sugerindo a presença de diferentes regimes estruturais dentro do conjunto analisado.

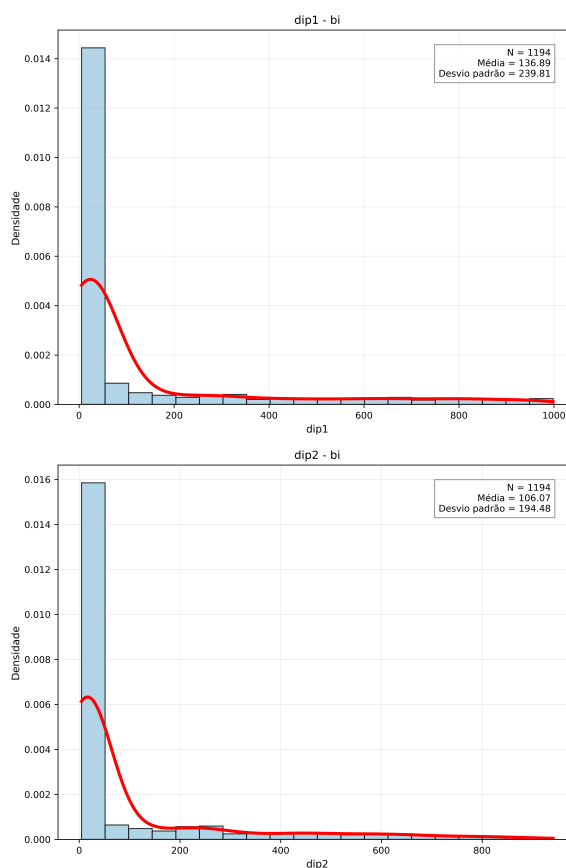


Figura 28 – Histogramas dos descritores dipolares *dip1* e *dip2* para o grafenileno. Ambos apresentam forte assimetria positiva, indicando concentração de valores baixos e presença de valores extremos menos frequentes.

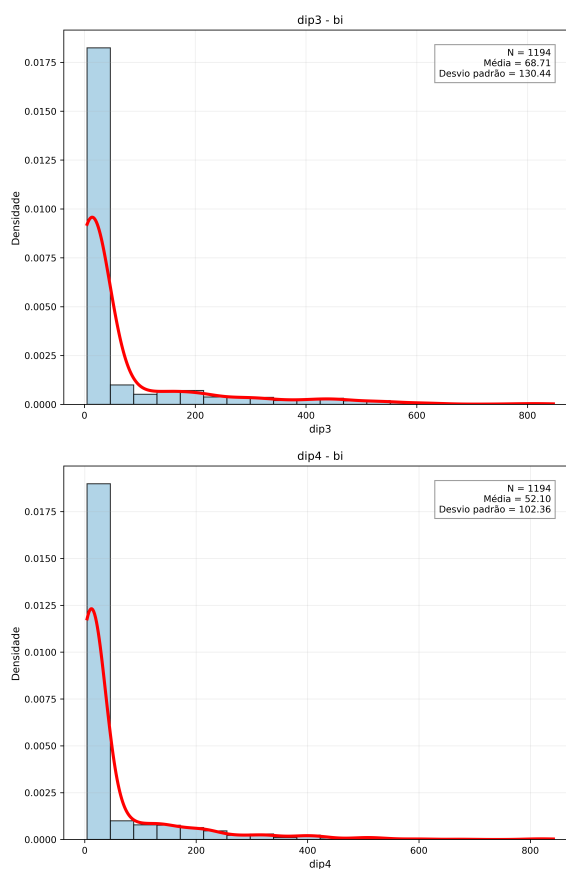


Figura 29 – Histogramas dos descritores dipolares $dip3$ e $dip4$ do grafenileno. Observa-se comportamento altamente assimétrico, com caudas longas associadas à ocorrência de valores elevados.

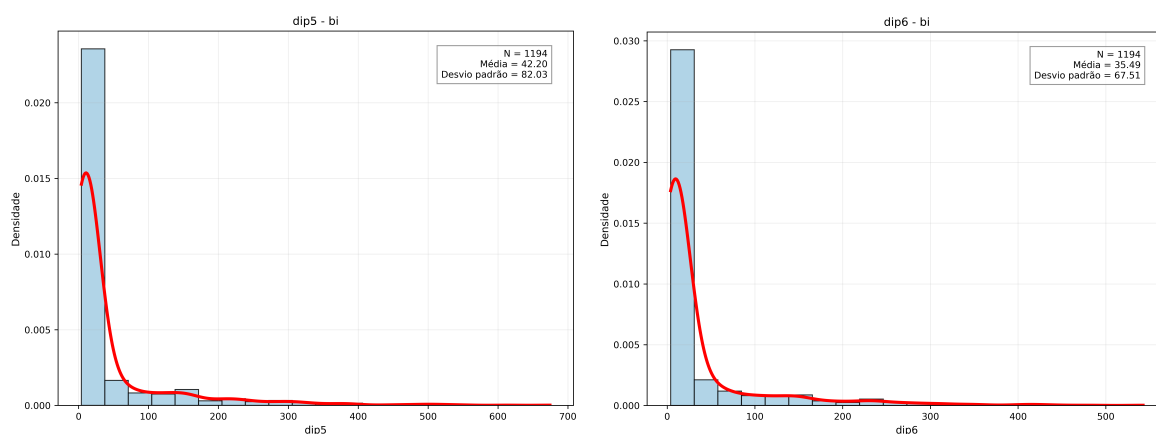


Figura 30 – Histogramas dos descritores dipolares $dip5$ e $dip6$ para o grafenileno. As distribuições mostram forte concentração próxima de valores baixos e elevada assimetria à direita, evidenciando sensibilidade desses descritores a variações estruturais.

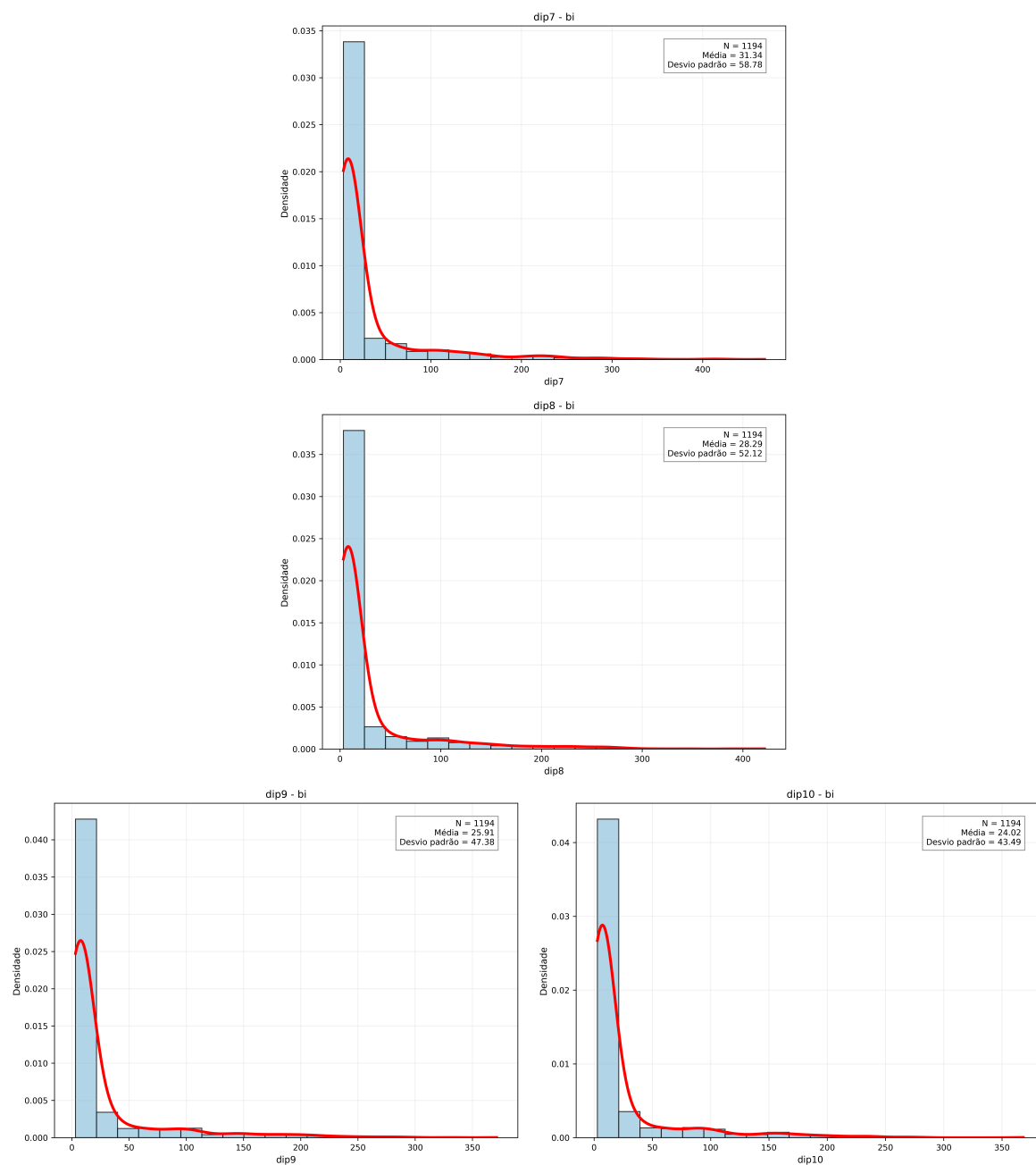


Figura 31 – Histogramas dos descritores de momento de dipolo (dip7 a dip10) para o grafenileno. As distribuições apresentam forte assimetria positiva, com alta concentração de valores próximos de zero e caudas longas, indicando que a maioria das estruturas possui baixa polarização elétrica, enquanto poucas configurações apresentam valores elevados associados a distorções locais.

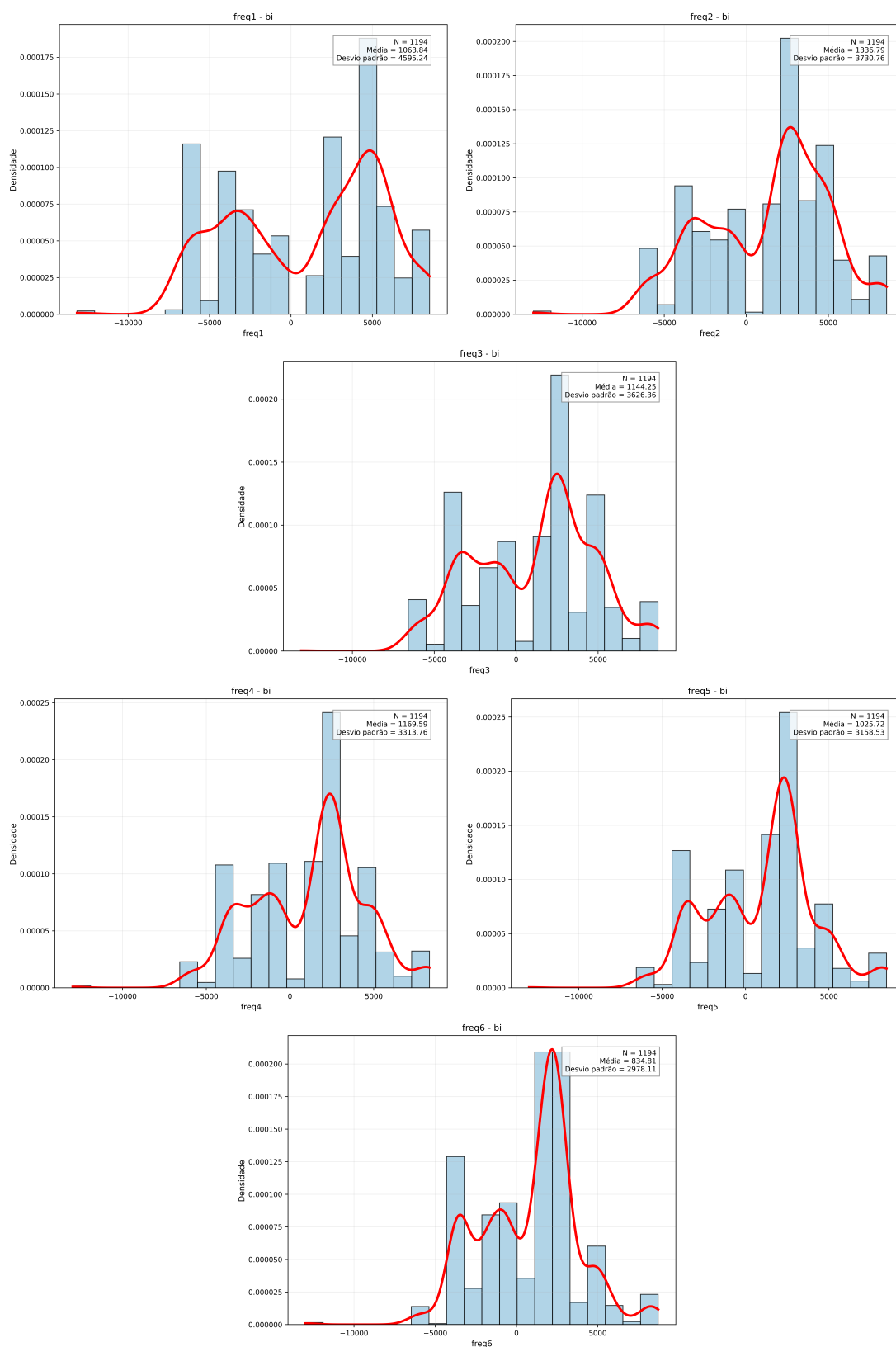


Figura 32 – Histogramas das frequências vibracionais do grafenileno (freq1–freq6).

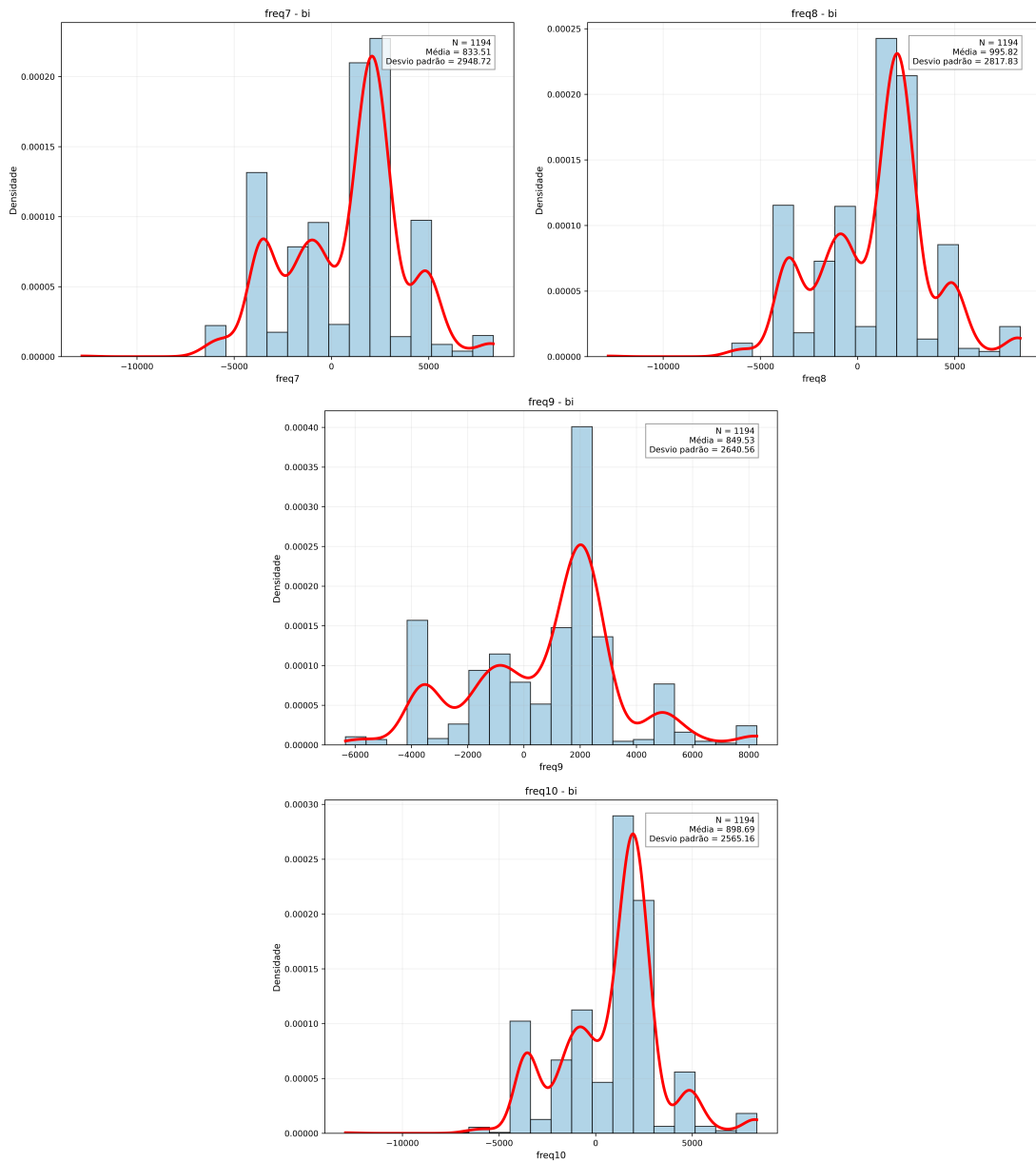


Figura 33 – Continuação dos histogramas das frequências vibracionais do grafenileno. As distribuições apresentam comportamento multimodal, refletindo a diversidade de modos vibracionais do sistema. A presença de valores negativos indica modos imaginários, associados a possíveis instabilidades estruturais ou estados não totalmente relaxados.

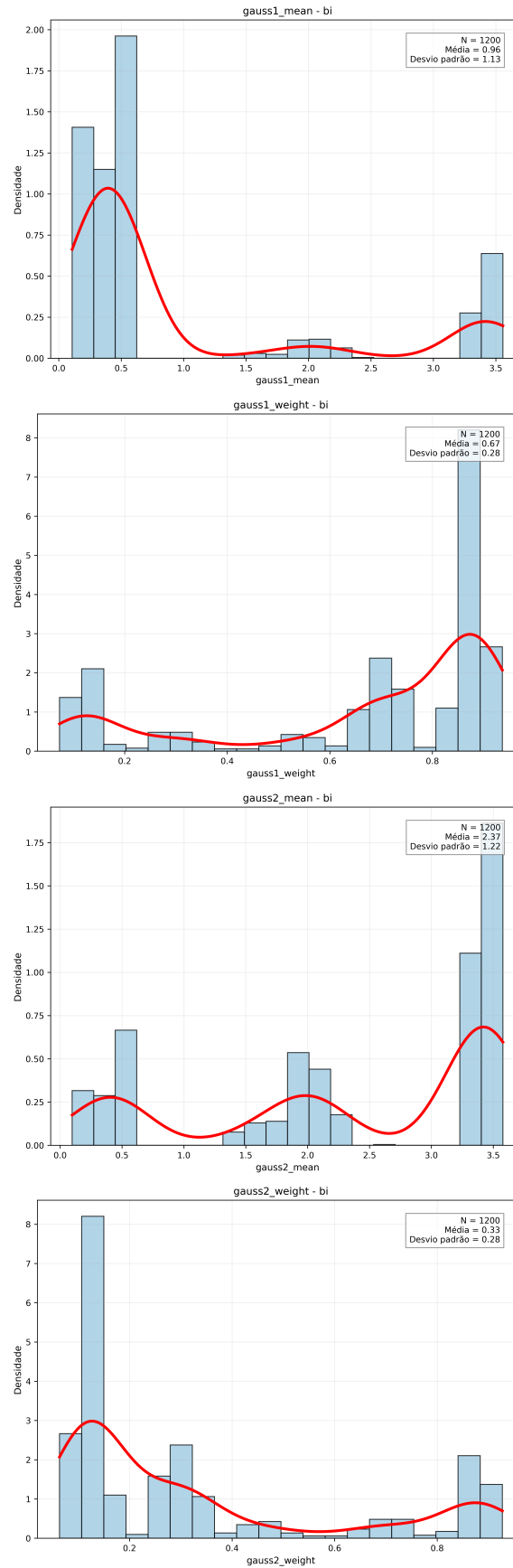


Figura 34 – Histogramas dos parâmetros gaussianos utilizados como descritores estruturais. As distribuições indicam múltiplas contribuições no sistema, onde as médias estão associadas às posições características dos picos e os pesos representam a relevância relativa de cada componente na descrição das estruturas.

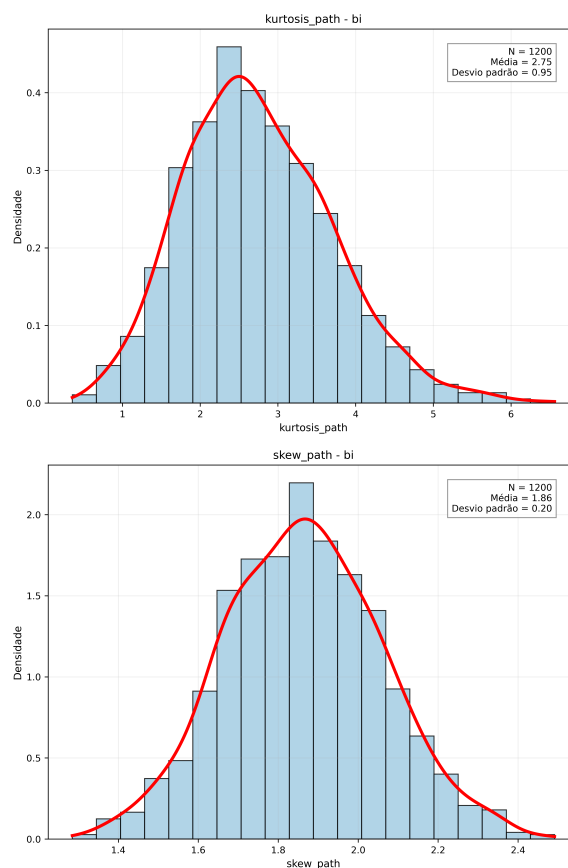


Figura 35 – Histogramas da curtose (*kurtosis_path*) e assimetria (*skew_path*) dos caminhos estruturais do grafenileno. As distribuições indicam comportamento próximo ao gaussiano, com leve assimetria positiva e variações moderadas na forma das distribuições, refletindo diversidade estrutural controlada.

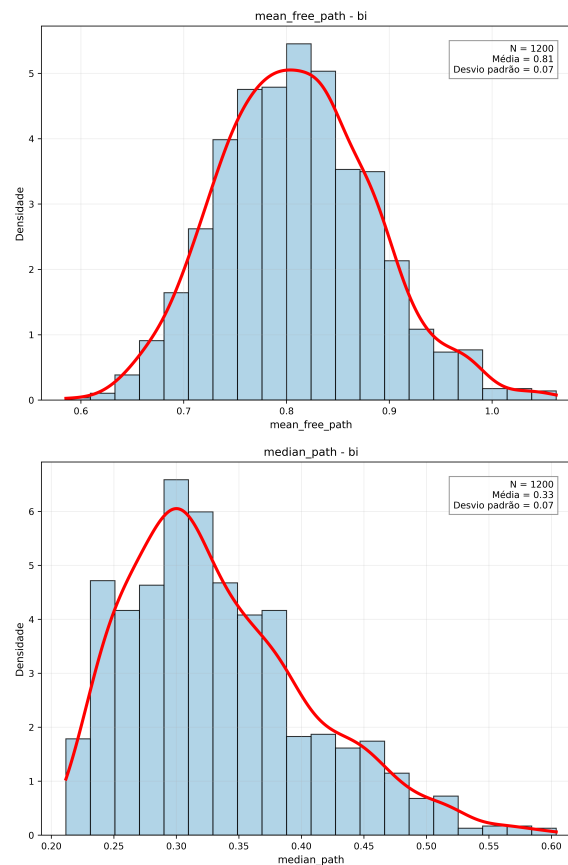


Figura 36 – Histogramas dos caminhos médios (mean_free_path) e medianos (median_path) no grafenileno. As distribuições são aproximadamente simétricas e bem definidas, indicando consistência na conectividade estrutural e baixa dispersão entre as configurações analisadas.

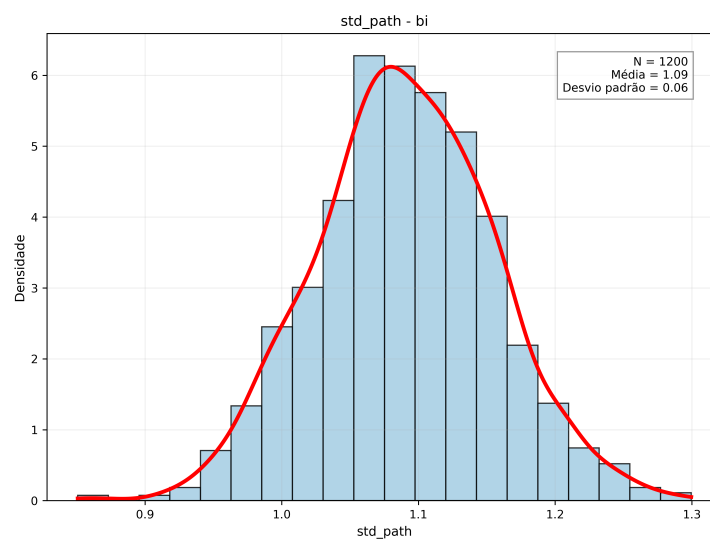


Figura 37 – Histograma do desvio padrão dos caminhos estruturais (std_path) no grafenileno. A distribuição aproximadamente normal indica baixa variabilidade nas distâncias características, reforçando a regularidade estrutural do sistema.

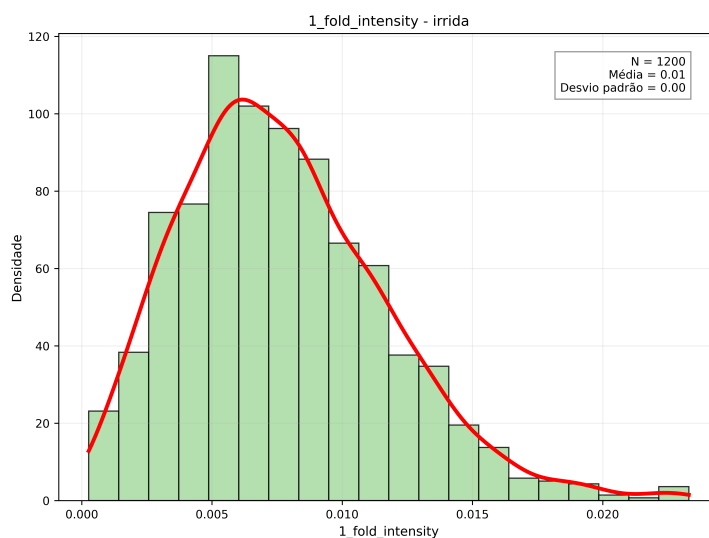


Figura 38 – Histograma da intensidade de coordenação 1-fold para a estrutura Irida. A distribuição apresenta forte assimetria positiva, com predominância de valores próximos de zero e uma cauda longa em direção a valores maiores, indicando que configurações com baixa coordenação são mais frequentes.

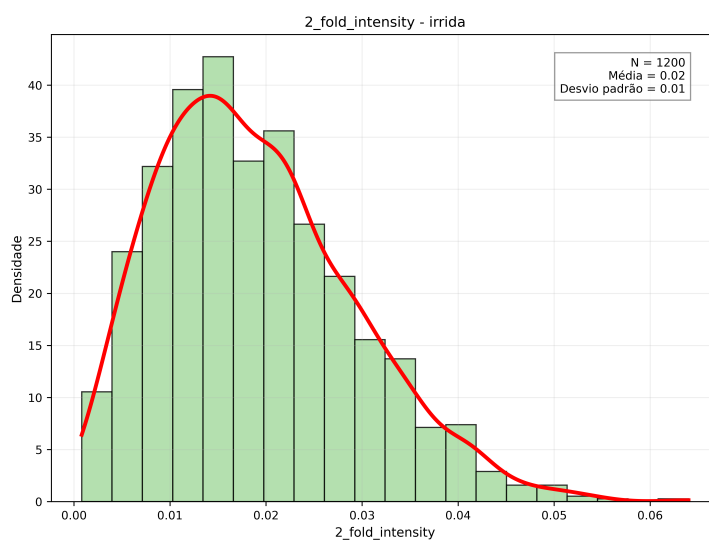


Figura 39 – Histograma da intensidade de coordenação 2-fold para a estrutura Irida. Observa-se uma distribuição assimétrica à direita, com maior dispersão em relação ao caso 1-fold, sugerindo maior variabilidade estrutural.

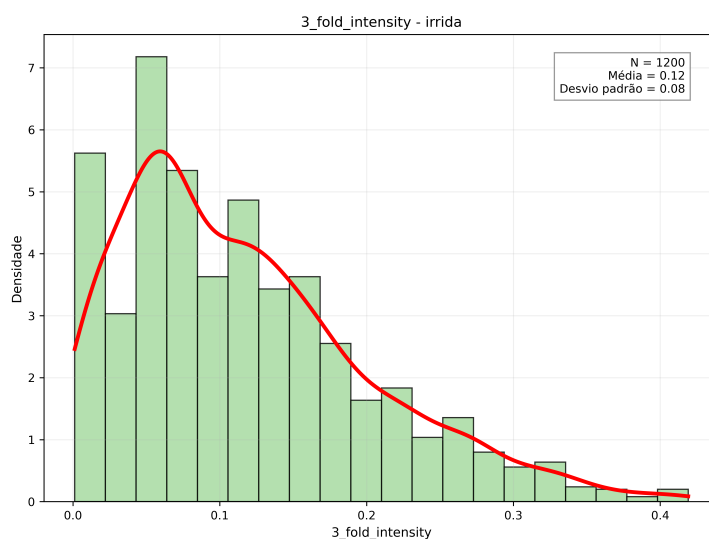


Figura 40 – Histograma da intensidade de coordenação 3-fold para a estrutura Irida. A distribuição mantém assimetria positiva, com aumento significativo da dispersão, indicando maior diversidade estrutural.

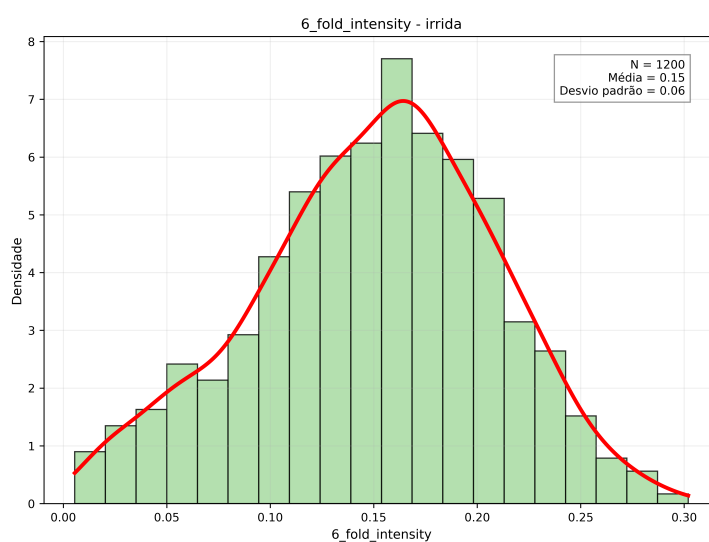


Figura 41 – Histograma da intensidade de coordenação 6-fold para a estrutura Irida. A distribuição apresenta forma aproximadamente gaussiana, centrada em valores intermediários, indicando que essa coordenação é dominante e estruturalmente estável na rede.

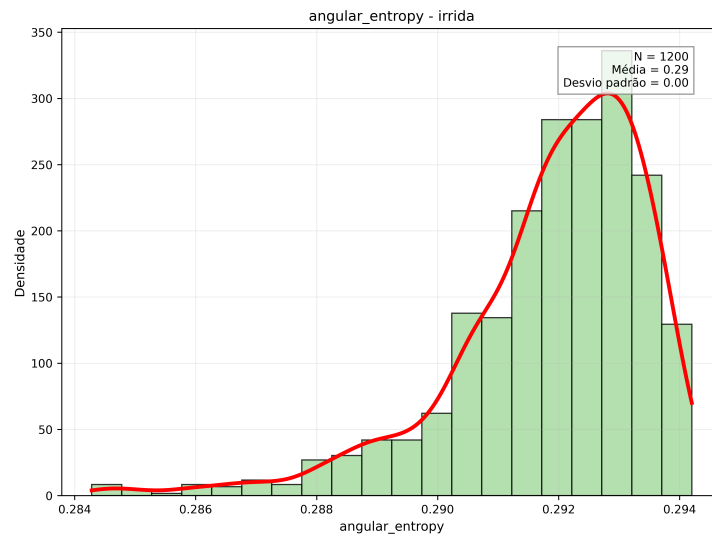


Figura 42 – Histograma da entropia angular para a estrutura Irida. A distribuição é estreita e levemente assimétrica, indicando baixa variabilidade angular e alta regularidade geométrica.

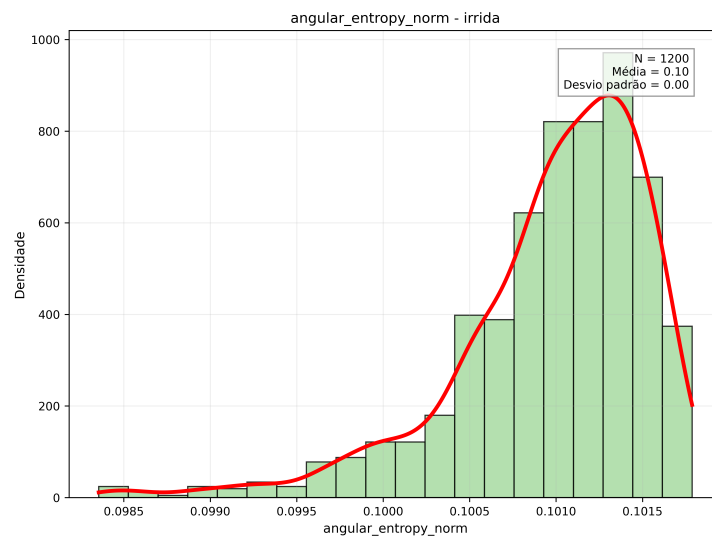


Figura 43 – Histograma da entropia angular normalizada para a estrutura Irida. O comportamento segue o padrão da entropia original, com distribuição concentrada, reforçando a consistência estrutural.

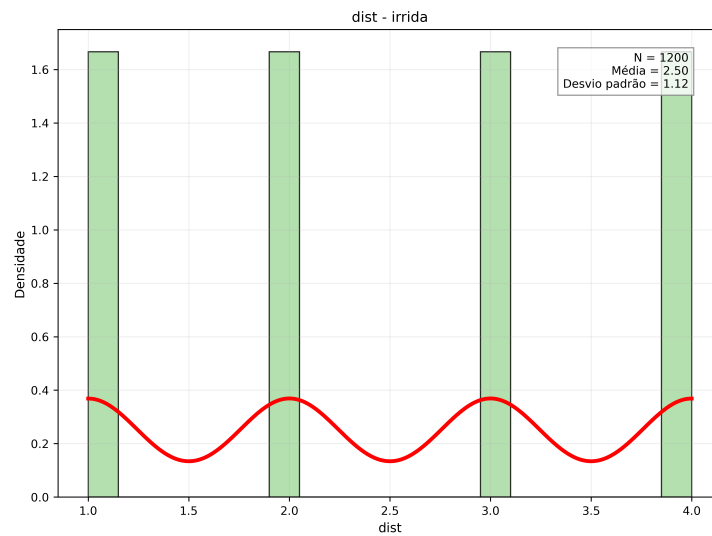


Figura 44 – Histograma do descritor de distância para a estrutura Irida. A distribuição é discreta e multimodal, com concentração em poucos valores específicos, refletindo a existência de separações características recorrentes na organização estrutural da rede.

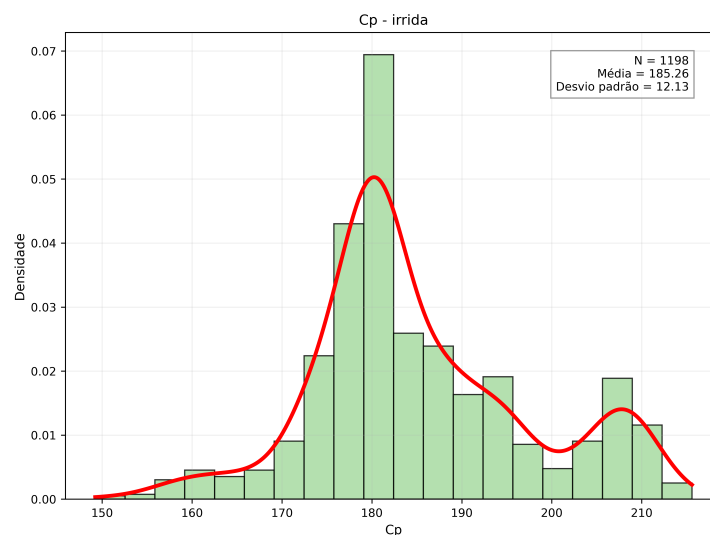


Figura 45 – Histograma da capacidade calorífica (C_p) para a estrutura Irida. A distribuição apresenta forma aproximadamente normal, com leve assimetria à direita, indicando comportamento térmico estável.

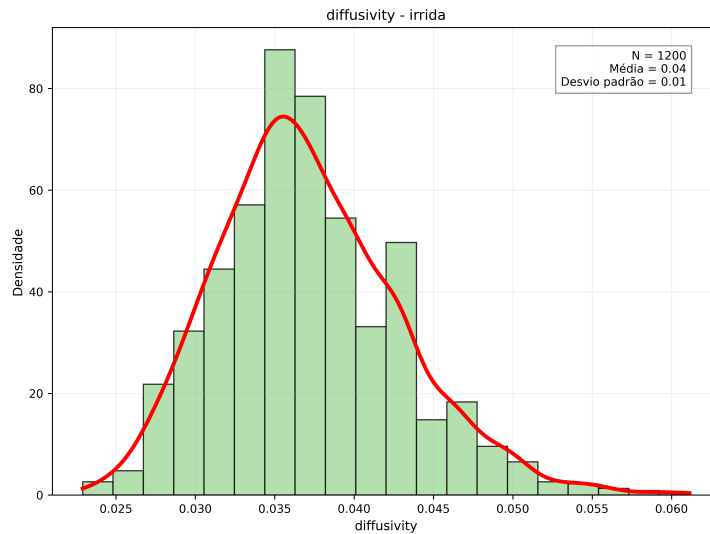


Figura 46 – Histograma da difusividade para a estrutura Irida. Observa-se uma distribuição assimétrica à direita, com concentração em valores intermediários e cauda longa, sugerindo que altas difusividades ocorrem em condições específicas.

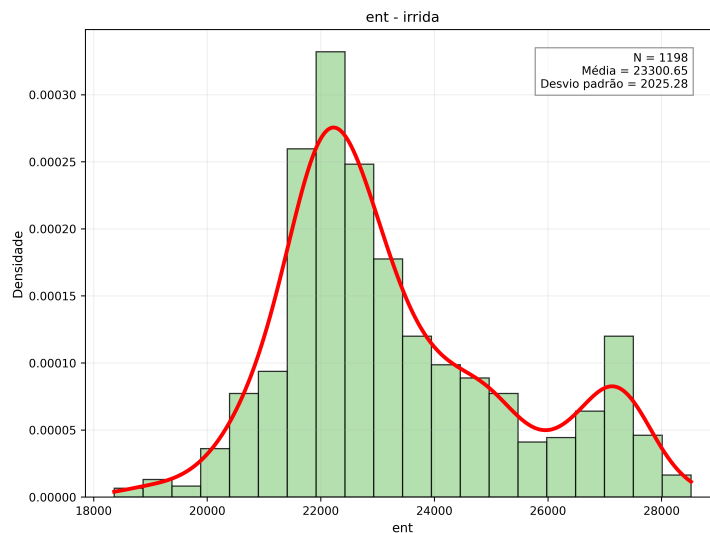


Figura 47 – Histograma da entalpia para a estrutura Irida. A distribuição apresenta concentração em uma faixa central de valores, com assimetria positiva moderada e indícios de uma pequena segunda população em valores mais altos, sugerindo a coexistência de configurações com diferentes graus de desordem.

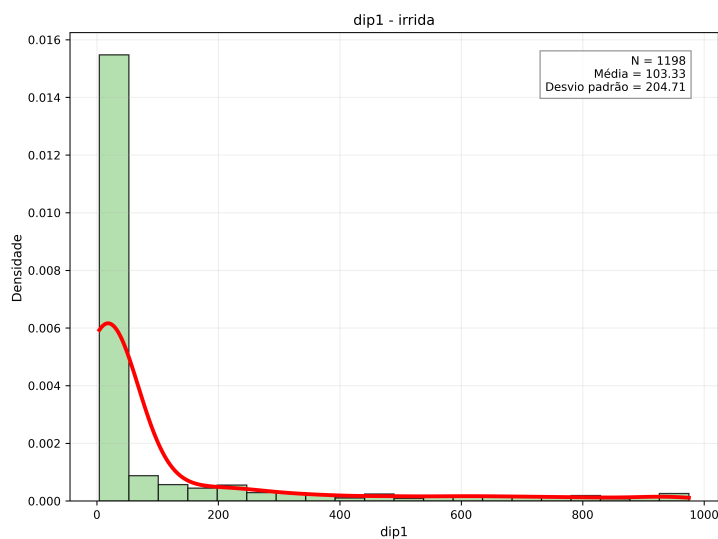


Figura 48 – Histograma do momento dipolar dip1 para a estrutura Irida. A distribuição apresenta forte assimetria positiva, indicando predominância de estados com baixa polarização.

6.1 Histogramas das propriedades do grafenileno

Descritores estruturais

Propriedades termodinâmicas e de transporte

Descritores dipolares

Frequências vibracionais

Descritores gaussianos e estatísticos

6.2 Histogramas das propriedades da iridagrapheno

Descritores estruturais

Propriedades termodinâmicas e de transporte

Descritores dipolares

Os descritores dipolares (dip1–dip6) apresentam comportamento estatístico semelhante, caracterizado por distribuições altamente assimétricas à direita, com concentração de valores próximos de zero e caudas longas associadas a configurações raras de alta polarização.

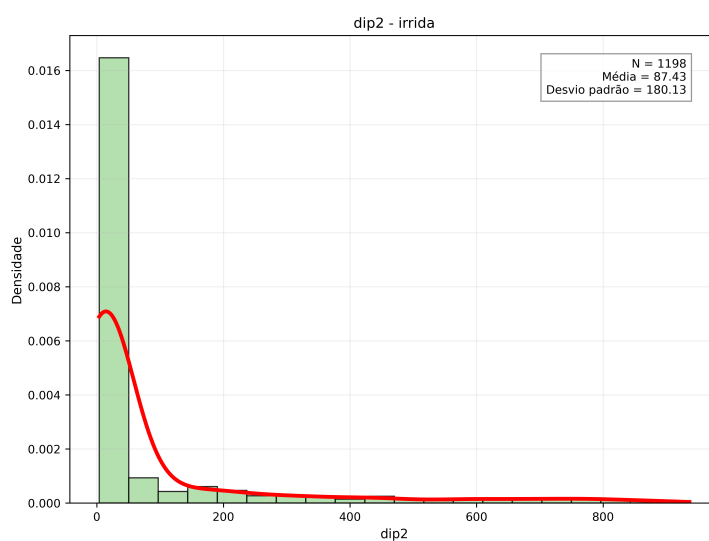


Figura 49 – Histograma do momento dipolar $dip2$ para a estrutura Irida, apresentando comportamento semelhante ao $dip1$, com cauda longa associada a eventos raros.

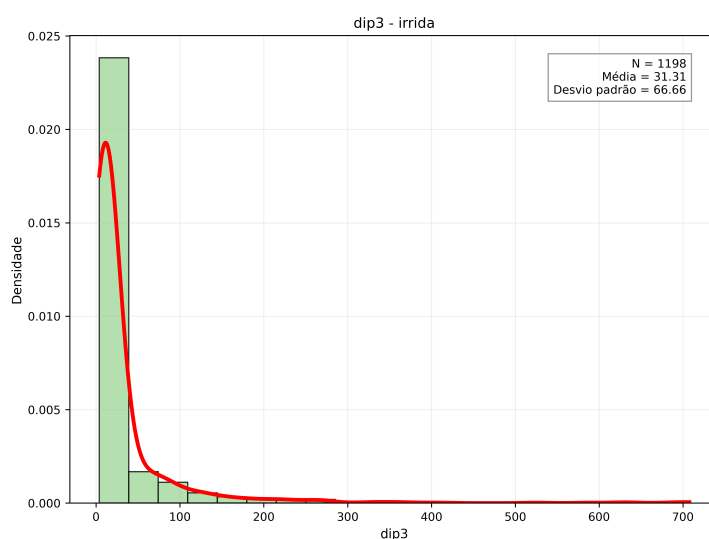


Figura 50 – Histograma do momento dipolar $dip3$ para a estrutura Irida, com forte concentração em valores baixos e dispersão elevada.

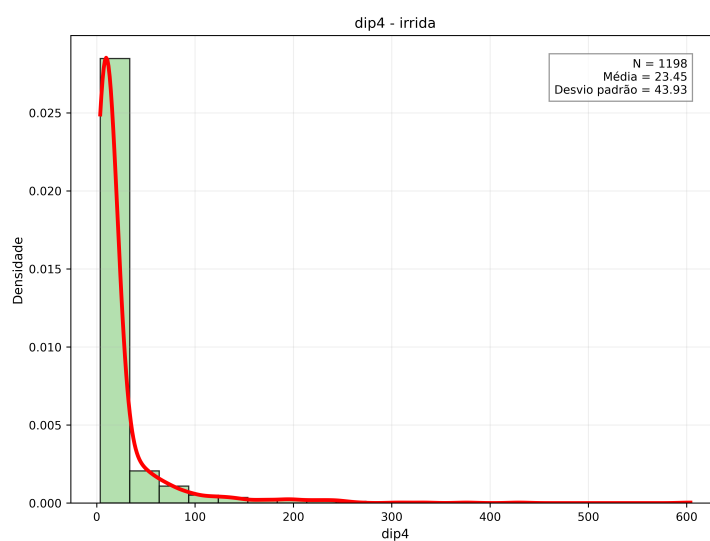


Figura 51 – Histograma do momento dipolar $dip4$ para a estrutura Irida, mantendo o padrão de assimetria positiva observado nos demais descritores dipolares.

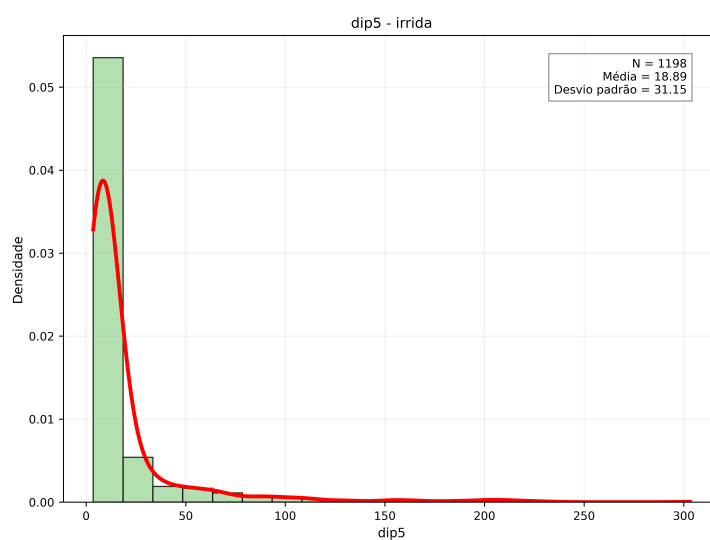


Figura 52 – Histograma do momento dipolar $dip5$ para a estrutura Irida, com predominância de valores próximos de zero e cauda longa.

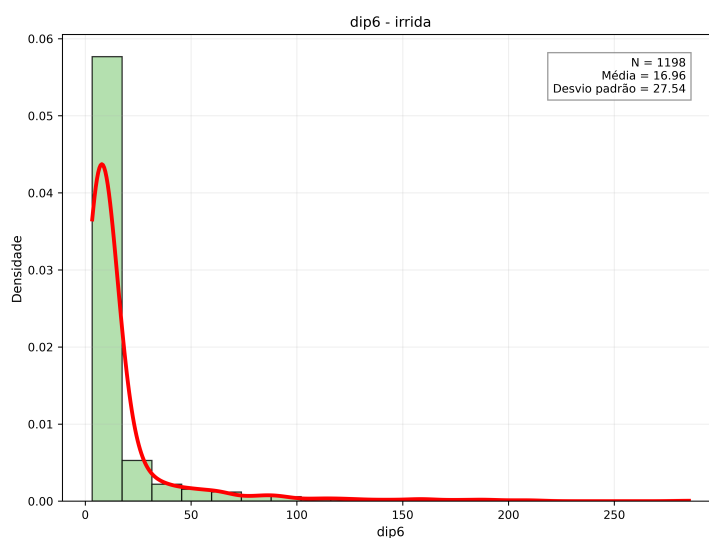


Figura 53 – Histograma do momento dipolar $dip6$ para a estrutura Irida, evidenciando comportamento altamente assimétrico.

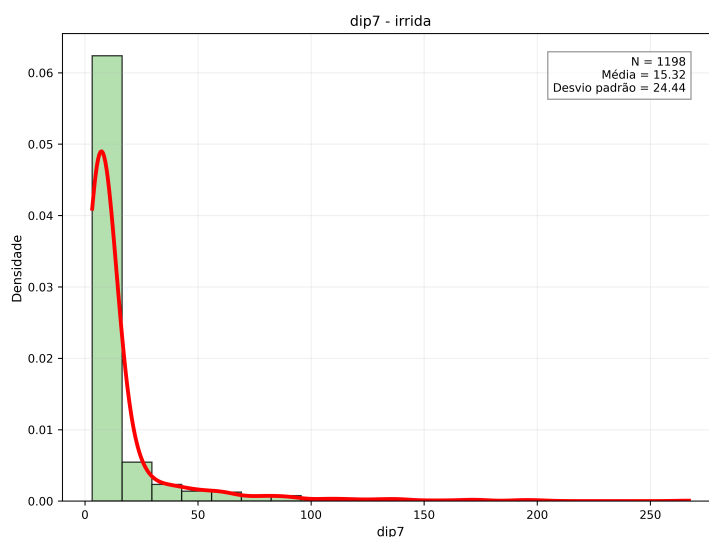


Figura 54 – Histograma do descritor $dip7$ para a estrutura Irida. A distribuição apresenta forte assimetria positiva, com elevada concentração de valores baixos e uma cauda longa para valores mais altos, indicando que estados de baixa contribuição dipolar predominam, enquanto poucos casos exibem intensidades significativamente elevadas.

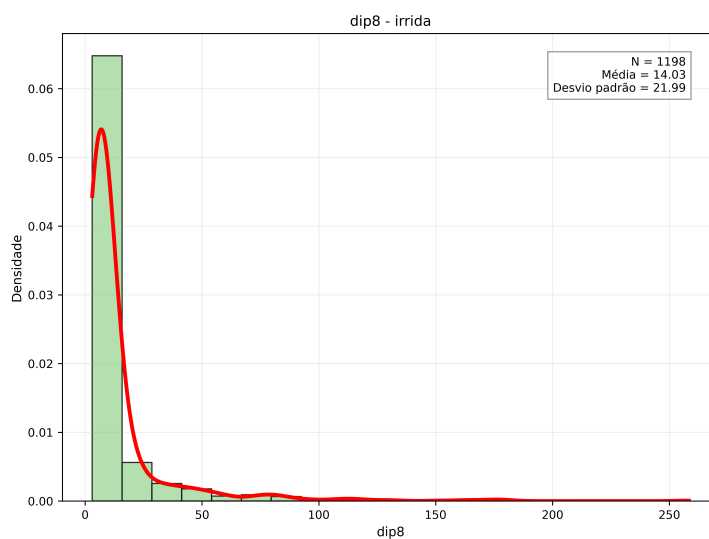


Figura 55 – Histograma do descritor dip8 para a estrutura Irida. Observa-se comportamento fortemente assimétrico à direita, semelhante ao descritor dip7, com predominância de pequenas magnitudes dipolares e ocorrência rara de valores extremos.

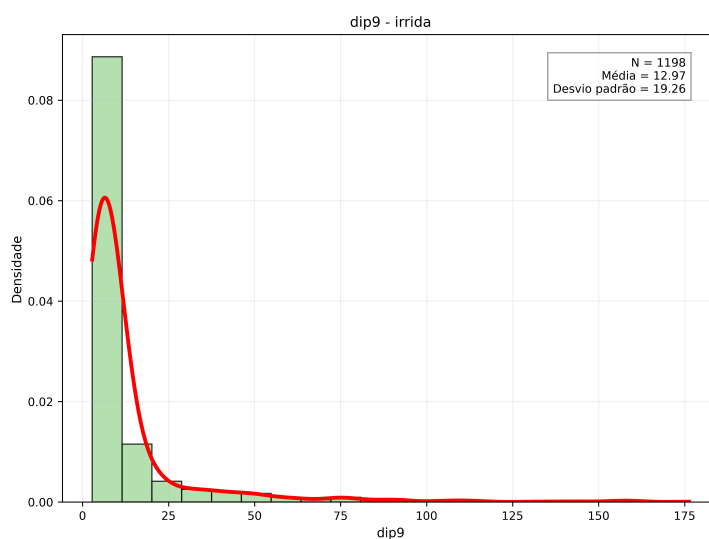


Figura 56 – Histograma do descritor dip9 para a estrutura Irida. A distribuição mantém a forte assimetria positiva, com concentração acentuada em valores baixos e cauda extensa, evidenciando grande heterogeneidade entre as configurações de polarização.

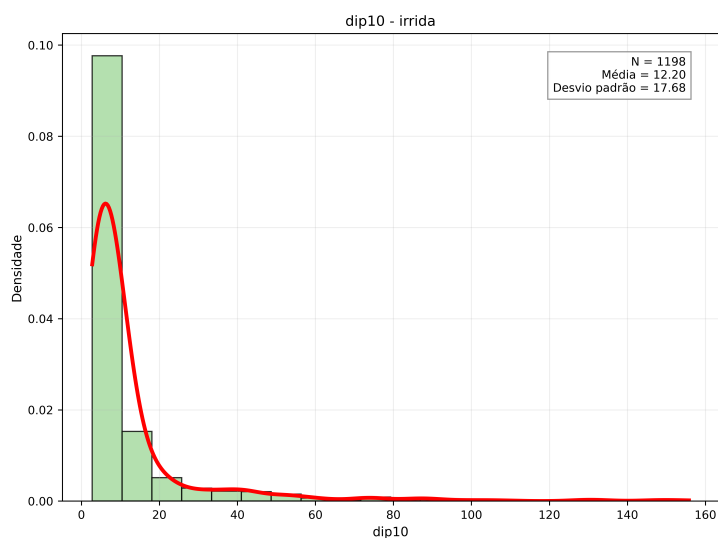


Figura 57 – Histograma do descritor dip10 para a estrutura Irida. A distribuição mostra assimetria positiva pronunciada, com maior frequência de pequenas amplitudes e poucos eventos associados a valores elevados, preservando o padrão observado nos demais descritores dipolares.

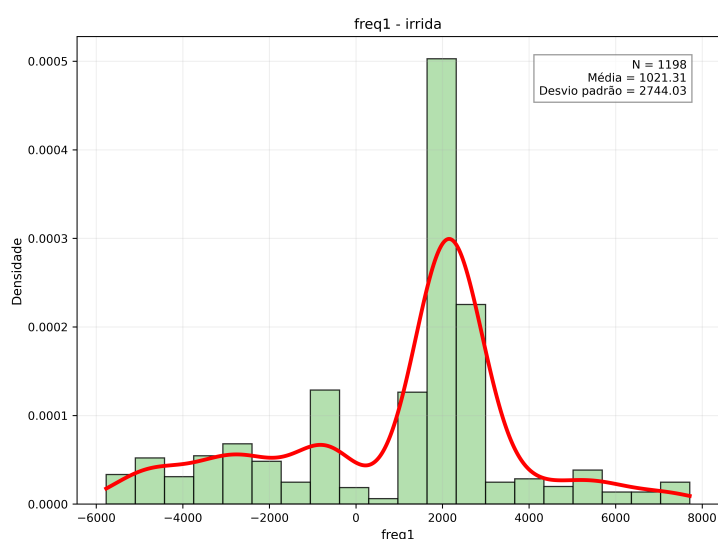


Figura 58 – Histograma da frequência vibracional freq1 para a estrutura Irida. A distribuição é ampla e multimodal, com presença de valores negativos e positivos, indicando a coexistência de modos vibracionais distintos e elevada dispersão entre as configurações analisadas.

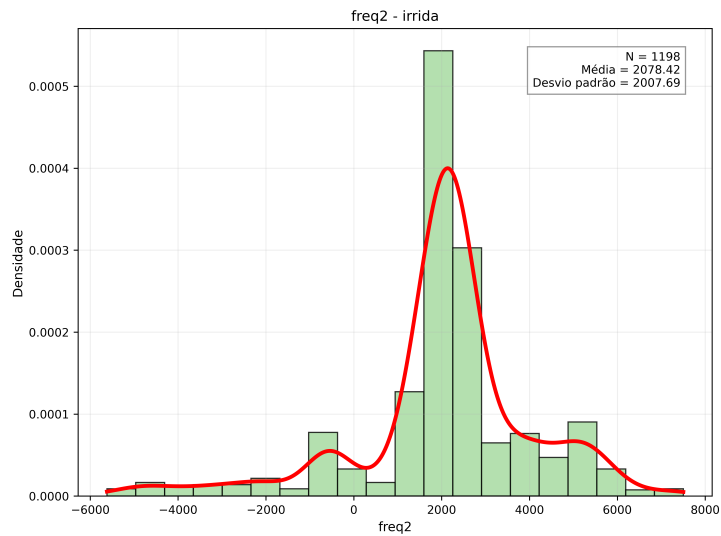


Figura 59 – Histograma da frequência vibracional freq2 para a estrutura Irida. Observa-se distribuição multimodal, com um agrupamento principal em frequências positivas intermediárias e ocorrência de valores extremos em ambas as direções, evidenciando diversidade dinâmica significativa.

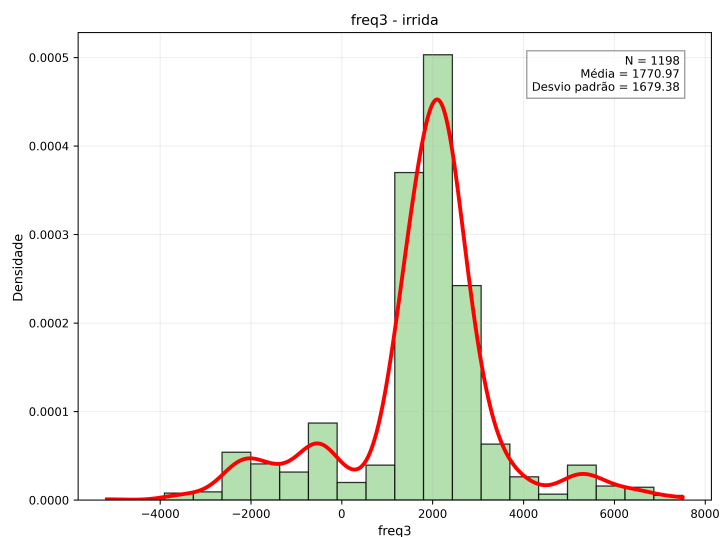


Figura 60 – Histograma da frequência vibracional freq3 para a estrutura Irida. A distribuição apresenta pico principal em frequências positivas, acompanhado de populações secundárias em regiões negativas e positivas mais elevadas, indicando comportamento vibracional heterogêneo.

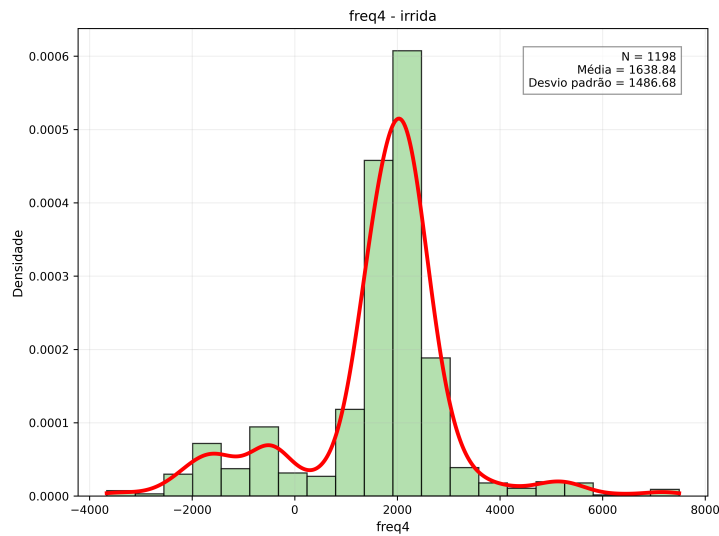


Figura 61 – Histograma da frequência vibracional freq4 para a estrutura Irida. A distribuição exibe concentração dominante em uma faixa positiva bem definida, com pequenas contribuições laterais em regiões negativas e em frequências mais altas, sugerindo relativa estabilidade em torno de um conjunto preferencial de modos.

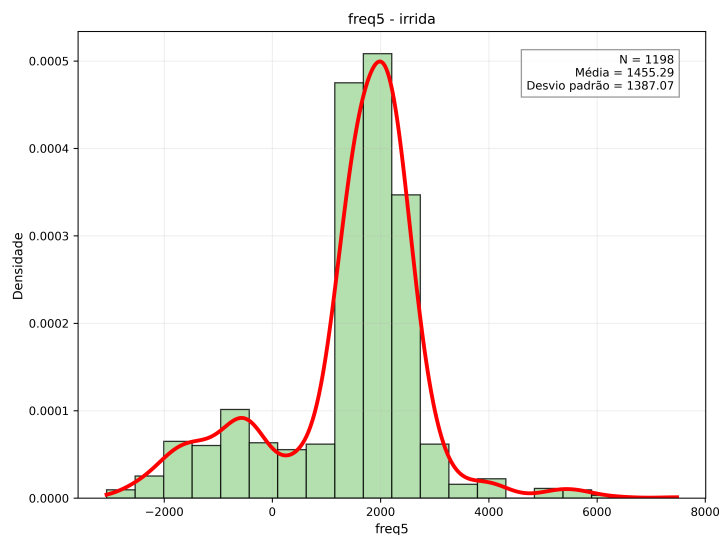


Figura 62 – Histograma da frequência vibracional freq5 para a estrutura Irida. A distribuição é assimétrica e multimodal, com um grupo principal em frequências positivas moderadas e uma população secundária em valores menores, indicando diversidade nos modos vibracionais acessíveis.

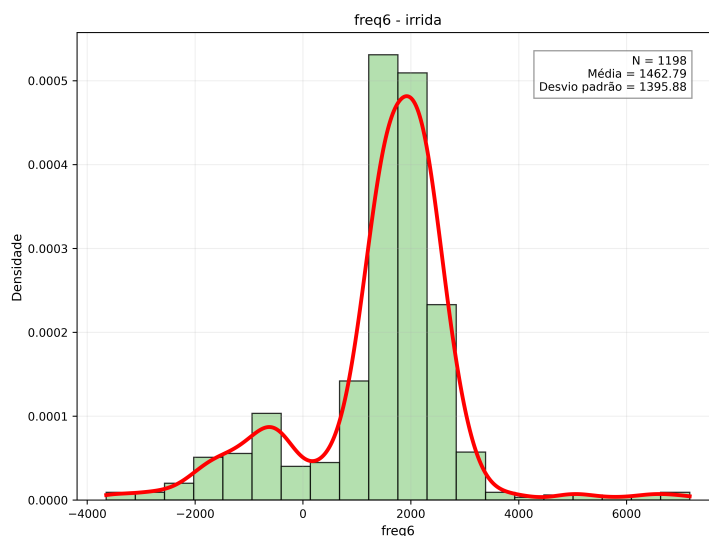


Figura 63 – Histograma da frequência vibracional freq6 para a estrutura Irida. Observa-se um pico central em frequências positivas intermediárias, acompanhado de contribuição secundária em valores menores, revelando distribuição relativamente concentrada, porém ainda heterogênea.

Frequências vibracionais

Descritores gaussianos e estatísticos

6.3 Histogramas das propriedades do phagrafeno

Descritores estruturais

Propriedades termodinâmicas e de transporte

Descritores dipolares

Frequências vibracionais

Descritores gaussianos e estatísticos

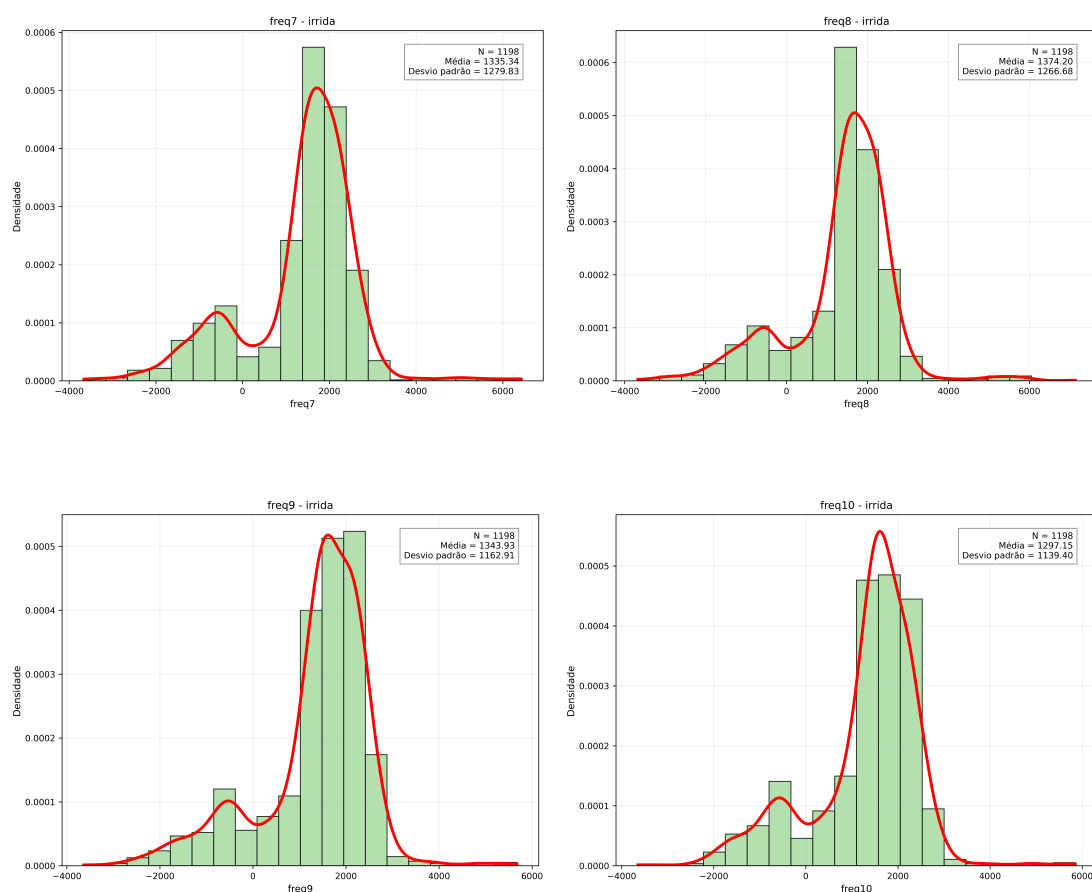


Figura 64 – Continuação das distribuições das frequências vibracionais para a estrutura de iridagraphene. Observa-se comportamento predominantemente multimodal, com concentrações em faixas específicas de frequência que refletem diferentes regimes vibracionais da rede. A persistência de valores negativos em parte das distribuições indica a presença de modos imaginários, associados a possíveis instabilidades estruturais ou configurações ainda não completamente relaxadas.

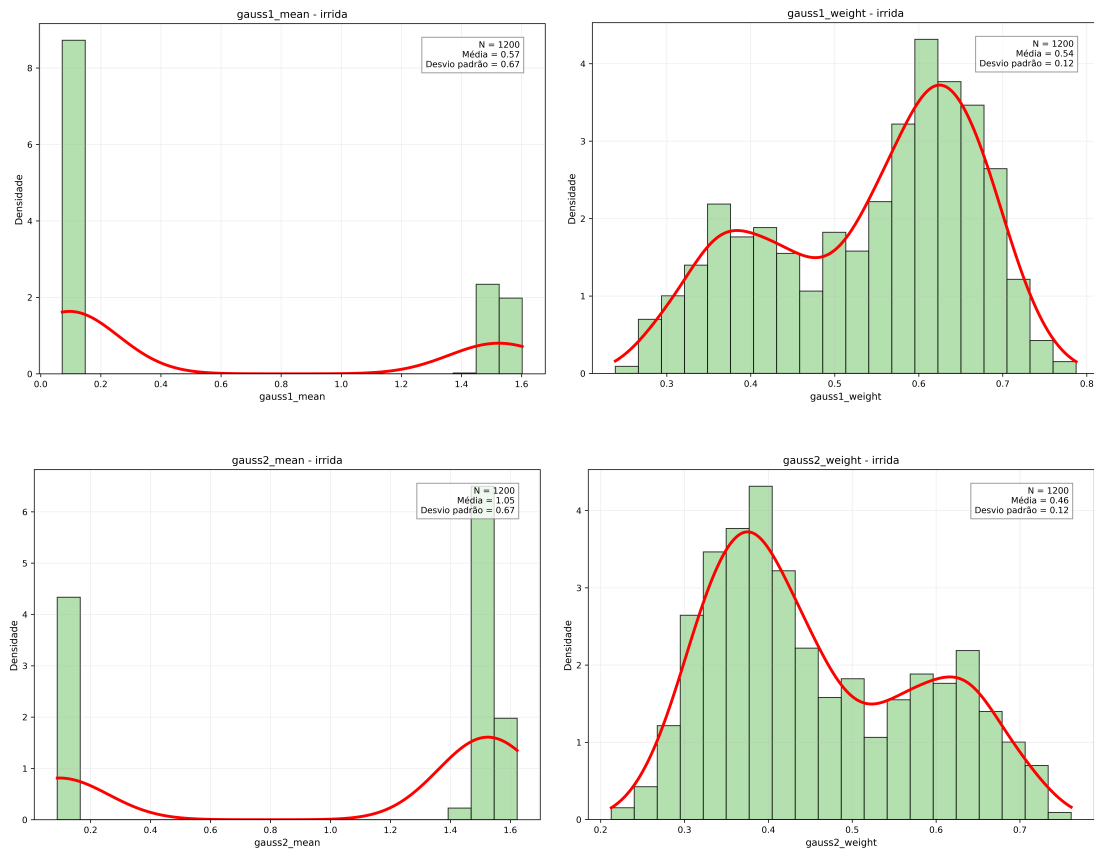


Figura 65 – Continuação dos histogramas dos parâmetros gaussianos ajustados para a iridagraphene. As distribuições das médias e dos pesos associados às componentes gaussianas evidenciam a heterogeneidade dos ambientes estruturais e eletrônicos do sistema. Em especial, a separação entre faixas de valores sugere a coexistência de contribuições distintas no conjunto de descritores utilizados no modelo.

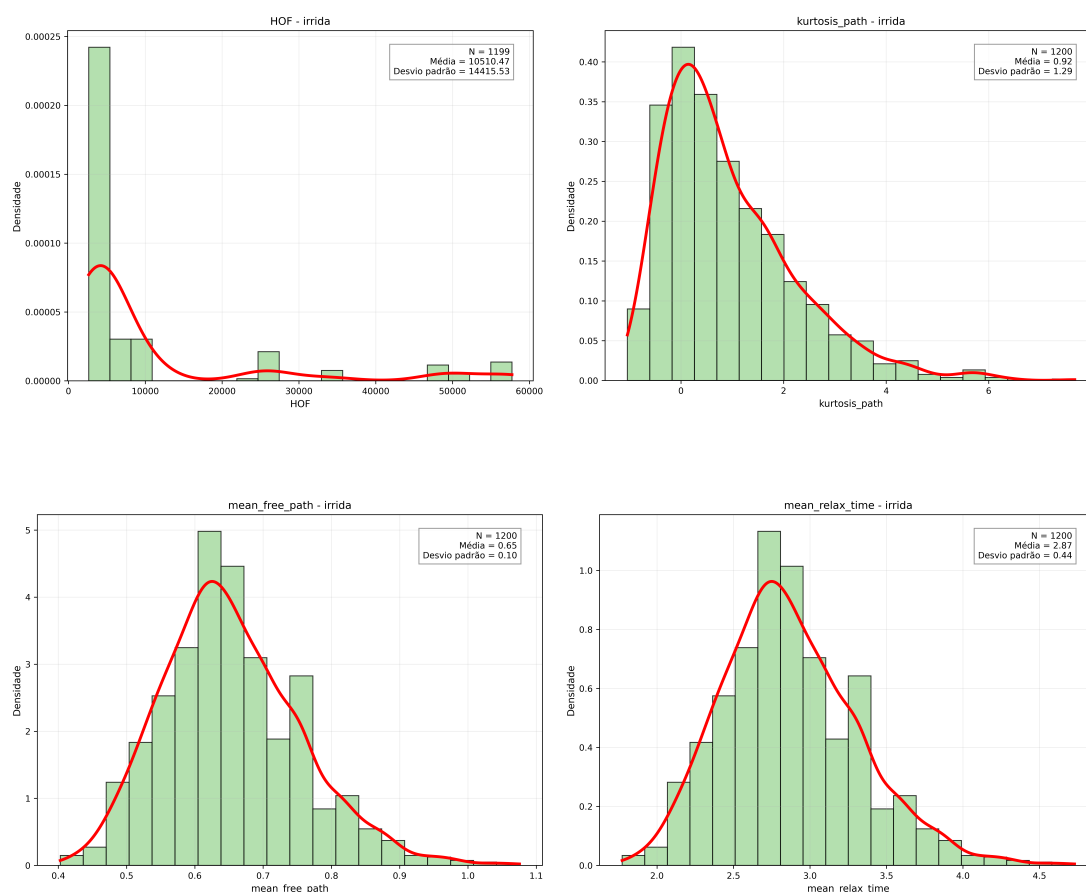


Figura 66 – Continuação dos histogramas de energia e descritores estatísticos da iridagraphene. A distribuição da energia de formação (HOF) apresenta forte assimetria positiva, com concentração em baixas energias e cauda longa em valores elevados, indicando coexistência entre configurações mais estáveis e arranjos energeticamente menos favoráveis. Já a curtose do caminho, o caminho livre médio e o tempo médio de relaxação mostram padrões mais concentrados, sugerindo maior regularidade estatística nesses descritores.

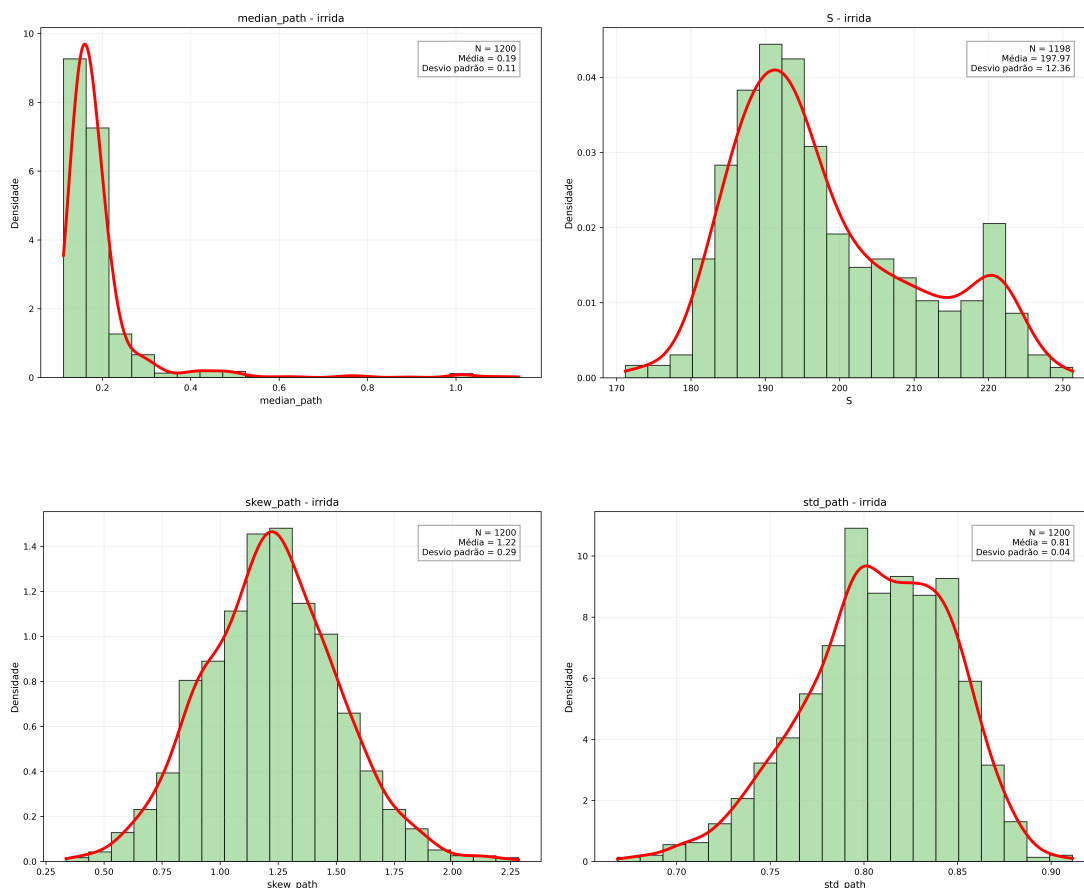


Figura 67 – Continuação dos histogramas de descritores estatísticos e termodinâmicos para a iridagafeno. A mediana do caminho apresenta concentração em baixos valores, indicando predominância de trajetórias curtas no sistema. A entropia apresenta distribuição relativamente concentrada, sugerindo organização estatística moderada. A assimetria do caminho mostra tendência aproximadamente unimodal, enquanto o desvio padrão do caminho se distribui em faixa estreita, o que indica menor dispersão relativa desse descritor entre as configurações analisadas.

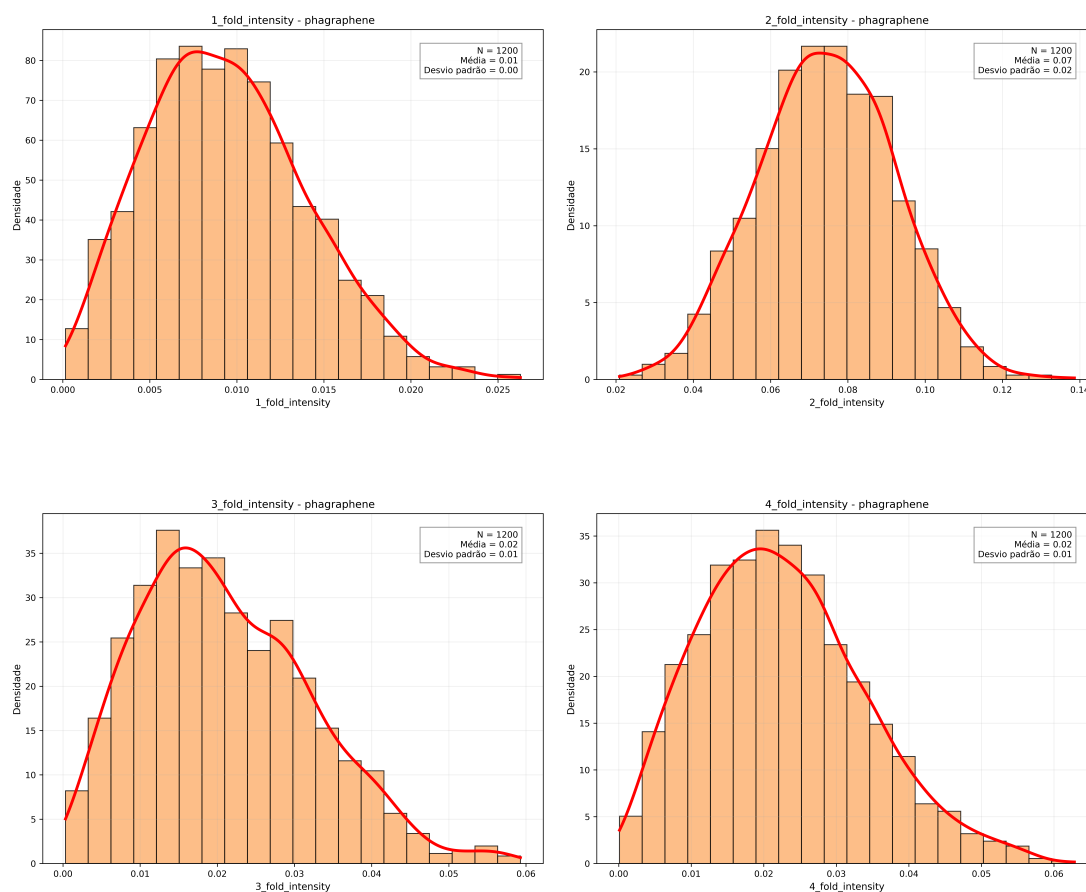


Figura 68 – Histogramas das intensidades associadas às primeiras ordens de dobramento para o phagraphene. As distribuições de 1_fold_intensity, 2_fold_intensity, 3_fold_intensity e 4_fold_intensity apresentam, em geral, assimetria positiva, indicando maior concentração de valores em baixas intensidades e caudas estendidas para valores mais altos. Esse comportamento sugere que as contribuições estruturais ligadas a essas componentes de dobramento tendem a se concentrar em faixas reduzidas, com ocorrência menos frequente de configurações mais intensas.

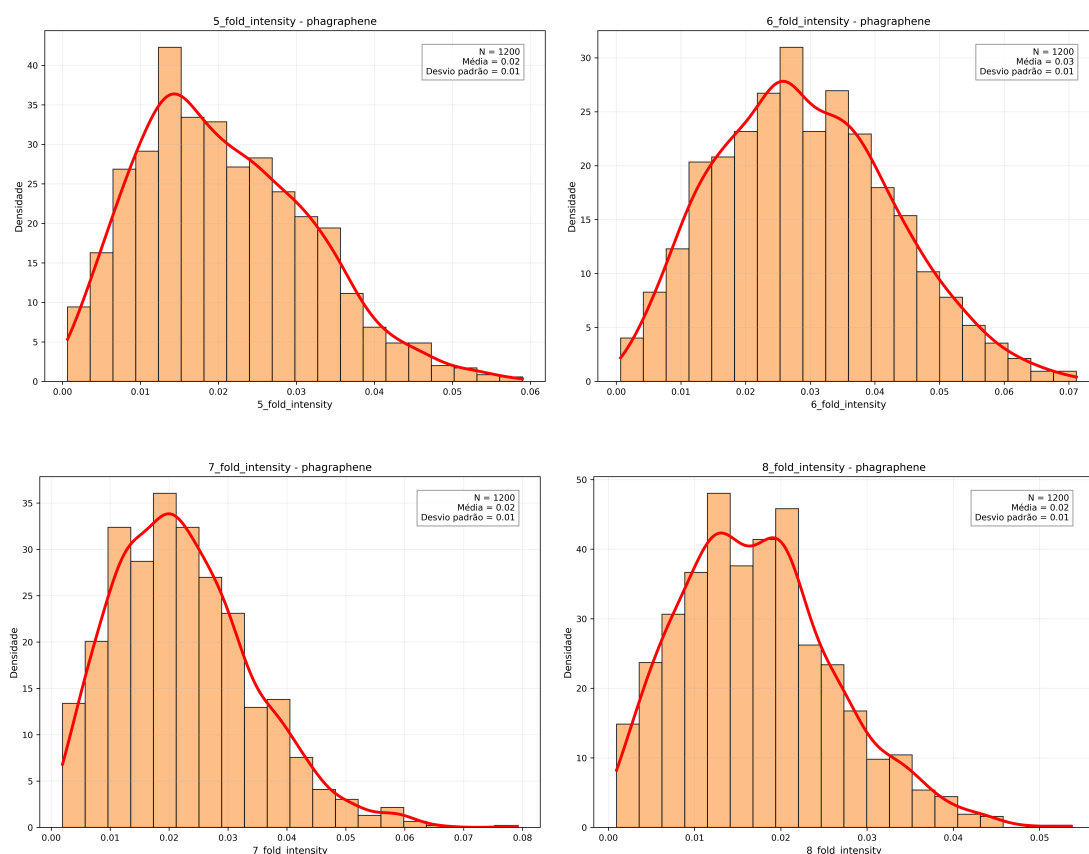


Figura 69 – Histogramas das intensidades de dobramento de ordem superior para o phagrafeno. As distribuições de 5_fold_intensity a 8_fold_intensity mantêm o padrão predominantemente assimétrico, com concentração em baixos valores e dispersão moderada em direção a intensidades mais elevadas. Em conjunto, esses resultados indicam que os descritores associados ao dobramento apresentam variações controladas, mas ainda preservam heterogeneidade estrutural no conjunto analisado.

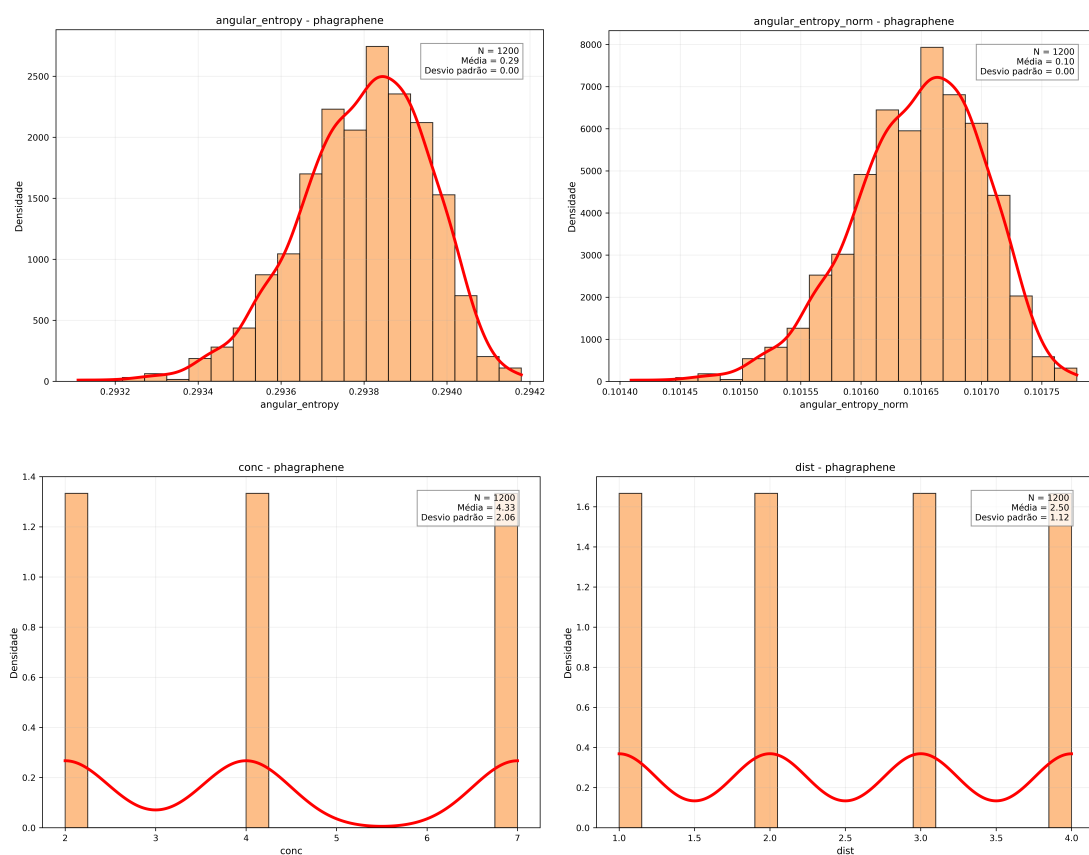


Figura 70 – Histogramas de descritores estruturais do phagrafeno. A entropia angular e sua forma normalizada apresentam distribuições bastante concentradas, sugerindo baixa dispersão desses parâmetros entre as amostras e relativa uniformidade angular no sistema. Já a variável *conc* assume valores discretos e o descritor de distância reflete escalas geométricas características da rede.

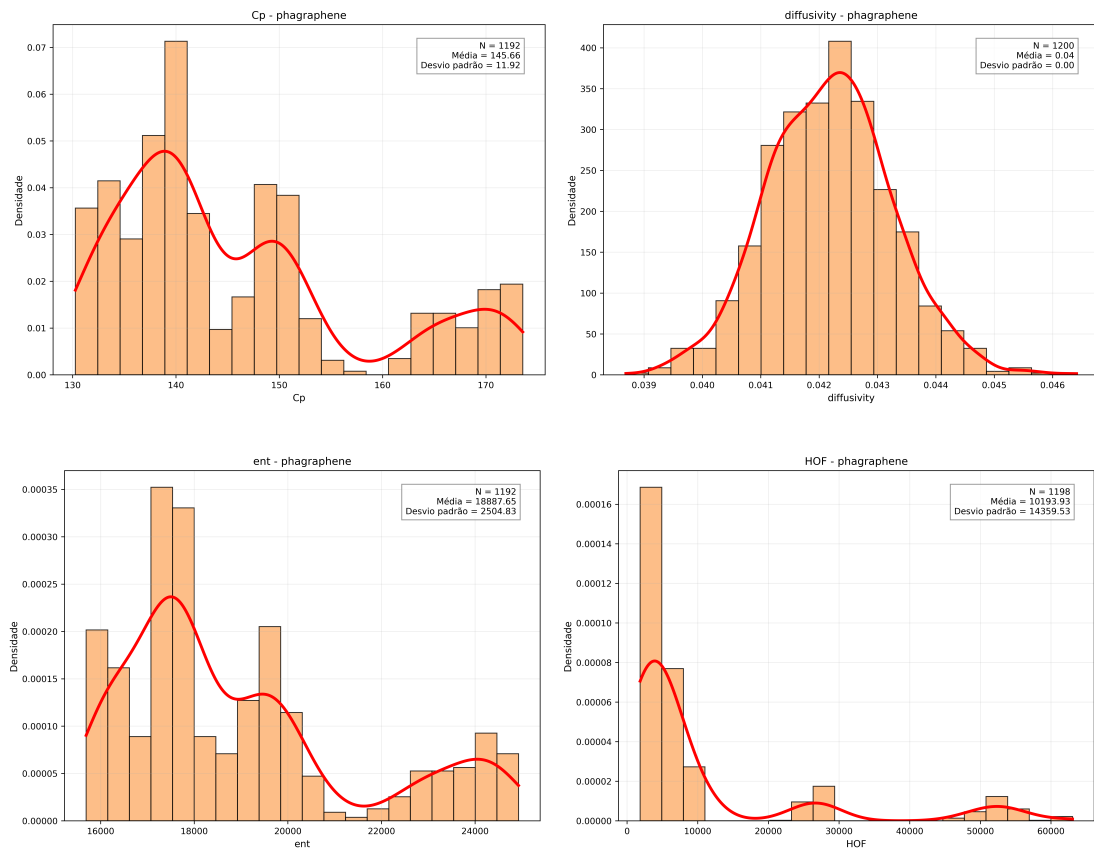


Figura 71 – Histogramas de descritores termodinâmicos e de transporte do phagrapheno. O calor específico a pressão constante (C_p) exibe distribuição mais heterogênea e multimodal, enquanto a difusividade apresenta distribuição aproximadamente unimodal. A energia total e a energia de formação revelam a presença de regimes estruturais energeticamente distintos.

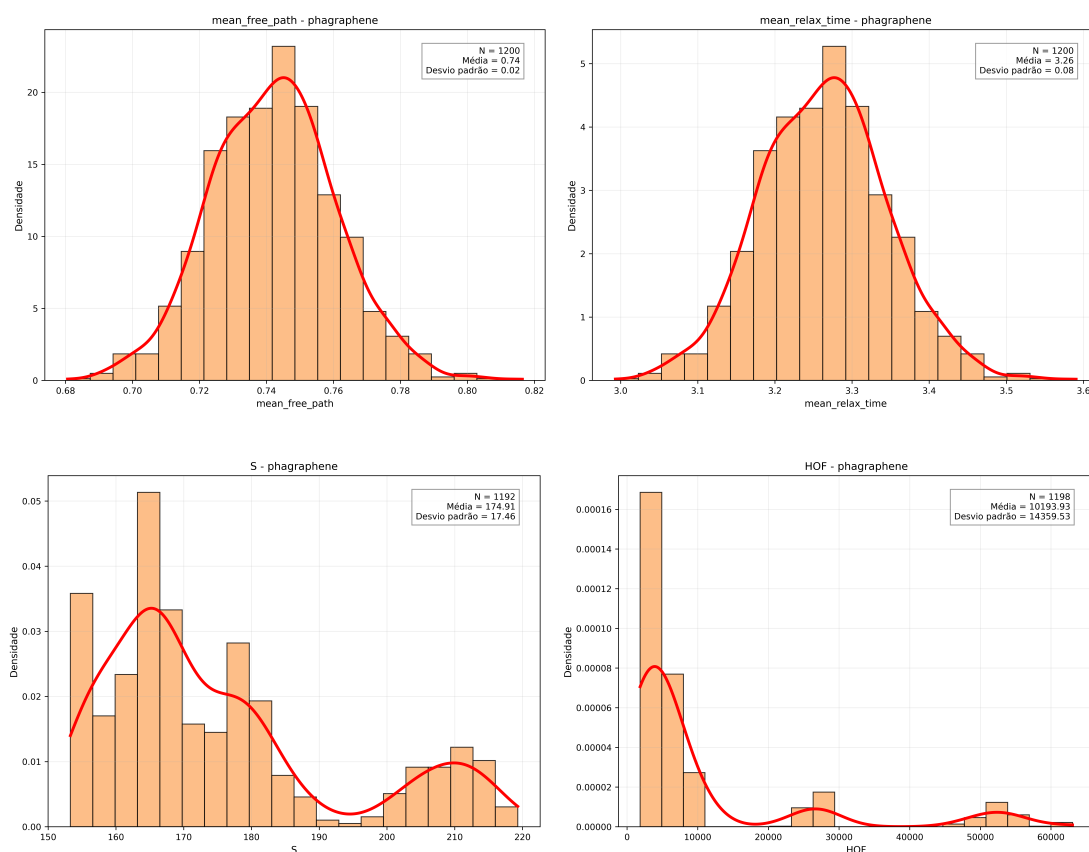


Figura 72 – Distribuições de propriedades físicas e termodinâmicas do phagraphene, incluindo caminho livre médio (mean_free_path), tempo médio de relaxação (mean_relax_time), entropia (S) e energia de formação (HOF).

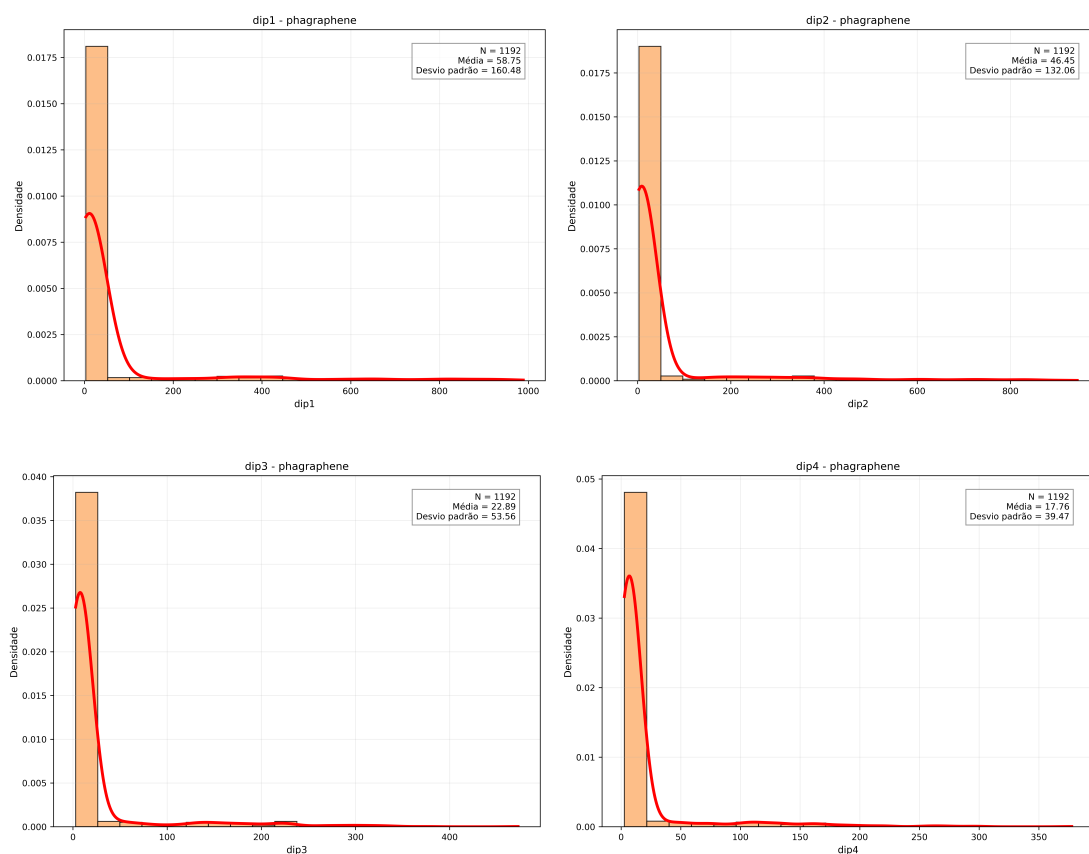


Figura 73 – Histogramas dos primeiros descritores dipolares do phagrafeno. Os descritores *dip1* a *dip4* apresentam forte assimetria positiva, com predominância de valores baixos e ocorrência esparsa de valores extremos.

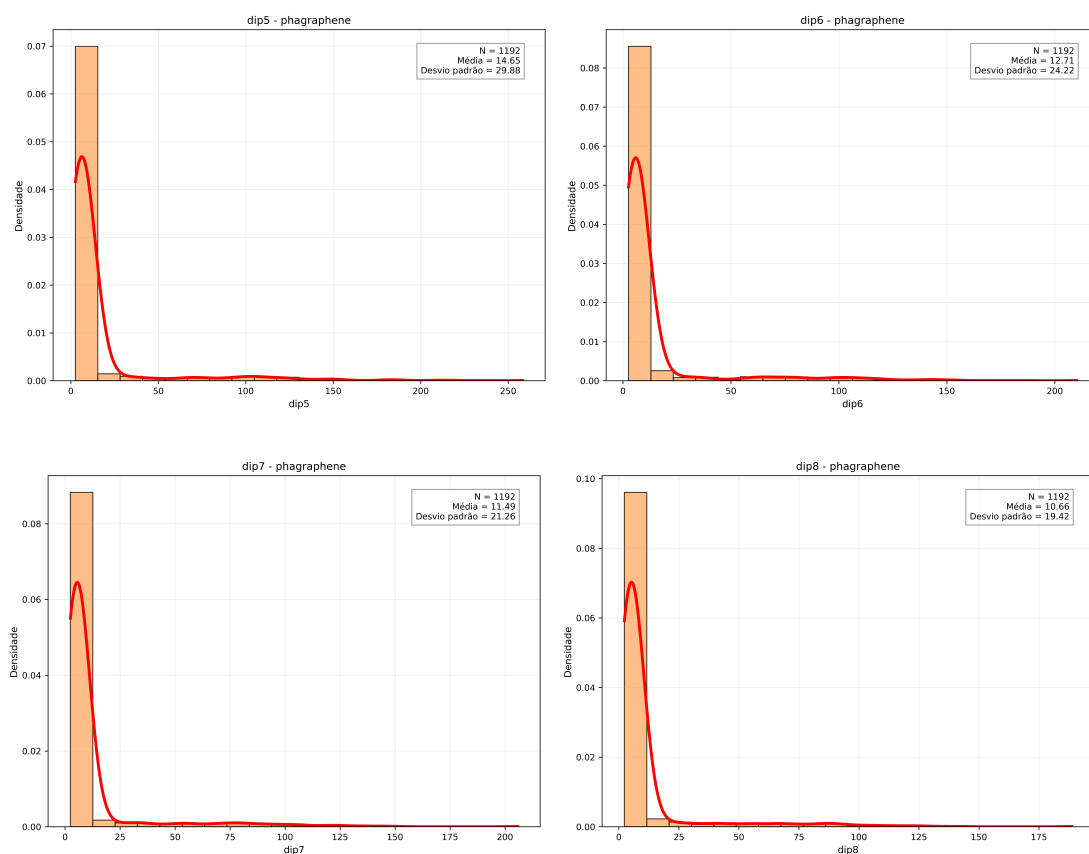


Figura 74 – Histogramas dos descritores dipolares intermediários do phagrafeno. As distribuições de *dip5* a *dip8* preservam comportamento altamente assimétrico, com forte concentração em pequenas magnitudes e caudas longas associadas a poucos valores elevados.

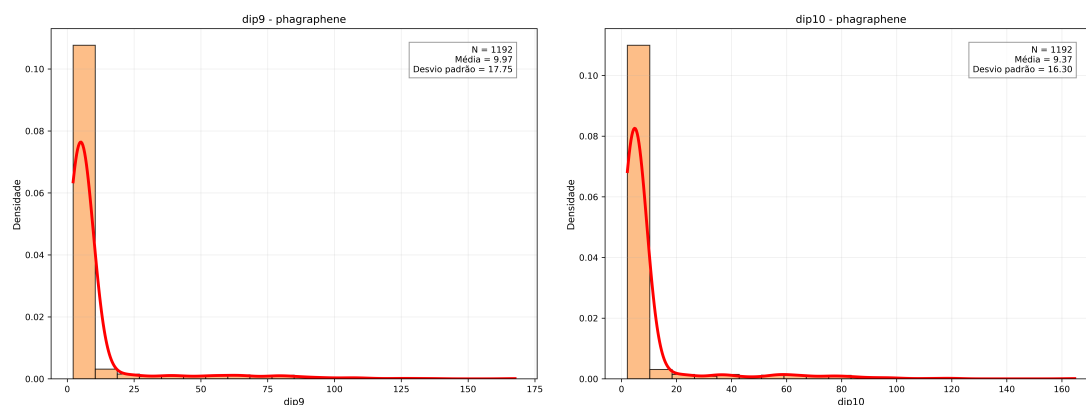


Figura 75 – Histogramas dos descritores dipolares finais do phagrafeno. As distribuições mantêm o padrão assimétrico, apontando para predominância de respostas dipolares moderadas ou fracas na maior parte das estruturas.

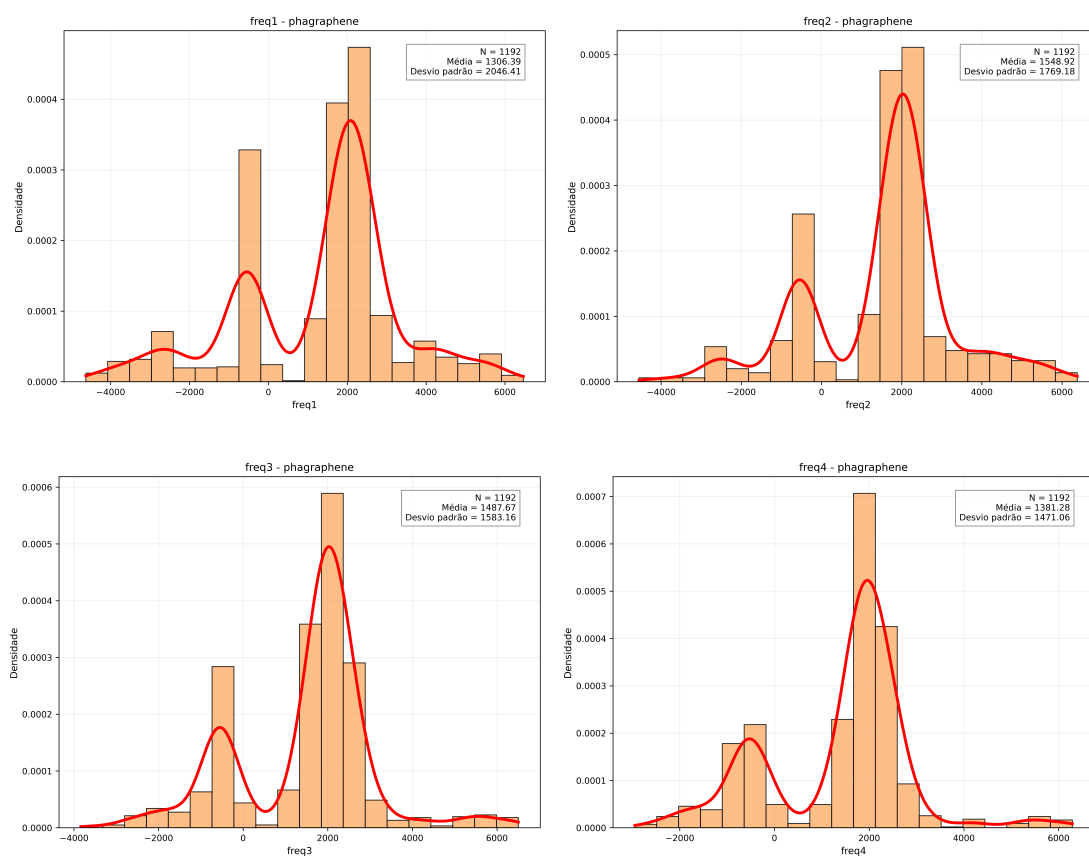


Figura 76 – Distribuições das frequências vibracionais iniciais (freq1–freq4) do phagraphene.

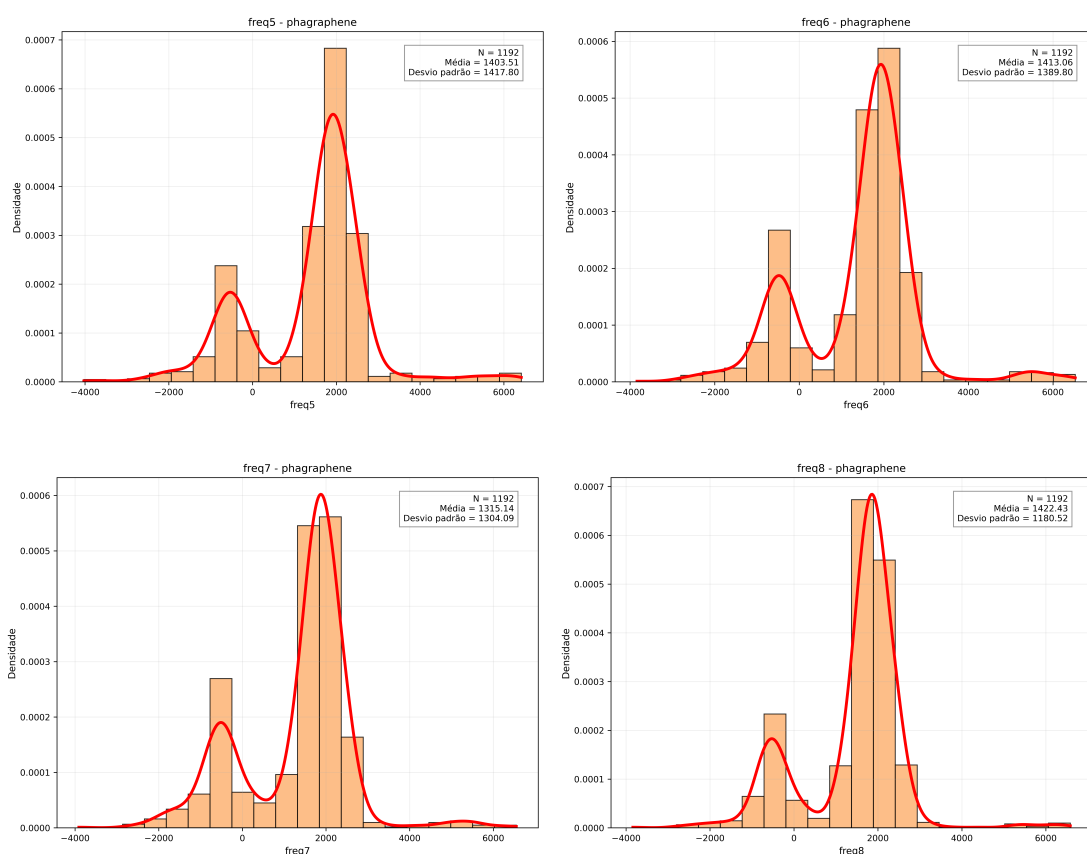


Figura 77 – Distribuições das frequências vibracionais intermediárias (freq5–freq8) do phagraphene.

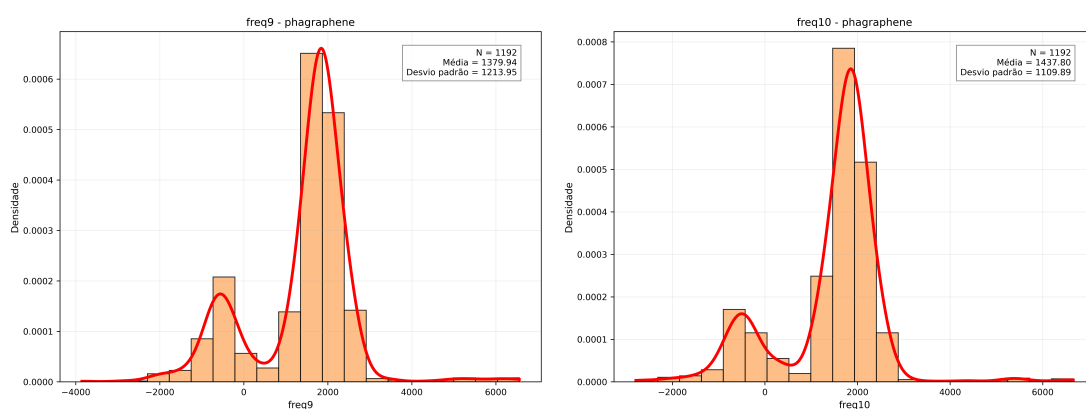


Figura 78 – Distribuições das frequências vibracionais finais (freq9–freq10) do phagraphene.

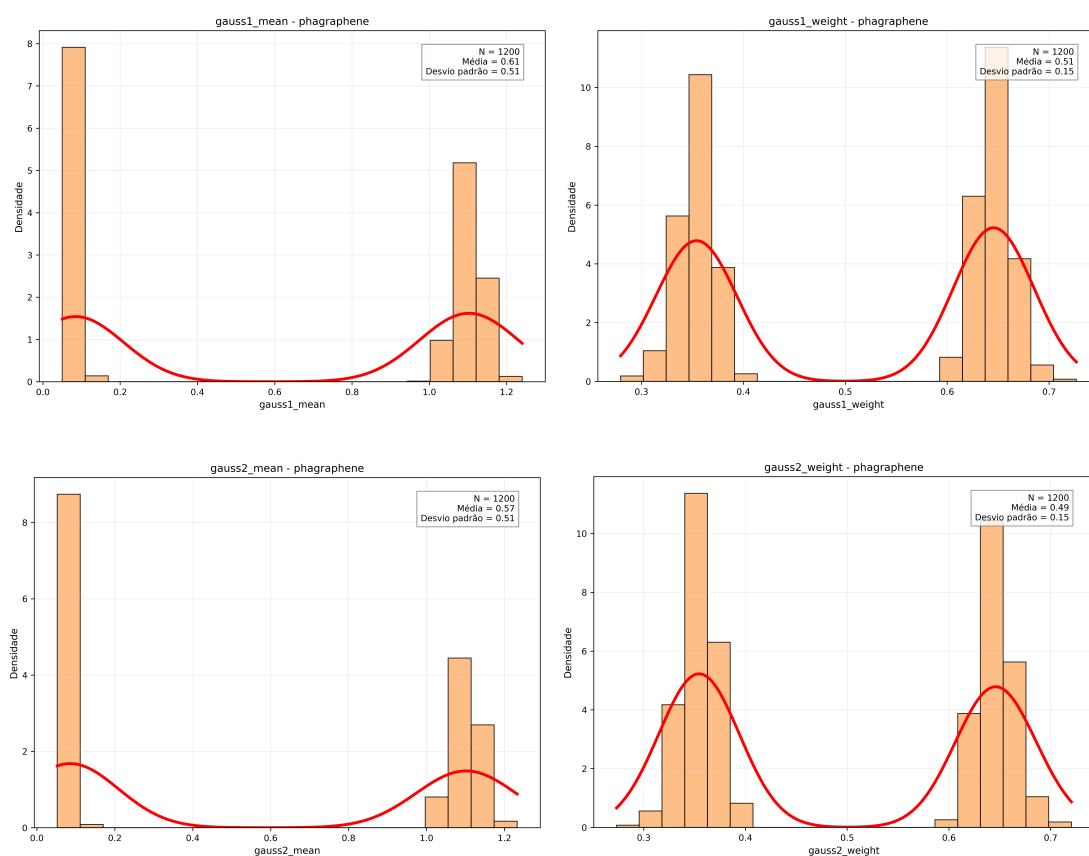


Figura 79 – Distribuições dos parâmetros gaussianos (médias e pesos) utilizados na descrição eletrônica do phagraphene.

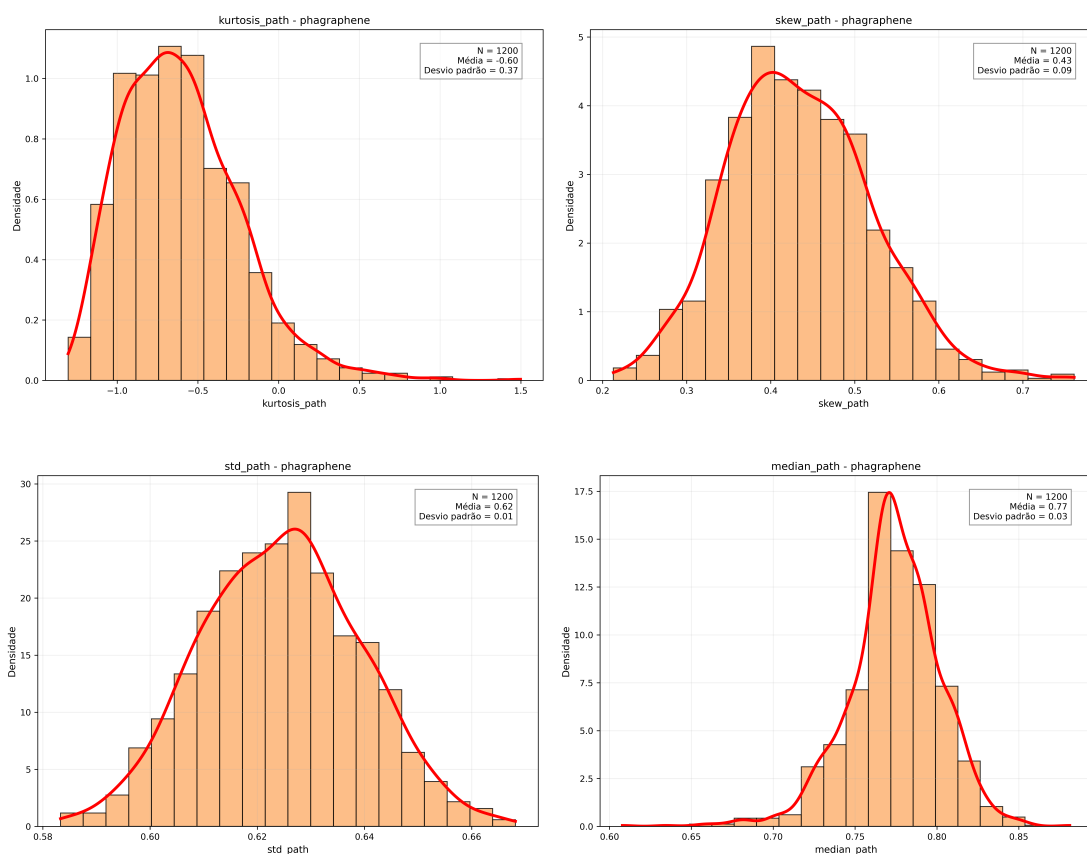


Figura 80 – Distribuições estatísticas associadas aos caminhos estruturais no phagraphene, incluindo curtose (kurtosis_path), assimetria (skew_path), desvio padrão (std_path) e mediana (median_path).

Referências

- 1 MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, v. 38, p. 114–117, 1965.
- 2 LUNDSTROM, M. Moore's law forever? *Science*, v. 299, p. 210–211, 2003.
- 3 THOMPSON, S. E. Future of si microelectronics. *Materials Today*, v. 9, p. 20–25, 2006.
- 4 FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, v. 23, p. 22–36, 1960.
- 5 SALAHUDDIN, S. e. a. Hyper-scaling electronics. *Nature Electronics*, v. 1, p. 442–450, 2018.
- 6 NOVOSELOV, K. S. e. a. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, p. 666–669, 2004.
- 7 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, p. 183–191, 2007.
- 8 NOVOSELOV, K. S. e. a. 2d materials and van der waals heterostructures. *Science*, v. 353, p. aac9439, 2016.
- 9 LI, Y. e. a. Graphenylene: A novel two-dimensional carbon allotrope. *Physical Review Letters*, v. 113, p. 085501, 2014.
- 10 BAUGHMAN, R. H. e. a. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope. *Science*, v. 372, p. 852–856, 2021.
- 11 XU, Y. e. a. Emerging two-dimensional carbon allotropes. *Carbon*, v. 205, p. 123–135, 2023.
- 12 SHARMA, P. e. a. Recent advances in carbon-based two-dimensional materials. *Advanced Materials*, 2024.
- 13 NOVOSELOV, K. S. e. a. A roadmap for graphene. *Nature*, v. 490, p. 192–200, 2012.
- 14 BHIMANAPATI, G. R. e. a. Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, v. 9, n. 12, p. 11509–11539, 2015.
- 15 WANG, X. e. a. Doping of graphene and related materials. *Nano Today*, v. 7, p. 176–188, 2012.
- 16 LV, R. e. a. Doping of graphene and other two-dimensional materials. *Nano Today*, v. 10, p. 559–592, 2015.
- 17 ZHANG, H. et al. Engineering the electronic structure of two-dimensional materials by doping. *Chemical Society Reviews*, v. 44, p. 2757–2785, 2015.
- 18 TANG, Y.; ZHOU, Z.; ZHANG, Z. Recent advances in doping of two-dimensional materials for electronics and energy applications. *Advanced Functional Materials*, v. 31, p. 2100000, 2021.

- 19 KRASHENINNIKOV, A. V. e. a. Doping effects in graphene. *Physical Review Letters*, v. 102, p. 126807, 2009.
- 20 SANTOS, E. J. G.; AYUELA, A.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. First-principles study of substitutional metal impurities in graphene. *Physical Review B*, v. 85, p. 245427, 2012.
- 21 CAO, C. et al. Transition metal adatom and dimer adsorption on graphene: magnetism and electronic structure. *Physical Review B*, v. 81, p. 205424, 2010.
- 22 GONÇALVES, R. F. e. a. Transition metal doping in two-dimensional materials: electronic and magnetic properties. *Materials Today Physics*, v. 38, p. 101234, 2024.
- 23 STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods v: Modification of nddo approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*, v. 13, p. 1173–1213, 2007.
- 24 THIEL, W. Semiempirical quantum-chemical methods. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 4, n. 2, p. 145–157, 2014.
- 25 STEWART, J. J. P. Semiempirical methods. *Journal of Molecular Modeling*, v. 19, p. 1–32, 2013.
- 26 STEWART, J. J. P. *MOPAC: Semiempirical Quantum Chemistry Software*. 2024. <<http://openmopac.net>>. Accessed: 2026.
- 27 POPL, J. A.; BEVERIDGE, D. L. *Approximate Molecular Orbital Theory*. New York: McGraw-Hill, 1970.
- 28 BREDOW, T.; JUG, K. Theory of semiempirical methods for solids. *Physical Review B*, v. 68, p. 085111, 2003.
- 29 HOSTAŠ, J.; ŘEZÁČ, J.; HOBZA, P. On the performance of the semiempirical quantum mechanical pm7 method for noncovalent interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 10, n. 8, p. 3175–3187, 2014.
- 30 BUTLER, K. T. e. a. Machine learning for materials science. *Nature*, v. 559, p. 547–555, 2018.
- 31 CARRETE, J. et al. Finding unprecedentedly low thermal conductivity half-Heusler semiconductors via high-throughput materials modeling. *Physical Review X*, v. 4, p. 011019, 2014.
- 32 JONG, M. de et al. Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds. *Scientific Data*, v. 2, p. 150009, 2015.
- 33 RAMPRASAD, R. e. a. Materials informatics. *npj Computational Materials*, v. 3, p. 54, 2017.
- 34 SCHMIDT, J. e. a. ML in materials. *npj Computational Materials*, v. 5, p. 83, 2019.
- 35 NOORI, M. e. a. ML prediction of 2d materials. *Computational Materials Science*, v. 231, p. 112574, 2024.
- 36 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.

- 37 FASOLINO, A.; LOS, J. H.; KATSNELSON, M. I. Intrinsic ripples in graphene. *Nature Materials*, v. 6, n. 11, p. 858–861, 2007.
- 38 MEYER, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, v. 446, n. 7131, p. 60–63, 2007.
- 39 The Nobel Prize. *The Nobel Prize in Physics 2010*. 2010. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>>. Awarded to Andre K. Geim and Konstantin S. Novoselov for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene.
- 40 AKTÜRK, E.; CIRACI, S. Single and bilayer graphene nanoribbons: Stability at high temperature and edge reconstruction. *Physical Review B*, v. 78, p. 235424, 2008.
- 41 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- 42 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8. ed. [S.l.]: Wiley, 2005.
- 43 BRAVAIS, A. *Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace*. [S.l.]: Journal de l'École Polytechnique, 1850.
- 44 HOFFMANN, R. How chemistry and physics meet in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 59, n. 44, p. 19354–19362, 2020.
- 45 GIACOVAZZO, C. e. a. *Fundamentals of Crystallography*. 3. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2011.
- 46 Bravais. *Rede de Bravais*. 2026. Acesso em: 04 abr. 2026. Disponível em: <https://www.ifi.unicamp.br/~aantone/condensada/FI104/Redes_Cristalinas.pdf>.
- 47 ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. *The Science and Engineering of Materials*. 7. ed. Boston: Cengage Learning, 2019.
- 48 GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der waals heterostructures. *Nature*, v. 499, p. 419–425, 2013.
- 49 MARCH, N. H. *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*. London: Academic Press, 2007.
- 50 BAEYER, A. v. Über die spannung in ringverbindungen. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, v. 18, p. 2269–2277, 1885.
- 51 CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*. 5. ed. New York: Springer, 2008.
- 52 ELIEL, E. L.; WILEN, S. H.; DOYLE, M. P. *Basic Organic Stereochemistry*. Hoboken: Wiley, 2012.
- 53 ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*. Sausalito: University Science Books, 2006.
- 54 CLAYDEN, J. et al. *Organic Chemistry*. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 2012.

- 55 ALLINGER, N. L. Conformational analysis. 130. mm². a hydrocarbon force field utilizing v1 and v2 torsional terms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 98, n. 25, p. 8127–8134, 1976.
- 56 ELIEL, E. L.; WILEN, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds*. New York: Wiley, 1994.
- 57 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. *Organic Chemistry*. 12. ed. Hoboken: Wiley, 2016.
- 58 MALKO, D. et al. Competition for graphene: Graphynes with direction-dependent dirac cones. *Physical Review Letters*, v. 108, p. 086804, 2012.
- 59 BAUGHMAN, R. H.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp² and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 11, p. 6687–6699, 1987.
- 60 WANG, Z. et al. Phagraphene: A low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones. *Nano Letters*, v. 15, n. 10, p. 6182–6186, 2015.
- 61 WANG, Z. et al. Phagraphene: A low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones. *Nano Letters*, v. 15, n. 10, p. 6182–6186, 2015.
- 62 ZHANG, S. et al. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 112, n. 8, p. 2372–2377, 2015.
- 63 ZHOU, J. et al. Stability and electronic properties of novel two-dimensional carbon allotropes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 111, n. 45, p. 16067–16070, 2014.
- 64 ELIAS, D. C. et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science*, v. 323, p. 610–613, 2009.
- 65 ZHOU, G.; LI, F.; CHENG, H.-M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects. *Energy & Environmental Science*, v. 7, p. 1307–1338, 2014.
- 66 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 10. ed. [S.l.]: Wiley, 2018.
- 67 LV, R. et al. Doping of graphene and related two-dimensional materials. *Nano Today*, v. 10, n. 5, p. 559–592, 2015.
- 68 KRASHENINNIKOV, A. V. et al. Embedding transition-metal atoms in graphene: structure, bonding, and magnetism. *Physical Review Letters*, v. 102, p. 126807, 2009.
- 69 Tabela periódica. *Tabela periodica*. 2026. Acesso em: 04 abr. 2026. Disponível em: <<https://www.tabelaperiodicacompleta.com/imprimir-tabela-periodica/>>.
- 70 HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. *Inorganic Chemistry*. 5. ed. Harlow: Pearson, 2018.
- 71 GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

- 72 SANTOS, E. J. G.; AYUELA, A.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. First-principles study of substitutional metal impurities in graphene. *Physical Review B*, v. 85, p. 245427, 2012.
- 73 ZHOU, J. et al. Magnetism in graphene induced by transition-metal atoms. *Nano Letters*, v. 9, p. 3867–3870, 2009.
- 74 COEY, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- 75 ZHOU, J. et al. Magnetism in graphene induced by transition-metal atoms. *Nano Letters*, v. 9, p. 3867–3870, 2009.
- 76 HAN, W. et al. Graphene spintronics. *Nature Nanotechnology*, v. 9, p. 794–807, 2014.
- 77 CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2013.
- 78 JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 3. ed. [S.l.]: Wiley, 2017.
- 79 Stewart Computational Chemistry. *OpenMOPAC: Open Source Semiempirical Quantum Chemistry Software*. 2024. <<http://openmopac.net>>. Accessed: 2026.
- 80 DRAL, P. O.; BARBATTI, M. Molecular dynamics simulations with machine learning. *Nature Reviews Chemistry*, v. 5, p. 388–405, 2021.
- 81 HASTIE, T.; TIBSHIRANI, R.; FRIEDMAN, J. *The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction*. 2. ed. New York: Springer, 2009.
- 82 CHEN, T.; GUESTRIN, C. Xgboost. *KDD*, p. 785–794, 2016.
- 83 HALL, M. A. *Correlation-based Feature Selection for Machine Learning*. Tese (Doutorado) — University of Waikato, 1999.
- 84 GRAULIS, S. et al. Crystallography open database (cod): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*, v. 40, n. D1, p. D420–D427, 2012.
- 85 STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods vi: Pm7. *Journal of Molecular Modeling*, v. 19, n. 1, p. 1–32, 2013.
- 86 CHEN, T.; GUESTRIN, C. Xgboost: A scalable tree boosting system. *Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, 2016.
- 87 AKIBA, T. et al. Optuna: A next-generation hyperparameter optimization framework. *Proceedings of the 25th ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, 2019.
- 88 NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.
- 89 COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6. ed. [S.l.]: Wiley, 1999.
- 90 YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors*. 4. ed. [S.l.]: Springer, 2010.

-
- 91 ZUNGER, A. Practical doping principles. *Applied Physics Letters*, v. 83, p. 57–59, 2003.