

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE POTENCIAIS
INTERATÔMICOS BASEADOS EM APRENDIZADO
DE MÁQUINA APLICADOS A NANOFILAMENTOS
DE CARBONO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MATHEUS TEIXEIRA NOVÔA

**PORTO ALEGRE, RS
2023**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE POTENCIAIS
INTERATÔMICOS BASEADOS EM APRENDIZADO
DE MÁQUINA APLICADOS A NANOFILAMENTOS
DE CARBONO**

MATHEUS TEIXEIRA NOVÔA

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador:
Prof. Dr. André Rodrigues Muniz

Coorientador:
Dr. Lucas Ranzan

PORTO ALEGRE, RS
2023

Agradecimentos

Agradeço à toda minha família, especialmente aos meus pais, por todo apoio e compreensão dados por toda a minha trajetória até aqui. Também agradeço ao meu orientador e coorientador, por todo conhecimento, paciência e experiência passados. Por fim, também gostaria de prestar meus agradecimentos ao PPGEQ e à UFRGS, pela capacitação de altíssima qualidade. Por fim também agradeço à CAPES e CNPQ pelo apoio e fomento, e ao LNCC/SDumont e CESUP pelos recursos computacionais fornecidos.

Resumo

Nanofilamentos de carbono são nanomateriais unidimensionais constituídos por carbono e hidrogênio, que vêm ganhando muita notoriedade devido às suas excelentes propriedades mecânicas e potenciais aplicações tecnológicas. Trabalhos teórico-computacionais, utilizando simulações de dinâmica molecular e realizados com potenciais interatômicos clássicos, têm falhado quantitativamente na tentativa de prever tais propriedades para a diversidade de estruturas possíveis para esta classe de materiais. O objetivo deste trabalho é construir um potencial interatômico baseado em redes neurais, especializado na descrição das interações presentes em nanofilamentos de carbono. Para isso, foi gerada uma base de dados contendo várias estruturas teóricas para nanofilamentos, cujas posições atômicas foram geradas com o potencial reativo ReaxFF. As forças e energias correspondentes a cada configuração atômica gerada foram, posteriormente, calculadas com métodos de química quântica e utilizadas para o treinamento do modelo. O potencial interatômico baseado em redes neurais foi testado em simulações de deformação uniaxial, nas quais foi possível capturar o comportamento mecânico dos nanofilamentos e mensurar algumas propriedades. O potencial desenvolvido levou à obtenção de bons resultados para o módulo de Young e curvas de tensão-deformação de nanofilamentos com variadas estruturas e morfologias, com qualidade superior à potenciais que vêm sendo tradicionalmente utilizados na literatura, porém ainda com dificuldade de prever propriedades para nanofilamentos com estruturas mais realísticas e complexas em temperaturas elevadas. Algumas melhorias ainda precisam ser feitas na composição da base de dados e em alguns hiperparâmetros do potencial para aprimorar os resultados de forma quantitativa.

Palavras-chave: nanofilamentos de carbono, potenciais interatômicos baseados em redes neurais, potenciais interatômicos baseados em aprendizado de máquina

Abstract

Carbon nanotubes are one-dimensional carbon nanomaterials which have gained notoriety due to their excellent mechanical properties and potential technological applications. Theoretical-computational studies using molecular dynamics simulations, carried-out with traditional classical interatomic potentials (AIREBO, ReaxFF) have failed quantitatively in the attempt to predict such properties for the diversity of possible structures for this class of materials. The objective of this work is to build an interatomic potential based on neural networks (NNP) specialized in describing the interactions present in carbon nanotubes. Initially, a database containing several theoretical structural models was generated, whose atomic positions were generated using the reactive potential ReaxFF. The forces and energies corresponding to each generated atomic configuration were subsequently calculated using quantum chemistry methods and used to train the model. The NNP was tested in uniaxial deformation simulations, where it was able to capture the mechanical behavior of nanotubes and to measure some properties. The developed potential led to the obtaining of good results to Young's modulus and stress-strain curves of nanotubes with varied structures and morphologies, displaying superior quality compared to potentials traditionally used in the literature, however, it still struggles to predict properties for nanotubes with more realistic and complex structures at higher temperatures. Some improvements are still needed in the composition of the database and in certain potential hyperparameters to enhance the results quantitatively.

Keywords: Carbon nanotubes, neural network potentials, machine learning potentials

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xix
Nomenclatura	xxi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Simulações de Dinâmica Molecular	5
2.1.1 Potenciais Interatômicos	8
2.1.1.1 Potenciais de Pares	8
2.1.1.2 Potenciais de Muitos Corpos	9
2.2 Aprendizado de Máquina	12
2.2.1 Tipos de Aprendizado de Máquina	13
2.2.2 Tratamento da Base de Dados	14
2.2.3 Avaliação dos Modelos	15
2.2.4 <i>Overfitting</i> e <i>Underfitting</i>	16
2.2.5 Redes Neurais	17
2.3 Potenciais Interatômicos Baseados em Aprendizado de Máquina	24
2.3.1 Potenciais Interatômicos Baseados em Redes Neurais	29
2.3.1.1 Funções de Simetria de Átomo Centrado (ACSF)	31
2.3.1.2 Modelo HDNNP	38
2.4 Nanofilamentos de Carbono	41
2.4.1 Estrutura Atômica	42
2.4.2 Propriedades Mecânicas	52
2.4.3 Propriedades Eletrônicas	56
2.4.4 Aplicações	57
2.4.5 Limitações dos Potenciais Interatômicos Existentes	60
3 Metodologia	65
3.1 Modelos Atomísticos	65
3.2 Geração das Bases de Dados	67
3.2.1 Base com Estruturas Equilibradas via ReaxFF	68
3.2.2 Base com Estruturas Deformadas via ReaxFF	69
3.2.3 Base com Estruturas Deformadas e Equilibradas via ReaxFF	70
3.2.4 Base Gerada com Cálculos DFT	70

3.3	Procedimento de Treino	71
3.3.1	Normalização da Base de Dados	72
3.3.2	Normalização das Funções de Simetria	74
3.3.3	Exclusão de Funções de Simetria Desnecessárias	75
3.3.4	Treino da Rede Neural	75
3.4	Testes com os NNP's oriundos das diferentes bases geradas	77
3.4.1	Bases Geradas com ReaxFF	77
3.4.1.1	Inclusão de Extrapolações à Base	78
3.4.2	Base gerada com cálculos DFT	80
3.4.2.1	Parâmetros de Rede e Energias Relativas em Baixa Temperatura	80
3.4.2.2	Propriedades Mecânicas em Baixa Temperatura	81
3.4.2.3	Propriedades Mecânicas em Temperatura Ambiente	82
3.4.2.4	Modelos de Nanofilamentos Mistos	82
3.4.2.5	Feixes de Nanofilamentos	84
4	Resultados	87
4.1	Etapa de Treino	87
4.2	Testes com os NNP's oriundos das bases treinadas com ReaxFF	88
4.2.1	Comparação dos NNP's provenientes das bases com estruturas equilibradas e/ou deformadas.	89
4.2.2	Comparação do NNP0 com o NNP0 + extrapolações	91
4.3	Testes com o NNP oriundo da base treinada com DFT	93
4.3.1	Parâmetros de Rede e estabilidade relativa de isômeros	93
4.3.2	Propriedades Mecânicas em baixa temperatura	95
4.3.3	Simulações em Temperatura Ambiente	102
4.3.4	Simulações com Nanofilamentos de Estrutura Mista	104
4.3.4.1	Resultados em Baixa Temperatura	104
4.3.4.2	Resultados em maiores temperaturas	108
4.3.5	Simulações com Feixes de Nanofilamentos	110
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	113
	Referências Bibliográficas	115
A	Parâmetros das funções de simetria	123
B	Testes de Convergência	129
C	Curvas de RMSE obtidas para os NNP's treinados a partir das diferentes bases de dados	131
D	Propriedades Mecânicas dos Nanofilamentos de Carbono	133

Lista de Figuras

Figura 2.1	Representação de tipos de interações interatômicas existentes em sistemas de muitos corpos. Os átomos em cinza e branco são, respectivamente, carbono e hidrogênio.	10
Figura 2.2	Aplicações dos diferentes tipos de aprendizado de máquina e principais algoritmos de cada tipo (SCHLEDER; FAZZIO, 2021).	13
Figura 2.3	Casos de <i>Underfitting</i> (à esquerda) e <i>Overfitting</i> (à direita) em comparação com um ajuste adequado (ao meio) de um modelo aos dados (BADILLO et al., 2020).	16
Figura 2.4	Funcionamento de uma rede neural com duas camadas ocultas, além das camadas de entrada e saída. Adaptado de Kelleher e colaboradores (KELLEHER et al., 2020).	18
Figura 2.5	Fluxo de dados de entrada e saída de um neurônio (KELLEHER et al., 2020).	19
Figura 2.6	Função logística (RAVICHANDIRAN, 2019)	20
Figura 2.7	Função tangente hiperbólica (RAVICHANDIRAN, 2019)	21
Figura 2.8	Função ReLU (RAVICHANDIRAN, 2019)	22
Figura 2.9	Função <i>softplus</i> (LAWEN et al., 2019)	22
Figura 2.10	Comportamento do erro da rede neural frente aos dados de treino (azul) e teste (vermelho) ao longo das épocas (BEHLER, 2021). A seta preta indica a iteração em que a curva dos erros de treino se descola da curva referente aos erros de teste. Isso significa que, a partir das iterações seguintes, o modelo encontra-se em <i>overfitting</i>	24
Figura 2.11	Esquema descrevendo o objetivo dos potenciais baseados em algoritmos de aprendizado de máquina. A otimização dos parâmetros desses algoritmos visa combinar a alta transferibilidade e acurácia dos métodos baseados em química quântica com a alta eficiência computacional dos potenciais clássicos. Adaptado de Morawietz e Artrith (2021).	25
Figura 2.12	Conceito de ambiente atômico local. A circunferência tracejada delimita a área de raio R_c , onde o átomo central, em preto, interage com os demais vizinhos, em cinza. Os átomos em branco, como estão fora dessa região, não são contabilizados na descrição do ambiente atômico.	26

Figura 2.13	Arquitetura da rede neural correspondente aos primeiros modelos de potencial interatômico baseado em redes neurais. Os neurônios da camada de entrada, G , representam as coordenadas espaciais dos átomos, o neurônio da camada de saída representa a energia potencial total do sistema (E) e os neurônios y compõem as camadas ocultas. As setas sólidas representam os pesos da rede neural que ligam um neurônio a outro (a), enquanto que as setas tracejadas representam os pesos relacionados com o <i>bias</i> . Adaptado de Behler 2014. (BEHLER, 2014)	30
Figura 2.14	Distâncias envolvidas no cálculo das funções de simetria em um ambiente atômico. O elemento A, em preto, simboliza o átomo central, enquanto os demais, em cinza, simbolizam os átomos vizinhos.	33
Figura 2.15	Ângulos envolvidos no cálculo das funções de simetria angulares. O elemento A, em preto, simboliza o átomo central, enquanto os demais, em cinza, representam os vizinhos.	34
Figura 2.16	Formato de cada tipo de função de simetria para diferentes conjuntos de parâmetros. Em (a), são plotadas curvas referentes à equação 2.19, em (b) e (c), as curvas se referem à equação 2.20 e em (d), se referem à equação 2.21. Adaptado de Behler 2015 (BEHLER, 2015).	36
Figura 2.17	Determinação dos valores dos neurônios da camada de entrada da rede neural através dos diferentes conjuntos de parâmetros e tipos de função de simetria utilizados. Os neurônios provenientes das N funções de simetria radiais (G^2) são definidos através de diferentes valores de η e R_S , enquanto os provenientes das M funções angulares (G^4) são definidos por diferentes valores de η e ζ . R_A é o vetor das distâncias e ângulos do átomo de elemento A como relação aos vizinhos dentro do ambiente atômico (Figuras 2.14 e 2.15).	37
Figura 2.18	Funcionamento e fluxo de dados do modelo HDNNP. Cada cor representa um determinado elemento presente no sistema. Nesta figura está representado um sistema constituído por três elementos. Os termos R representam as coordenadas espaciais relativas (distâncias e ângulos) entre o átomo central e seus vizinhos, os termos G as funções de simetria, os termos E as energias potenciais atômicas e o termo E_{pot} a energia potencial total. Os blocos entre G e E representam as redes neurais atômicas. Adaptado de Behler 2021 (BEHLER, 2021).	39
Figura 2.19	Ilustração do processo de agregação de anéis benzênicos através de ligações covalentes, formando a estrutura 1-D de um nanofilamento.	41
Figura 2.20	Análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra antes (a) e depois (b) do processo de sonicação em pentano. Em (a) os nanofilamentos formados estão agregados formando feixes alinhados, e em (b), é possível visualizar a estrutura dos nanofilamentos individuais próximos à borda (FITZGIBBONS et al., 2015).	42

Figura 2.21	Modelo para o <i>Tube</i> (3,0). À esquerda, são mostrados os comprimentos de ligação e ângulos presentes na célula unitária do modelo. À direita, observa-se o a célula unitária replicada ao longo do eixo axial (STOJKOVIC et al., 2001).	43
Figura 2.22	Perspectivas lateral (esquerda) e superior (direita) do modelo <i>polymer</i> I (WEN et al., 2011).	44
Figura 2.23	À esquerda, é mostrada a combinação entre os modelos <i>Tube</i> (3,0) e <i>polymer</i> I, através da rotação das ligações destacadas. À direita, é mostrada a replicação destas unidades ao longo do eixo axial (FITZGIBBONS et al., 2015).	44
Figura 2.24	Comparação de diferentes modelos atomísticos de nanofilamentos de carbono. Os modelos <i>tube</i> (3,0), <i>polymer</i> I e <i>polytwistane</i> são mostrados à esquerda, no centro e à direita, respectivamente. Ao lado de cada modelo é mostrada uma esquematização da forma com que os anéis ligam-se uns aos outros. Observa-se que cada modelo possui um padrão diferente de ligações (CHEN et al., 2015).	45
Figura 2.25	Os 15 modelos teóricos de nanofilamentos de carbono mais estáveis energeticamente. As letras a, b e c indicam, respectivamente, os modelos <i>tube</i> (3,0), <i>polymer</i> I e <i>polytwistane</i> . Abaixo dos identificadores de cada modelo constam as energias potenciais por unidades de (CH) ₆ . Adaptado de Xu et al. (2015).	46
Figura 2.26	Padrão de ligações correspondente ao identificador (em vermelho) de três modelos representativos de nanofilamento. As sequências numéricas de 1 até 6 acima e abaixo de cada identificador correspondem aos átomos dos anéis benzênicos constituintes das estruturas. As sequências em vermelho indicam como os carbonos de anéis adjacentes estão ligados. Em nanofilamentos de classe 2, cada anel liga-se com 2 átomos do anel inferior, enquanto para nanofilamentos classe 3, existem 3 ligações entre um dado anel e o imediatamente abaixo deste. Adaptado de Xu et al. (2015)	47
Figura 2.27	Graus de saturação de nanofilamentos de carbono. A primeira imagem da esquerda para a direita representa apenas moléculas de benzeno empilhadas, possuindo portanto grau de saturação zero (DS = 0). A segunda representa as mesmas, porém, ligando-se com as moléculas acima e abaixo, tendo grau de saturação 2 (DS = 2) pois cada molécula faz duas ligações. A terceira e quarta (o modelo <i>tube</i> (3,0)) seguem o mesmo raciocínio, diferindo apenas no número de ligações que cada molécula realiza (DS = 4 e 6, respectivamente) (CHEN et al., 2015).	48
Figura 2.28	Patamares energéticos relativos para nanofilamentos com diferentes graus de saturação. Em vermelho, verde e azul são representados nanofilamentos com graus de saturação 2, 4 e 6, respectivamente (CHEN et al., 2015).	49

Figura 2.29	Mecanismos de reação propostos para a formação de nanofilamentos de carbono. Acima, está o mecanismo proposto para, partindo de moléculas de benzeno, formar nanofilamentos com DS = 4. Abaixo, estão diferentes mecanismos propostos a formação de nanofilamentos com DS = 6 (CHEN et al., 2015).	50
Figura 2.30	Modelos propostos para nanofilamentos de DS = 4. Os modelos <i>syn</i> , <i>anti</i> e <i>syn-anti</i> estão dispostos da esquerda para direita, respectivamente. Adaptado de (CHEN et al., 2015).	50
Figura 2.31	Composição de uma amostra de nanofilamento de carbono obtida por ressonância magnética nuclear (DUAN et al., 2018).	51
Figura 2.32	Modelo atômico baseado na composição de uma amostra de nanofilamentos de carbono obtida através de ressonância magnética nuclear. As ligações em azul representam ligações sp^3 , enquanto as ligações em laranja representam ligações sp^2 . (DUAN et al., 2018). . .	51
Figura 2.33	Distribuição da tensão ao longo do comprimento do modelo de nanofilamento <i>tube (3,0)/polymer I</i> a uma deformação de 4,6% (parte superior). É possível observar que os picos de tensão concentram-se nas regiões de interface das duas fases. Na parte inferior, é mostrada uma quebra de ligação em deformação de 11,2%, seguida do rompimento do nanofilamento em deformação de 13,4%, ambas na região da interface. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016b). . .	53
Figura 2.34	Curvas de tensão vs deformação para quatro diferentes modelos de nanofilamentos com diferentes quantidades de defeitos, onde quanto menor o n , maior a quantidade de defeitos. Verifica-se que nanofilamentos com mais defeitos adquirem um comportamento mais dúctil em comparação aos nanofilamentos com menos defeitos. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016b).	53
Figura 2.35	(a) Curvas de tensão vs deformação de três diferentes nanofilamentos a 1 K. (b-d) Distribuição das tensões ao longo do comprimento dos três sistemas a uma deformação de 12%. As ligações são coloridas de acordo com a magnitude da tensão ao longo da direção da deformação. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016). . .	54
Figura 2.36	Tensão de ruptura relativa em função da temperatura para três nanofilamentos de estrutura distinta. As barras de erro representam o desvio padrão das tensões de ruptura calculadas a partir de simulações feitas em quadruplicata, variando os tempos de relaxação de 1 à 2,5 ns. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016). . .	55
Figura 2.37	Estrutura dos modelos de nanofilamentos totalmente e parcialmente saturados. As ligações em cinza e magenta representam ligações sp^3 e sp^2 , respectivamente. Os quadrados pontilhados delimitam a célula unitária de cada modelo e as setas em laranja indicam as estruturas correspondentes com diferentes graus de saturação. Adaptado de Demingos e Muniz (DEMINGOS; MUNIZ, 2019).	55

Figura 2.38	À esquerda, é ilustrado o modelo atomístico de um nanocompósito constituído de polietileno e um nanofilamento de carbono. À direita, são mostradas as superfícies de contato entre o polietileno e o nanofilamento e a superfície de Van der Waals do nanofilamento. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016a).	58
Figura 2.39	Curvas da tensão em função da deformação para três modelos atomísticos constituídos por PMMA (curva preto), compósito de PMMA (curva em vermelho) com nanotubos de carbono e compósito de PMMA com nanofilamentos de carbono (curva em azul). Adaptado de Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2018).	59
Figura 2.40	Comparações entre nanofibras constituídas por nanotubos de carbono e nanofilamentos de carbono quanto a deformações torcionais. a) Densidade de energia de deformação gravimétrica em função da taxa de torção para nanofibras constituídas de nanotubos de carbono (em azul) e nanofilamentos de carbono (em vermelho). b) Mudanças estruturais observadas em nanofibras baseadas em nanofilamentos sob diferentes taxas de torção. c) Achatamento observado em nanofibras baseadas em nanotubos. À esquerda, é mostrada a vista lateral, enquanto que à direita observa-se a seção transversal das nanofibras. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2017). . .	60
Figura 2.41	Curvas de tensão em função da deformação uniaxial de quatro modelos de nanofilamentos de carbono. As curvas pontilhadas em azul escuro são referentes a cálculos DFT. As curvas em verde, azul claro e vermelho correspondem, respectivamente, aos potenciais AIREBO (STUART et al., 2000), Reax-CHO (CHENOWETH et al., 2008) e Reax-FC (SINGH et al., 2013) (MUELLER et al., 2010). Adaptado de Silveira e Muniz (SILVEIRA; MUNIZ, 2017).	62
Figura 2.42	Comprimento de ligação característico (e ângulo de ligação característico no caso do modelo DNT-D, no canto inferior direito) em função da deformação uniaxial de quatro modelos de nanofilamentos de carbono. As curvas pontilhadas em azul escuro são referentes a cálculos DFT. As curvas em verde, azul claro e vermelho correspondem, respectivamente, aos potenciais AIREBO (STUART et al., 2000), ReaxFF-CHO (CHENOWETH et al., 2008) e ReaxFF-FC (SINGH et al., 2013)(MUELLER et al., 2010). Adaptado de Silveira e Muniz (SILVEIRA; MUNIZ, 2017).	63
Figura 3.1	Células unitárias que foram replicadas para gerar nanofilamentos mais longos. A última parte do código de cada estrutura se refere ao número de vezes que a célula unitária foi replicada.	66
Figura 3.2	Exemplo de distribuição das energias potenciais e da norma das componentes das forças atômicas preditas em simulações MD pelo potencial ReaxFF. Cada ponto está relacionado com uma determinada conformação estrutural calculada em um determinado passo de tempo. Os pontos destacados indicam as configurações selecionadas para compor a base de dados.	69

Figura 3.3	Exemplo de ligações utilizadas no cálculo dos comprimentos característicos das ligações C-C nos nanofilamentos <i>tube</i> (3,0) (superior, esquerda), <i>polymer</i> I (superior, direita), <u>135462</u> (inferior, esquerda) e <u>153624</u> (inferior, direita; neste último, é mostrado também um ângulo característico). Setas de mesma cor indicam ligações equivalentes, e usadas para cálculo de valores médios.	79
Figura 3.4	Esquemática do fluxograma de testes envolvendo as diferentes bases de dados. Os blocos em verde indicam as bases selecionadas nos testes citados anteriormente.	80
Figura 3.5	Estruturas mistas construídas a partir da junção dos modelos estruturais propostos por Xu et al. (2015). As junções, ou interfaces, entre as fases dos modelos estão destacadas e ampliadas pelos círculos vermelhos.	83
Figura 3.6	Sistema de 7 nanofilamentos de carbono (modelos <i>tube</i> (3,0)) dispostos em paralelo com espaçamento de 0,65 nm.	85
Figura 3.7	Sistema de 5 nanofilamentos de carbono (modelos <i>tube</i> (3,0) e <i>polymer</i> I) dispostos em paralelo com espaçamento de 21 nm.	85
Figura 4.1	RMSE dos conjuntos de treino/teste referentes às energias (a) e forças (b).	88
Figura 4.2	RMSE dos conjuntos de treino/teste, oriundos da base gerada com cálculos DFT, referentes às energias (a) e forças (b).	89
Figura 4.3	Comparação das previsões dos potenciais NNP0, NNP100 e NNP50 para os nanofilamentos (a) <i>tube</i> (3,0) e (b) <u>135246</u> com resultados obtidos com o potencial ReaxFF. São apresentadas a energia potencial (superior), comprimento de ligação característico (intermediária) e componente de tensão axial (em <i>z</i>) (inferior) como função da deformação aplicada.	90
Figura 4.4	Comparação das previsões para a energia potencial em função da temperatura, obtidas pelos potenciais NNP0, NNP100 e NNP50 e pelo ReaxFF para os nanofilamentos (a) <i>tube</i> (3,0) e (b) <u>135246</u>	90
Figura 4.5	Comparação das previsões dos potenciais NNP0 e NNP0+extrapolações para os nanofilamentos (a) <i>tube</i> (3,0) e (b) <u>135246</u> com resultados obtidos com o potencial ReaxFF. São apresentadas a energia potencial (superior), comprimento de ligação característico (intermediária) e componente de tensão axial (em <i>z</i>) (inferior) como função da deformação aplicada.	92
Figura 4.6	Comparação das previsões para a energia potencial em função da temperatura, obtidas pelos potenciais NNP0, NNP0+extrapolações e pelo ReaxFF para os nanofilamentos (a) <i>tube</i> (3,0) e (b) <u>135246</u>	92
Figura 4.7	Comparação entre as energias potenciais por CH ₆ calculadas com o NNP, DFT e reportadas no estudo de Xu et al. (2015). As energias são mostradas de forma relativa tomando como referência a estrutura mais estável (<u>143652</u>).	95

Figura 4.8	Comprimento de ligação característico e tensão unidimensional em função da deformação aplicada para o nanofilamento <i>tube</i> (3,0). Foram comparados os resultados obtidos pelo NNP, DFT deste trabalho, DFT do estudo de Silveira e Muniz (2017) e pelos potenciais clássicos AIREBO e ReaxFF-FC.	96
Figura 4.9	Comprimentos de ligação característicos (mais tensionada e segunda mais tensionada) e tensão unidimensional em função da deformação aplicada para o nanofilamento <i>polymer</i> I. Foram comparados os resultados obtidos pelo NNP, DFT deste trabalho, DFT do estudo de Silveira e Muniz (2017) e os potenciais clássicos AIREBO e ReaxFF-FC.	97
Figura 4.10	Comprimento de ligação característico e tensão unidimensional em função da deformação aplicada para o nanofilamento <u>135462</u> . Foram comparados os resultados obtidos pelo NNP, DFT deste trabalho, DFT do estudo de Silveira e Muniz (2017) e os potenciais clássicos AIREBO e ReaxFF-FC.	98
Figura 4.11	Comprimento de ligação característico, tensão unidimensional e ângulo característico em função da deformação aplicada para o nanofilamento <u>153624</u> . Foram comparados os resultados obtidos pelo NNP, DFT deste trabalho, DFT do estudo de Silveira e Muniz (2017) e os potenciais clássicos AIREBO e ReaxFF-FC.. . . .	99
Figura 4.12	Momento da quebra de uma das ligações do modelo <u>136254</u> durante a rampa de aquecimento, causado por extrapolações do NNP, que ocasionou o posterior colapso generalizado da estrutura.	103
Figura 4.13	Comprimento de ligação característica e tensão unidimensional em função da deformação para o nanofilamento <i>tube</i> (3,0), obtidas a 0.1 e 300 K.	103
Figura 4.14	Comprimento de ligação característica e tensão unidimensional em função da deformação para o <i>polytwistano</i> , obtidas a 0.1 e 300 K.	104
Figura 4.15	Curvas de comprimento de ligação C-C característico e de tensão em função da deformação para nanofilamentos de estrutura mista. As duas primeiras curvas (de cima para baixo, três, no caso da Figura a) mostram os comprimentos de ligação calculados para cada subdomínio do nanofilamento misto, comparado com os previamente obtidos para os nanofilamentos puros de mesma estrutura. Já as últimas curvas de cada gráfico mostram a comparação das tensões preditas para o nanofilamento misto em relação às tensões preditas para os nanofilamentos puros. Para as ligações, as curvas contínuas se referem aos modelos puros, enquanto as tracejadas se referem ao modelo misto. Para as tensões, as curvas contínua e tracejada, referem-se aos modelos puros, enquanto a curva pontilhada refere-se ao modelo misto.	105

Figura 4.16	Curvas de comprimento de ligação C-C característico e de tensão em função da deformação para o nanofilamento <i>tube</i> (3,0) com defeitos <i>Stone-Wales</i> . Na curva do comprimento de ligação, a curva sólida corresponde ao nanofilamento sem defeitos, enquanto que as tracejadas e pontilhadas correspondem às regiões individuais separadas pelos defeitos (central e em uma das extremidades) no nanofilamento com defeitos (ver Figura 3.5). No diagrama de tensão X deformação, as curvas sólida e tracejada correspondem aos nanofilamentos com e sem defeitos, respectivamente.	106
Figura 4.17	Curvas de comprimento de ligação C-C característico e de tensão em função da deformação para o nanofilamento misto derivado dos modelos <i>tube</i> (3,0), <i>polytwistane</i> e <u>135246</u> . As curvas sólidas representam o nanofilamento misto, e as demais representam resultados para os nanofilamentos de estrutura única equivalentes aos que compõe a estrutura mista.	107
Figura 4.18	Imagens respresentativas de nanofilamentos de estrutura mista após simulações de relaxação a 100 K. As imagens superiores de cada figura mostram uma vista lateral completa de cada nanofilamento, enquanto que as imagens inferiores mostram uma vista ortogonal ao eixo do comprimento. Estas estruturas correspondem aos modelos mostrados na Figura 3.5.	109
Figura 4.19	Momento do colapso do sistema de 7 nanofilamentos com espaçamento de 0,65 nm.	111
Figura 4.20	Comparação das curvas de tensão X deformação do sistema composto por três supercélulas de <i>tube</i> (3,0) e duas de <i>polymer</i> I, com a combinação linear das curvas dos mesmos modelos individuais, ou seja, a soma das tensões do <i>tube</i> (3,0) multiplicados por 3 com as do <i>polymer</i> I multiplicados por 2.	111
Figura B.1	Curvas de energia potencial em função da energia de corte para as autofunções para duas estruturas representativas.	129
Figura B.2	Curvas de energia potencial em função do número de <i>kpoints</i> para duas estruturas representativas.	130
Figura C.1	RMSE dos conjuntos de treino/teste, oriundos da base com 100% de estruturas deformadas, referentes às energias (a) e forças (b).	131
Figura C.2	RMSE dos conjuntos de treino/teste, oriundos da base com 50% de estruturas deformadas, referentes às energias (a) e forças (b).	132

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Principais bancos de dados de propriedades calculadas via simulações de primeiros princípios. Adaptado de Schleder et al. (2019).	27
Tabela 2.2	<i>Band gap</i> eletrônico dos modelos de nanofilamentos propostos por Xu (XU et al., 2015).	56
Tabela 2.3	Valores dos <i>band gaps</i> para os modelos de nanofilamentos parcialmente saturados e seus correspondentes totalmente saturados. Adaptado de Demingos e Muniz (DEMINGOS; MUNIZ, 2019).	57
Tabela 2.4	Predições do módulo de Young e da tensão de ruptura para quatro modelos de nanofilamentos de carbono. ^a	61
Tabela 4.1	Parâmetros de rede referentes (da esquerda para a direita) aos dados de Xu et al. (2015), aos cálculos DFT do presente trabalho e às predições do NNP. Na última coluna, constam os desvios percentuais do NNP em relação ao DFT deste trabalho.	94
Tabela 4.2	Módulos de Young calculados e erros percentuais associados em relação aos reportados em Xu et al. (2015) e Demingos e Muniz (2019).	100
Tabela 4.3	Módulos de Young calculados e erros percentuais associados aos cálculos DFT realizados no presente estudo (Seção 3.2.4).	101
Tabela 4.4	Módulos de Young preditos pelo NNP para os nanofilamentos de estrutura mista e com defeitos SW. Os valores para os nanofilamentos que formam cada fase (quando puros) são também apresentados, e seguem a ordem expressa nos rótulos da primeira coluna.	107
Tabela A.1	Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o carbono	123
Tabela A.1	Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o carbono	124
Tabela A.1	Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o carbono	125
Tabela A.2	Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o hidrogênio	125
Tabela A.2	Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o hidrogênio	126
Tabela A.2	Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o hidrogênio	127
Tabela B.1	Quantidade de <i>kpoints</i> utilizados para cada estrutura.	130

Tabela D.1 Módulos de Young calculados de duas diferentes formas e erros percentuais associados em relação aos dados dos estudos de Xu et al. (2015) e Demingos e Muniz (2019). Os módulos de Young calculados a partir dos diagramas de tensão/deformação, utilizando regressão linear, encontram-se na coluna Y_{NNP}^{Reglin} . Os mesmos calculados a partir dos diagramas de energia/deformação, encontram-se na coluna $Y_{NNP}^{Energia}$ 133

Capítulo 1

Introdução

Nanofilamentos de carbono consistem em uma nova classe de nanomateriais, constituídos majoritariamente por carbono em hibridização sp^3 e hidrogênio. Estes materiais são mais finos que nanotubos de carbono, uma vez que são formados a partir do arranjo unidimensional de moléculas de benzeno (formando uma estrutura filamentosa), promovido por processos a altas pressões. Estes materiais têm ganho notoriedade devido à suas propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas, que podem ser exploradas em diversas aplicações em potencial (nanocompósitos, nanofibras, sensores, dissipação de energia em nanoescala entre outras) (ZHAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018; ZHAN et al., 2020).

Desde sua descoberta, na última década (FITZGIBBONS et al., 2015), vários trabalhos teórico-computacionais têm sido realizados com o objetivo de entender melhor a estrutura complexa destes materiais e suas propriedades físicas. Logo após sua descoberta, uma série de estruturas de possíveis isômeros de nanofilamentos formados a partir de benzeno foram propostos e avaliados através de cálculos de primeiros princípios (XU et al., 2015), buscando identificar os mais estáveis e prováveis de serem encontrados em amostras reais. Com estas estruturas teóricas, foram realizados diversos estudos avaliando propriedades mecânicas, utilizando potenciais interatômicos clássicos em simulações de dinâmica molecular (MD) (ROMAN et al., 2015; ZHAN et al., 2016; ZHAN et al., 2016b; SILVEIRA; MUNIZ, 2017). No entanto, estes potenciais só alcançaram um desempenho satisfatório para a predição de propriedades mecânicas de nanofilamentos com estruturas mais similares ao diamante (com átomos de carbono também hibridizado em sp^3), mostrando discrepâncias quantitativas e qualitativas para nanofilamentos em geral quando comparados a cálculos de primeiros

princípios (SILVEIRA; MUNIZ, 2017). Os parâmetros dos potenciais clássicos, por não levar em consideração este tipos diferenciados de arranjo molecular no seu ajuste, acabam não prevendo a energia potencial destas estruturas de forma correta.

Afim de obter um potencial interatômico que atinja a mesma precisão, ou próxima, de cálculos de química quântica, mas com custo menor, é proposto neste trabalho um potencial baseado em um algoritmo de rede neural artificial próprio para simulações atomísticas, denominado potencial de rede neural de alta dimensão (HDNNP) (BEHLER; PARRINELLO, 2007). Através desta recente metodologia, o objetivo é construir um potencial interatômico que seja capaz de descrever as interações presentes em diferentes modelos atomísticos de nanofilamentos de carbono, com a finalidade de obter resultados acurados no cálculo das propriedades por meio de simulações de dinâmica molecular.

Primeiramente, partindo dos modelos atomísticos de nanofilamentos propostos por Xu et al. (2015), foi criada uma base de dados através de simulações MD de relaxação em alta temperatura, objetivando a geração de um espaço de configurações atômicas o mais diverso possível. Para realizar estas simulações foi utilizado o potencial reativo ReaxFF (DUIN et al., 2001), afim de obter configurações atômicas fora do equilíbrio energético e também gerar as mesmas de uma forma mais barata computacionalmente. Em seguida, para fins de testes iniciais, foi treinada uma rede a partir de uma base preliminar, gerada com este mesmo potencial reativo no cálculo das energias e forças das configurações. Posteriormente, as energias e forças das mesmas configurações foram recalculadas com métodos de química quântica, mais especificamente, utilizando cálculos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT). Com estes novos dados mais acurados, treinou-se novamente a rede neural, a qual foi testada em simulações MD de equilíbrio e de deformação mecânica usando diversas estruturas de nanofilamentos. As curvas de tensão-deformação e propriedades obtidas nestas simulações foram comparadas com resultados obtidos por DFT. O potencial gerado foi utilizados em testes subsequentes. Visando a descrição dos nanofilamentos de uma forma mais realística, partindo dos estruturas teóricas propostos na literatura, foram construídas estruturas mistas, combinando diferentes possíveis estruturas isoméricas dentro de uma mesma cadeia. Parâmetros estruturais e o comportamento mecânico em simulações de deformação uniaxial também foram avaliados. Por fim, foi ana-

lisado o comportamento dos nanofilamentos em nanofibras através da simulação de feixes compostos por diferentes modelos estruturais teóricos dispostos em paralelo.

A dissertação será dividida em revisão bibliográfica (Capítulo 2), metodologia (Capítulo 3), resultados e discussões (Capítulo 4), e por fim, conclusões e sugestões para futuros estudos (Capítulo 5). Na revisão bibliográfica, primeiramente, serão apresentados, brevemente, os conceitos envolvendo simulações MD e potenciais interatômicos. Em seguida, serão discutidos os principais conceitos e práticas a respeito dos algoritmos de aprendizado de máquina. Posteriormente, serão introduzidos os potenciais interatômicos baseados em algoritmos de aprendizado de máquina, e os principais conceitos associados a essa nova metodologia. Após essa breve introdução, será apresentado o modelo de potencial utilizado neste estudo, desde aspectos teóricos até os aspectos práticos de sua utilização. Finalmente, serão expostos os mais relevantes e atuais estudos, tanto experimentais, quanto teóricos, que investigam detalhes estruturais e as propriedades desta nova classe de nanomateriais. Na parte da metodologia, serão esclarecidos os métodos utilizados para a geração das diferentes bases de dados, assim como a fonte pela qual os dados foram obtidos. Também serão explicados os cálculos envolvidos em cada etapa do treinamento da rede neural. Por fim, serão relatados os testes realizados com cada base de dados, a fim de avaliar o desempenho da rede neural na predição das propriedades dos nanofilamentos em diferentes condições. Já no capítulo de resultados, serão relatados os resultados das simulações propostas no capítulo anterior, além da discussão a respeito dos mesmos. No último capítulo será feita uma breve síntese dos resultados e da viabilidade da utilização dos algoritmos de aprendizado de máquina na predição, tanto da morfologia, quanto das propriedades de nanofilamentos de carbono.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Simulações de Dinâmica Molecular

Simulação de dinâmica molecular (MD) clássica é uma técnica computacional usada para estudar o comportamento dinâmico de gases e fases condensadas (líquido, sólido) em escala atômica/molecular, tratando-as como sistemas clássicos de muitos corpos, ou seja, sistemas de partículas interagentes regidas pelas leis da física clássica, sendo negligenciados os efeitos de natureza quântica. Nestas simulações, através do cálculo das energias e forças presentes e integração das equações do movimento, obtém-se as trajetórias e velocidades dos átomos do sistema. Partindo destas, é possível determinar, através de relações da mecânica estatística, propriedades macroscópicas, tais como, temperatura, pressão, entre outras. Estas simulações podem ser tratadas como "experimentos computacionais" (*in silico*), uma vez que permitem medir propriedades de interesse do sistema ao longo de um intervalo de tempo pré-definido (FRENKEL; SMIT, 2002).

Atualmente, essa técnica vem sendo empregada para os mais variados fins no meio acadêmico e na indústria. As simulações de MD podem ser aplicadas no estudo de diversas áreas como: equilíbrio de fases; propriedades de sistemas líquidos como água pura, soluções aquosas e líquidos iônicos; propriedades mecânicas e térmicas de sólidos cristalinos e nanoestruturas; análise estrutural de biomoléculas, como proteínas; escoamento de fluidos e reologia de fluidos não newtonianos; estudo de propriedades de transporte como difusão e condutividade térmica; além de muitas outras áreas (RAPAPORT; RAPAPORT, 2004).

As interações atuantes entre os átomos do sistema, estejam eles ligados ou não, são descritas, empiricamente, usando potenciais interatômicos, que são funções pelas quais é possível calcular as energias potenciais através das posições relativas dos átomos. A partir da energia potencial (U), é possível calcular, por sua vez, as forças atuantes em cada átomo, as quais são definidas pelo gradiente da energia potencial:

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{\nabla}U(r_{ij}) = -\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (2.1)$$

onde F_{ij} é a força exercida pelo átomo i no átomo j , r_{ij} é a distancia entre os átomos i e j e $\vec{\nabla}U$ é o gradiente de energia potencial.

Após esta etapa, é possível calcular as acelerações atuantes nos átomos do sistema, utilizando a equação de movimento (segunda lei de Newton):

$$\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{N_m} \vec{F}_{ij} = m_i \vec{a}_i \quad (2.2)$$

onde N_m é o número total de átomos, m_i é a massa do átomo i e \vec{a}_i é a aceleração do átomo i . Nota-se que segundo a terceira lei de Newton, $\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}$, portanto a força relativa a cada par de átomos necessita ser avaliada apenas uma vez (RAPAPORT; RAPAPORT, 2004).

Com as acelerações calculadas, é possível obter as velocidades e posições atômicas para os passos de tempo seguintes, através de algoritmos de integração numérica. Um dos mais simples e eficientes algoritmos utilizados para esse fim é o algoritmo de Verlet (FRENKEL; SMIT, 2002):

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t + \Delta t) &= 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \\ \vec{v}_i(t) &= \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde r_i é a posição do átomo i , Δt é a variação de tempo, \vec{a}_i é a aceleração do átomo i , \mathcal{O} é a ordem de grandeza do erro e \vec{v}_i é a velocidade do átomo i . Como pode-se observar,

as equações 2.3 apresentam uma estimativa de erro que está na ordem de magnitude de Δt^4 e Δt^2 , respectivamente. Este algoritmo apresenta uma ótima relação custo/acurácia, uma vez que respeita a conservação de energia mais eficientemente que métodos mais complexos, além de exigir menos memória (RAPAPORT; RAPAPORT, 2004).

Desta forma, o algoritmo de uma simulação de MD consiste resumidamente nas seguintes etapas:

- Construir um modelo atomístico, ou seja, fornecer as posições iniciais dos átomos que compõe o sistema a ser estudado, assim como as dimensões da caixa de simulação (região do espaço onde a simulação ocorre), e selecionar o potencial interatômico/campo de força apropriado a ser utilizado;
- A partir das posições iniciais fornecidas no passo anterior e utilizando potenciais interatômicos/campos de força para o cálculo das forças atuantes em todos os átomos do sistema, integrar as equações do movimento de Newton para obter as posições e velocidades dos átomos em um novo passo de tempo, sendo esta etapa repetida ao longo da simulação até que se atinja um tempo total desejado;
- A cada passo de integração, calcular as propriedades de interesse, utilizando relações da mecânica estatística. Médias temporais destas propriedades são relacionadas à propriedades macroscópicas do sistema.

Com a capacidade computacional atual, o número máximo de átomos usados em simulações de MD está na ordem de 10^6 . Porém, em sistemas macroscópicos, este número está na ordem de 10^{23} átomos. Portanto, para tornar possível a reprodução de sistemas de maior tamanho, geralmente são utilizadas condições de contorno periódicas em uma caixa de simulação finita. Os átomos que, ao longo da simulação, porventura saiam por uma das faces desta caixa, aparecem na face oposta, criando o efeito de periodicidade. Através deste artifício e de dimensões adequadas, é possível obter predições confiáveis para propriedades de sistemas macroscópicos (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

2.1.1 Potenciais Interatômicos

A energia potencial do sistema requerida pelo método MD, conforme mostrado anteriormente, é obtida a partir de *potenciais interatômicos*, ou *campos de força*, que são funções matemáticas que calculam a energia potencial de um sistema em função da distância relativa de cada átomo em relação aos outros. A energia potencial total de um sistema é composta das contribuições ligadas/intramoleculares (ligações químicas) e não-ligadas/intermoleculares. Estas últimas incluem as interações de Van der Waals e as interações eletrostáticas. Estes potenciais podem ser classificados em dois grandes grupos: os potenciais de pares e os potenciais de muitos corpos.

2.1.1.1 Potenciais de Pares

Nos potenciais de pares, as energias potenciais são calculadas entre pares de átomos (como o nome sugere), logo as mesmas só dependem da distância entre os átomos que compõe o respectivo par. Dessa forma, a energia potencial referente ao i -ésimo átomo do sistema pode ser expressa da seguinte forma:

$$U_i = \sum_{j=1}^N U(r_{ij}) \quad (2.4)$$

onde N é o número de átomos no sistema, r_{ij} é a distância entre os átomos i e j e U é a energia potencial. Somando as energias de todos os pares ij e descartando as energias dos pares equivalentes ji (para não contabilizar uma mesma energia duas vezes), obtemos a energia total do sistema:

$$U_{total} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N U(r_{ij}) \quad (2.5)$$

Um dos potenciais mais simples e mais conhecido para o cálculo das interações de Van der Waals é o potencial de Lennard-Jones (LJ) (JONES, 1924):

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & r_{ij} < R_c \\ 0 & r_{ij} \geq R_c \end{cases} \quad (2.6)$$

onde o parâmetro ε está relacionado com a força das interações e o parâmetro σ com a distância de equilíbrio (onde a energia de interação é mínima). Em pequenas distâncias, a interação interatômica é repulsiva enquanto que para distâncias maiores é atrativa, porém até uma dada distância R_c , a partir da qual a interação é considerada nula por questões de eficiência computacional.

Já para o cálculo das interações eletrostáticas, o mais utilizado é o potencial de Coulomb:

$$U(r_{ij}) = \frac{Cq_iq_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (2.7)$$

onde C é a constante de conversão de energia, ϵ é a constante dielétrica e q_i e q_j são as cargas dos átomos i e j , respectivamente (RAPAPORT; RAPAPORT, 2004).

2.1.1.2 Potenciais de Muitos Corpos

Os potenciais de pares, apesar de serem úteis para moléculas mais simples e terem baixo custo computacional, são insuficientes para descrever sistemas mais complexos, como moléculas orgânicas, biomoléculas, entre outros. Isso ocorre porque estes potenciais assumem que todas as interações entre dois átomos genéricos são idênticas, além de desconsiderar outros tipos de interação que ocorrem em sistemas de muitos corpos. Potenciais de muitos corpos, por sua vez, consideram todos os tipos de interação de um certo átomo com os outros na sua vizinhança. Além do estiramento de ligação e das interações de Van der Waals (entre 2 átomos), os potenciais de muitos corpos também descrevem interações angulares (3 átomos) e torções (4 átomos, diedros). Esses quatro tipos de interação podem ser visualizados na figura 2.1.

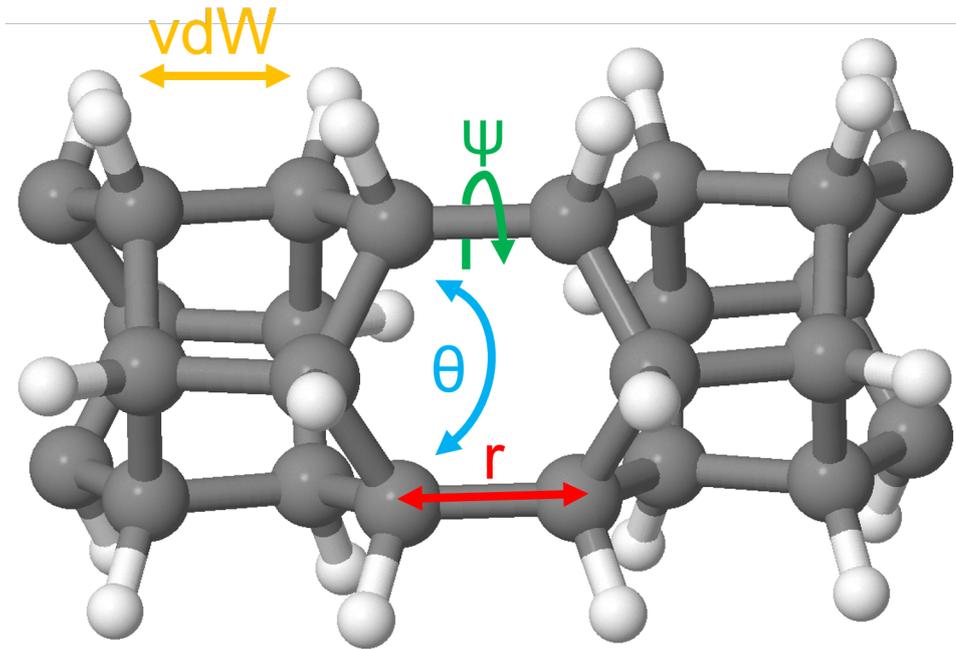


FIGURA 2.1. Representação de tipos de interações interatômicas existentes em sistemas de muitos corpos. Os átomos em cinza e branco são, respectivamente, carbono e hidrogênio.

A forma funcional dos potenciais de muitos corpos, ou campos de força, é geralmente constituída pela soma das contribuições dos diferentes tipos de interação mencionados anteriormente, como, por exemplo, na equação abaixo:

$$\begin{aligned}
 V(r^N) = & \sum_{bonds} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \\
 & \sum_{angles} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \\
 & \sum_{torsions} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) + \\
 & \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

onde k_i é constante de força, l_i / θ_i são, respectivamente, o comprimento e ângulo de ligação, $l_{i,0} / \theta_{i,0}$ são, respectivamente, o comprimento e ângulo de ligação de referência, V_n é a "altura de barreira", ω é o ângulo de diedro, n é a multiplicidade e γ é o fator

de fase. Na equação 2.8 (LEACH; LEACH, 2001), as deformações de comprimento e ângulo de ligação (primeiro e segundo termos, respectivamente) são modeladas como osciladores harmônicos. O terceiro termo refere-se as torções, enquanto que o último termo modela, respectivamente, as interações de van der Waals e eletrostáticas.

No entanto, estes potenciais de muitos corpos tradicionais não são capazes descrever a quebra e formação de ligações químicas. Alguns modelos foram desenvolvidos para predizerem tais fenômenos, os chamados potenciais reativos. Estes utilizam o conceito de ordem de ligação (TERSOFF, 1986), um parâmetro que depende da posição relativa de um determinado átomo com relação aos seus vizinhos, para determinar automaticamente a natureza e intensidade das ligações presentes em um dado sistema. Entre os principais potenciais reativos mais utilizados atualmente para descrição de sistemas baseados em carbono, destacam-se o AIREBO (STUART et al., 2000) (BRENNER et al., 2002) e o ReaxFF (DUIN et al., 2001).

O AIREBO (*Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order potential*) é um campo de força amplamente utilizado na descrição de estruturas que contém carbono e hidrogênio, tais como hidrocarbonetos, alótropos do carbono (grafite, diamante) e nanoestruturas de carbono (grafeno, fulerenos, entre outras). Seus parâmetros foram ajustados de forma empírica, através de dados experimentais (propriedades do grafite e hidrocarbonetos como metano e etano na forma líquida, para determinar os parâmetros de LJ; e propriedades de diedro do etano, propano e butano para determinar os parâmetros da energia de torção). Os demais parâmetros em comum com o predecessor REBO (BRENNER, 1990) foram mantidos inalterados. Uma descrição da sua forma funcional e parâmetros associados é apresentada nos trabalhos originais (STUART et al., 2000; BRENNER, 1990).

O ReaxFF é um dos campos de força mais versáteis da atualidade, possuindo parametrizações para diversos elementos químicos (SENFLE et al., 2016). Este campo de força divide o cálculo da energia potencial em diversas contribuições individuais, cada uma delas utilizando diferentes tipos de ordens de ligação:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (2.9)$$

onde E_{system} é a energia potencial total do sistema, E_{bond} é a energia da ligação química, E_{over} é a energia de supercoordenação, E_{under} é a energia de subcoordenação, E_{val} é a energia do ângulo formado por três átomos, E_{pen} é a energia de penalidade, E_{tors} é energia de torção dos diedros, E_{conj} é energia de conjugação, $E_{vdWaals}$ é energia das interações de van der Waals e $E_{Coulomb}$ é energia das interações de Coulomb. Uma descrição completa da forma funcional de cada um desses termos é dada no trabalho original (DUIN et al., 2001). Um dos grandes diferenciais do ReaxFF é a utilização de cálculos de química quântica no ajuste dos seus parâmetros, particularmente para prever energias de ativação das reações de interesse.

2.2 Aprendizado de Máquina

Aprendizado de máquina é uma área da inteligência artificial que estuda e desenvolve algoritmos computacionais que sejam capazes de detectar padrões em grandes conjuntos de dados, adquirindo um certo "conhecimento" a partir dos dados disponibilizados. O aprendizado adquirido a partir destes dados é então utilizado para prever dados futuros ou realizar tomadas de decisão.

Um algoritmo de aprendizado de máquina consiste em um modelo matemático, cujos parâmetros são ajustados de forma a representar o comportamento dos dados fornecidos. Este ajuste de parâmetros simboliza o processo de "aprendizagem" do modelo. Além de parâmetros, os modelos de aprendizado de máquina também possuem os chamados hiper-parâmetros, os quais influenciam o modo de funcionamento do algoritmo. Os hiper-parâmetros não são ajustáveis pelo processo de aprendizado, e sim manualmente pelo usuário antes da execução do algoritmo (BURKOV, 2019).

2.2.1 Tipos de Aprendizado de Máquina

O aprendizado de máquina pode ser dividido em três principais categorias: aprendizado supervisionado, aprendizado não-supervisionado e aprendizado por reforço (MUELLER; MASSARON, 2021). No aprendizado supervisionado, geralmente, é fornecida ao algoritmo uma base de dados constituída por uma série de variáveis denominadas atributos e uma denominada variável resposta. O objetivo do algoritmo é, com base nas variáveis atributo, prever o valor da variável resposta. No aprendizado não-supervisionado, não há variável resposta, sendo então o objetivo do algoritmo, detectar padrões nos dados fornecidos de forma a extrair relações entre variáveis, o que possibilita uma análise mais aprofundada acerca dos dados adquiridos. Sendo o menos utilizado, o aprendizado por reforço consiste em uma forma de aprendizado guiado por sinais de recompensa e penalidade fornecidos ao algoritmo, com base na variável resposta predita. A Figura 2.2 faz um resumo dos diferentes tipos de aprendizado e os principais algoritmos utilizados por cada tipo.

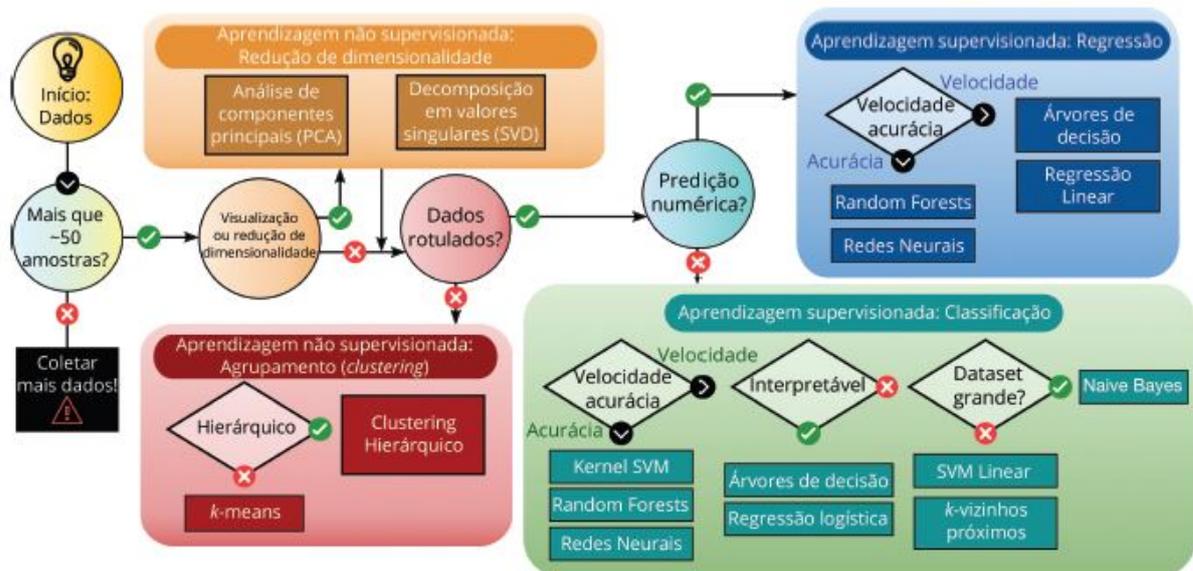


FIGURA 2.2. Aplicações dos diferentes tipos de aprendizado de máquina e principais algoritmos de cada tipo (SCHLEDER; FAZZIO, 2021).

No aprendizado supervisionado, existem dois principais tipos de problemas a serem solucionados: problemas de classificação e problemas de regressão. Para definir qual é o tipo de um dado problema, é preciso reconhecer o tipo da variável resposta

em questão. Quando esta possui um conjunto finito de valores possíveis, ou seja, categóricos, como o tipo sanguíneo ou a cor dos olhos de uma pessoa, trata-se de um problema de classificação. Já quando a variável resposta for um número real, como a altura de uma pessoa ou o valor de uma ação, trata-se de um problema de regressão.

As principais aplicações do aprendizado não-supervisionado estão nos algoritmos de agrupamento (ou *clusterização*) e de redução de dimensionalidade. Os algoritmos de agrupamento buscam, através da análise de similaridades entre os dados (de acordo com certos critérios), separá-los em um certo número de grupos. Os algoritmos de redução de dimensionalidade, por sua vez, são utilizados para tratar bases de dados com muitas variáveis atributo (alta dimensionalidade). Com essa técnica é possível detectar variáveis que possuem um certo grau de correlação ou que possuem um baixo grau de variabilidade, não contribuindo para a análise descritiva dos dados (MURPHY, 2012). Através dessa detecção é possível representar o comportamento dos dados com um conjunto menor de novas variáveis, sendo estas criadas em função das originais.

2.2.2 Tratamento da Base de Dados

Uma etapa anterior a submissão dos dados aos algoritmos de aprendizado de máquina, é a divisão da base de dados em três subconjuntos: conjuntos de treino, validação e teste. A grande maioria dos dados é destinada para treino, sendo o restante dividido igualmente entre validação e teste (BURKOV, 2019). O conjunto de treino é utilizado na etapa de "aprendizagem" propriamente dita, ou seja, na otimização dos parâmetros do modelo para que o mesmo seja capaz de prever a variável resposta com menor erro, referente aos dados fornecidos. Concluída a etapa de treino, é necessário checar a performance do modelo na predição de dados inéditos. O conjunto de validação, uma parte dos dados inéditos, é utilizado não só para este fim, como também na otimização dos hiper-parâmetros do modelo. Uma vez otimizados os parâmetros e hiper-parâmetros, a performance final do modelo é aferida, utilizando os dados do conjunto de teste.

2.2.3 Avaliação dos Modelos

Para avaliar a acurácia das predições de um dado modelo é necessário comparar as mesmas com os dados reais presentes no conjunto de teste. Tendo isso em vista, existem várias métricas que são calculadas em função dessa diferença (real - predição) e objetivam medir essa acurácia. As principais métricas utilizadas na predição de variáveis contínuas são o erro quadrático médio (MSE), a raiz do erro quadrático médio (RMSE) e o erro absoluto médio (MAE).

A definição do MSE é dada pela equação 2.10:

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (t_i - M(\mathbf{d}_i))^2}{n} \quad (2.10)$$

onde t_i é o valor da variável resposta no conjunto de teste, $M(\mathbf{d}_i)$ é a predição dessa mesma variável com base no conjunto de \mathbf{d}_i variáveis atributo e n é a quantidade de dados presentes na base de teste. Esta métrica captura a diferença quadrática média entre valores reais e preditos, porém, o valor em si não tem significado (unidade resultante está ao quadrado), tornando difícil avaliar a magnitude do erro.

Uma solução simples e intuitiva é calcular a raiz quadrada do MSE, definindo desse forma o RMSE, como pode-se observar na equação 2.11.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - M(\mathbf{d}_i))^2}{n}} \quad (2.11)$$

Uma vez que a unidade do erro é a mesma da variável resposta, é possível analisar a sua magnitude. Contudo, devido a inclusão da raiz na expressão, essa métrica tende a superestimar os erros calculados (KELLEHER et al., 2020).

Uma alternativa às últimas duas métricas apresentadas é, ao invés de calcular a

diferença quadrática, utilizar a diferença absoluta para estimar o erro. Dessa forma, a determinação do MAE é mostrada na equação 2.12.

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |t_i - M(\mathbf{d}_i)|}{n} \quad (2.12)$$

No entanto, essa diferença entre MAE e RMSE não é tão significativa, sendo inclusive o RMSE a métrica mais indicada, pois é uma boa prática estimar a performance de modelos de uma forma mais pessimista (KELLEHER et al., 2020).

2.2.4 *Overfitting* e *Underfitting*

Um problema que pode ocorrer no processo de ajuste dos parâmetros de um modelo de aprendizado de máquina supervisionado é o *Overfitting* ou o *Underfitting*. Estes problemas estão associados ao nível de acurácia que o modelo obtém em relação ao conjunto de treino. A figura 2.3 ilustra a capacidade de predição de um dado modelo quando este se encontra em *Underfitting* ou *Overfitting*.

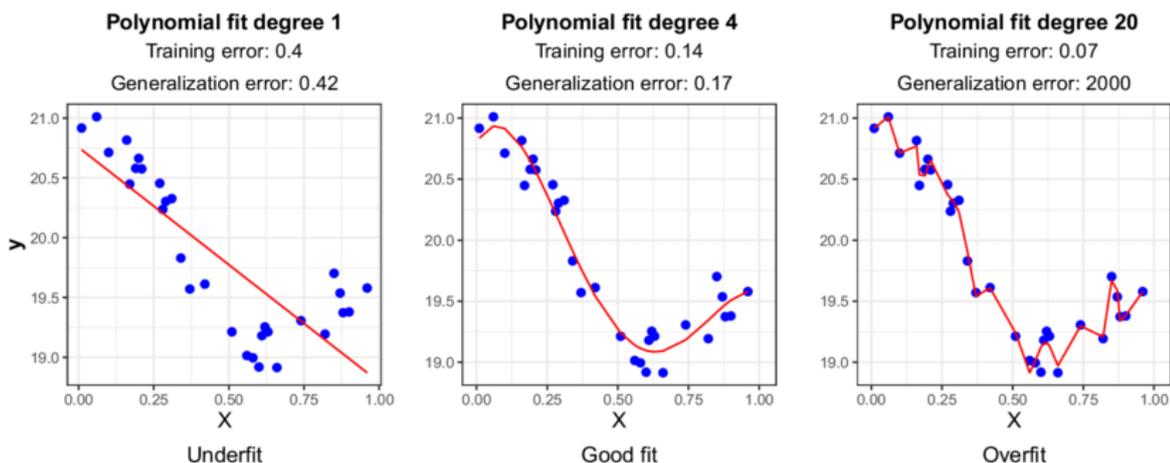


FIGURA 2.3. Casos de *Underfitting* (à esquerda) e *Overfitting* (à direita) em comparação com um ajuste adequado (ao meio) de um modelo aos dados (BADILLO et al., 2020).

O *Underfitting* ocorre quando o modelo não consegue prever de forma satisfatoriamente acurada a variável resposta. As principais causas deste problema são:

um modelo muito simplista (como no gráfico da esquerda na figura 2.3) ou variáveis atributo que não possuem correlação com a variável resposta (BURKOV, 2019). Como solução destes problemas, recomenda-se ou a utilização de modelos mais complexos, ou a criação de variáveis que possuam um maior grau de correlação com a variável resposta.

Já o *Overfitting*, trata-se de um ajuste excessivo do modelo (como pode-se observar no gráfico da direita na figura 2.3) aos dados de treino. Ao contrário do *Underfitting*, o modelo possui, neste caso, um nível de complexidade acima do adequado, fazendo com que o mesmo atinja uma alta acurácia somente para os dados de treino, porém, prejudicando o poder de predição para dados inéditos. O *Overfitting* também pode ocorrer quando o problema possui muitas variáveis atributo e uma base com poucos dados. Modelos mais simples, embora atinjam acurácias menores para dados de treino, podem obter melhores resultados quando submetidos a dados de validação e teste. A utilização de técnicas de redução de dimensionalidade (mencionadas na seção 2.2.1) e a incorporação de mais dados a base inicial também podem ajudar na prevenção do *Overfitting* (BURKOV, 2019).

2.2.5 Redes Neurais

Redes neurais são algoritmos de aprendizado de máquina que consistem em unidades individuais de cálculo, denominadas neurônios, que são interconectadas e organizadas em camadas, formando dessa forma uma estrutura em rede (SCHÜTT et al., 2020). A estrutura de uma rede neural convencional é ilustrada na figura 2.4. Uma rede neural convencional (neurônios totalmente conectados) é composta de três principais partes: a camada de entrada, as camadas ocultas e a camada de saída. A camada de entrada (1, 2) é composta dos neurônios que receberão as variáveis atributo, logo seu tamanho (quantidade de neurônios) depende da quantidade de variáveis atributo presentes na base de dados. As camadas ocultas (3, 4, 5 e 6, 7) são as camadas que ficam entre a camada de entrada e saída e são responsáveis por gerar complexidade a rede. Quanto maior o número de camadas ocultas, mais complexos serão os padrões que a rede será capaz de detectar, porém, a quantidade de parâmetros também será maior, o que demanda mais custo computacional. A camada de saída (8), como o próprio nome

sugere, é de onde a rede retorna o valor da variável resposta, sendo o tamanho desta camada dependente da dimensão da variável resposta.

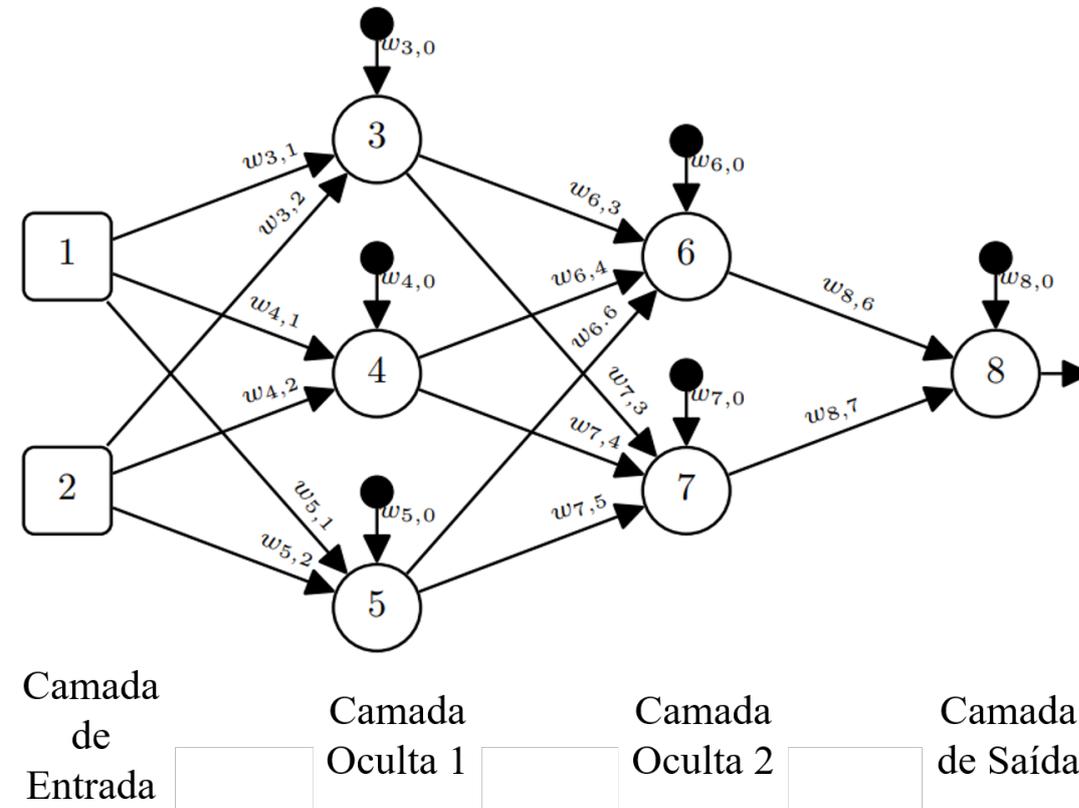


FIGURA 2.4. Funcionamento de uma rede neural com duas camadas ocultas, além das camadas de entrada e saída. Adaptado de Kelleher e colaboradores (KELLEHER et al., 2020).

As conexões entre os neurônios de camadas diferentes representam o fluxo da informação ao longo da rede, onde as saídas dos neurônios de uma camada são direcionadas como entradas dos neurônios da camada subsequente, mediadas pelos pesos associados a cada conexão. Este processo ocorre então a partir dos neurônios da camada de entrada, e é repetido até a camada de saída, onde é calculada, efetivamente, a variável resposta.

Primeiramente, para entender o funcionamento de uma rede neural, é preciso compreender o fluxo de entrada e saída de dados que ocorre em um neurônio. Este fluxo é representado na figura 2.5. Onde d_1, d_2, \dots, d_m são os valores de saída dos m neurônios da camada anterior, assim como w_1, w_2, \dots, w_m são os valores dos pesos utili-

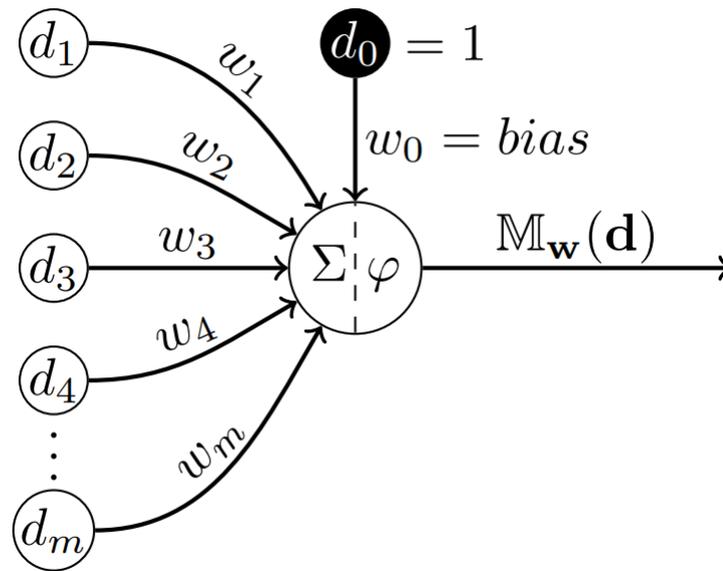


FIGURA 2.5. Fluxo de dados de entrada e saída de um neurônio (KELLEHER et al., 2020).

zados no cálculo do valor de saída do neurônio em questão. O termo d_0 é um neurônio auxiliar cujo valor é constante e igual a 1, ao passo que o termo w_0 , denominado *bias*, é o peso associado a este neurônio. Estes elementos são adicionados com a finalidade de auxiliar e acelerar o processo de ajuste da rede neural aos dados. Uma vez que o neurônio recebe estes dados, o cálculo do valor de saída é realizado em duas etapas. A primeira consiste da soma dos dados de entrada, ponderada pelos respectivos pesos, seguida da adição do *bias*, conforme a equação 2.13.

$$z = (w_1 d_1 + w_2 d_2 + w_3 d_3 + \cdots + w_m d_m) + w_0 d_0 \quad (2.13)$$

Observando a disposição dos termos da equação, percebe-se que esta é uma equação linear, onde o vetor de variáveis atributo (\mathbf{d}) é a variável independente, o vetor de pesos (\mathbf{w}) é o coeficiente angular e o *bias* ($w_0 d_0$), por sua vez, o termo independente. O resultado dessa soma então é dado como entrada para uma função chamada função de ativação, ou função de transferência, que retorna, por fim, o valor de saída do neurônio em questão:

$$M_w(d) = \varphi(z) = a(z) \quad (2.14)$$

O objetivo do uso da função de ativação (equação 2.14) é poder conferir um caráter linear ou não linear a rede neural, para que a mesma seja capaz de "aprender" os padrões complexos presentes nos dados.

Existem diversos tipos de função de ativação que podem ser utilizadas em redes neurais. Dentre as mais utilizadas estão a sigmoide, tangente hiperbólica (\tanh), unidade linear retificada (ReLU) e *softplus*. A função sigmoide, também conhecida como função logística, é uma das funções de ativação mais utilizadas:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (2.15)$$

Como mostrado na figura 2.6, ela é definida no intervalo $[0,1]$ e intercepta o eixo y em 0.5, além de ser diferenciável em todo o seu domínio e monotônica. A tangente

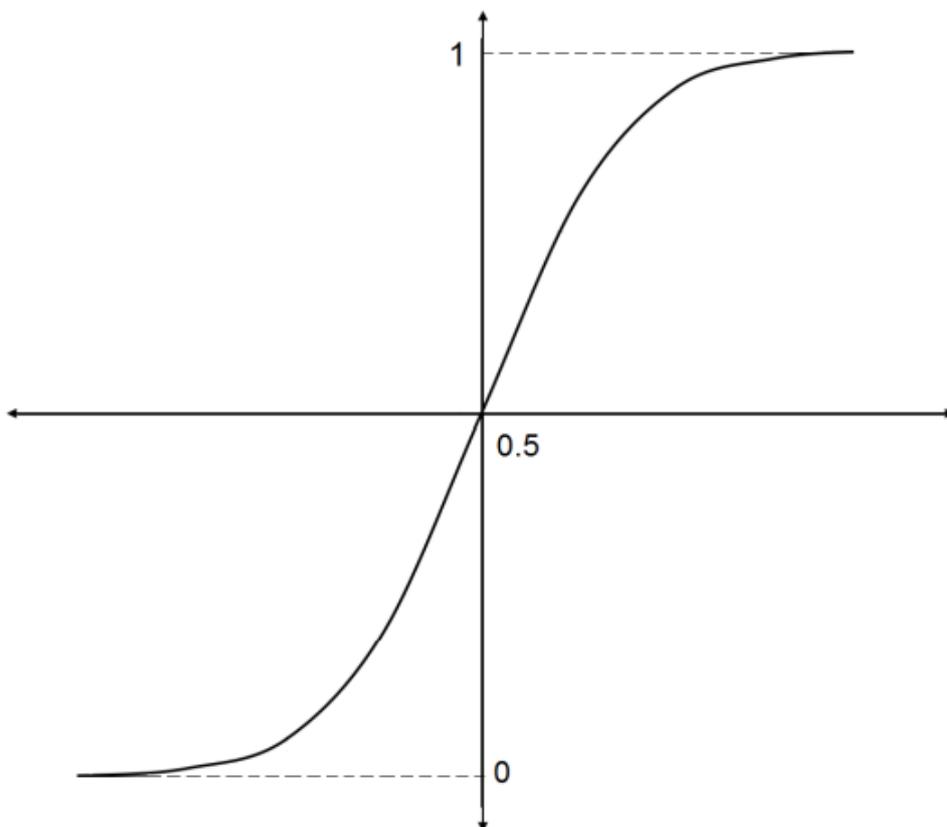


FIGURA 2.6. Função logística (RAVICHANDIRAN, 2019)

hiperbólica, por sua vez, é restrita ao intervalo $[-1, 1]$ e centrada no 0. Assim como a função logística, é diferenciável em todo seu domínio e monotônica. A função ReLU,

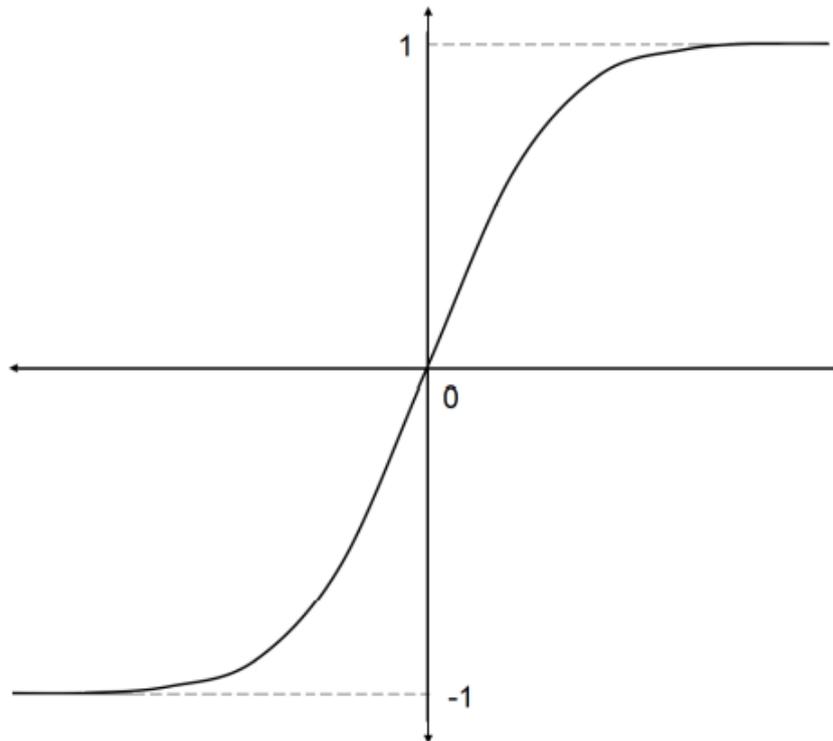


FIGURA 2.7. Função tangente hiperbólica (RAVICHANDIRAN, 2019)

por sua vez, é uma função contínua que assume 0 para valores negativos de x e x para valores positivos do mesmo.

$$f(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ x & x \geq 0 \end{cases} \quad (2.16)$$

No entanto, apesar de contínua, não é diferenciável em todo domínio. Um problema desta função é que se um neurônio assume um valor negativo proveniente da sua soma ponderada, a ReLU retornará 0, o que impossibilita que o dado neurônio transmita a informação para as camadas subsequentes (RAVICHANDIRAN, 2019). A função *softplus* se assemelha à ReLU, exceto pelo seu comportamento mais suave próximo à origem segundo a figura 2.9.

Uma vez escolhida a arquitetura da rede (número de camadas ocultas e número

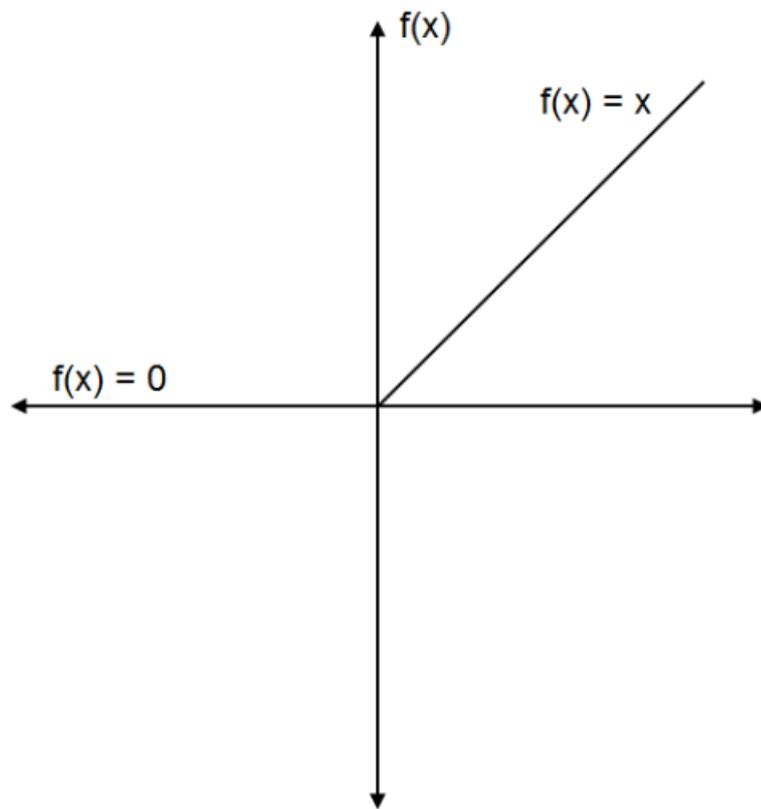
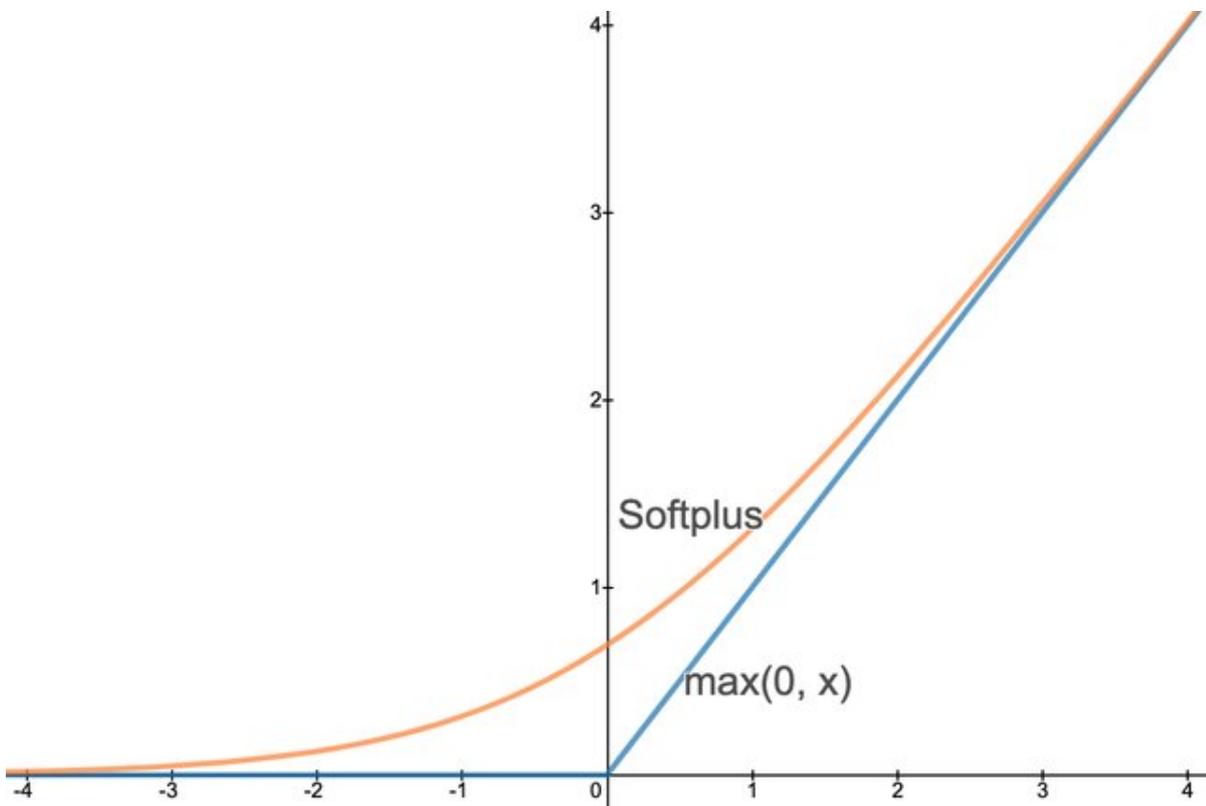


FIGURA 2.8. Função ReLU (RAVICHANDIRAN, 2019)

FIGURA 2.9. Função *softplus* (LAWEN et al., 2019)

de neurônios por camada oculta) e as funções de ativação, é necessário otimizar os pesos e bias para que, através destes, a rede seja capaz de prever a variável resposta. O ponto de partida do algoritmo de otimização dos parâmetros de uma rede neural é a inicialização randômica de seus pesos e *bias*. Após a inicialização, as variáveis de entrada são ingestadas na primeira camada da rede neural segundo o processo já descrito anteriormente pelas equações 2.13 e 2.14 e ilustrado pelas figuras 2.4 e 2.5. Todavia, devido a randomização dos parâmetros, provavelmente a variável resposta predita pela rede não corresponderá ao valor da mesma presente na base de dados. Para quantificar essa discrepância, utilizam-se métricas, as quais já foram citadas na seção 2.2.3. É a partir dessas métricas, que os pesos e *bias*, através de algoritmos de otimização como, por exemplo, o gradiente descendente e o algoritmo de *backpropagation*, podem ser atualizados. Este último consiste em determinar a contribuição (δ) de cada neurônio no erro medido. Este algoritmo, como o nome sugere, promove a propagação da informação no sentido oposto do original, ou seja, começa na camada de saída, já que é onde origina-se a medida do erro, e termina na camada de entrada. Este processo de atualização dos parâmetros ocorre até que se atinja um limiar tolerado de erro, ou até que se atinja um número máximo de épocas. Uma época é concluída após a rede ter acesso a todos dados do conjunto de treino, logo, um número x de épocas determina que a rede poderá acessar todos os dados disponíveis no máximo x vezes.

O número de épocas é fundamental para evitar que a rede neural entre tanto em *underfitting* quanto *overfitting*, uma vez que, ao longo das épocas, os parâmetros da rede vão ficando cada vez mais "especializados" em prever os dados do conjunto de treino. Contudo, também é de suma importância que a rede tenha a capacidade de prever dados inéditos. Para isso, além de monitorar o erro referente aos dados de treino a cada época, o mesmo também é feito aplicando dados do conjunto de teste, com a diferença de que estes últimos não são utilizados no processo de atualização dos pesos e *bias*. Analisando a figura 2.10, é possível observar que, nas épocas iniciais, ambos os erros de treino e teste diminuem ao longo do processo. Todavia, a partir de uma dada época, o erro referente aos dados de teste volta a subir, enquanto que o mesmo referente aos dados de treino segue diminuindo. A época indicada pela seta, logo, seria o momento ótimo para interromper o processo de atualização dos parâmetros, já que o erro mínimo possível para os dados de teste foi atingido.

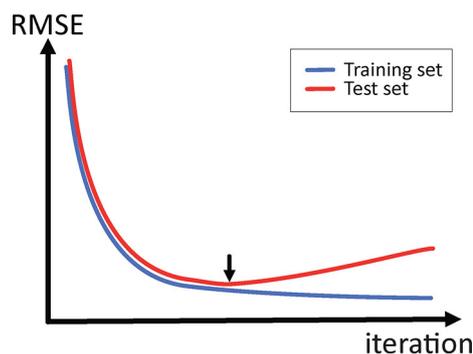


FIGURA 2.10. Comportamento do erro da rede neural frente aos dados de treino (azul) e teste (vermelho) ao longo das épocas (BEHLER, 2021). A seta preta indica a iteração em que a curva dos erros de treino se descola da curva referente aos erros de teste. Isso significa que, a partir das iterações seguintes, o modelo encontra-se em *overfitting*.

2.3 Potenciais Interatômicos Baseados em Aprendizado de Máquina

Um dos principais desafios existentes, atualmente, na área da simulação atômica é a conciliação entre exatidão e custo computacional. Métodos de primeiros princípios são conhecidos pelo seu rigor matemático e transferibilidade (aplicáveis a qualquer tipo de sistema) superiores em relação aos potenciais clássicos (mencionados na seção 2.1.1). Contudo, também são mais custosos computacionalmente, o que limita a sua utilização à sistemas com apenas algumas centenas de átomos e por escalas de tempo menores, se comparados a potenciais clássicos. Com estes últimos, devido à maior simplicidade conferida pelas aproximações físicas assumidas, é possível simular sistemas com milhares de átomos e por escalas de tempo de até micro segundos. Os potenciais interatômicos baseados em algoritmos de aprendizado de máquina buscam combinar os benefícios de ambas as metodologias, conforme ilustrado na figura 2.11.

Diferentemente dos potenciais convencionais, os quais utilizam princípios físicos para modelar a superfície de energia potencial (PES) de um dado sistema, os potenciais interatômicos baseados em aprendizado de máquina utilizam a capacidade de detecção e generalização de padrões destes algoritmos para prever a PES sem a necessidade da utilização destes princípios. A predição da energia potencial de uma determinada configuração atômica é feita a partir da decomposição desta em contribuições individuais:

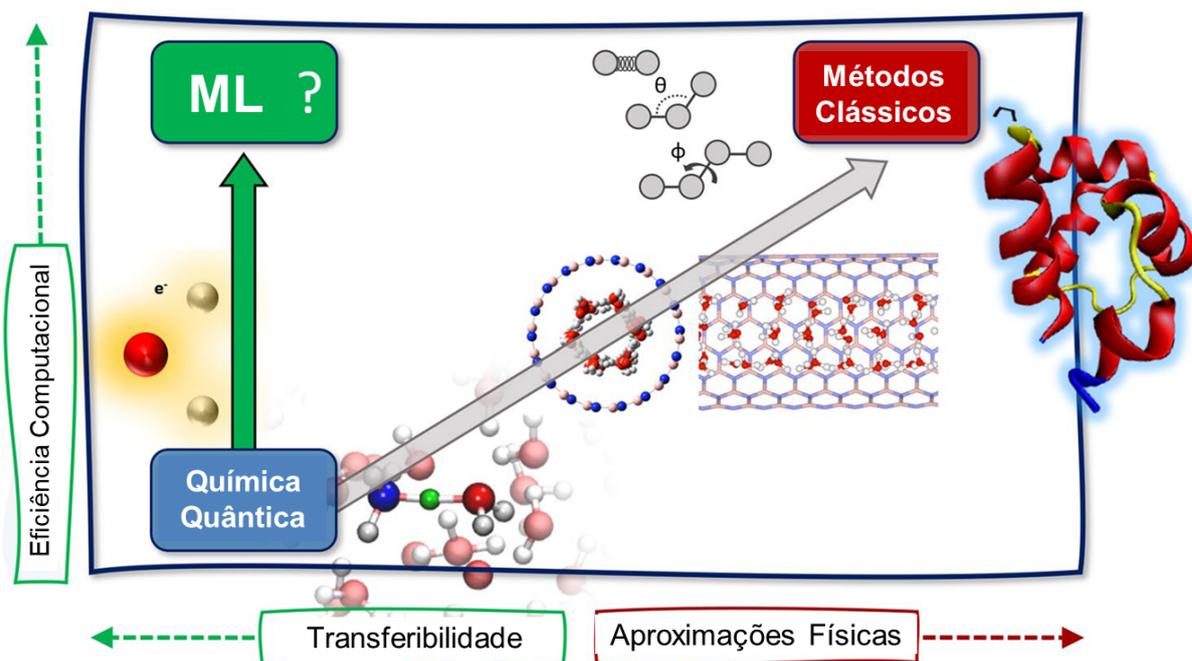


FIGURA 2.11. Esquema descrevendo o objetivo dos potenciais baseados em algoritmos de aprendizado de máquina. A otimização dos parâmetros desses algoritmos visa combinar a alta transferibilidade e acurácia dos métodos baseados em química quântica com a alta eficiência computacional dos potenciais clássicos. Adaptado de Morawietz e Artrith (2021).

$$E = \sum_i^N E_i \quad (2.17)$$

onde E_i é a energia potencial referente ao átomo i e N é o número total de átomos do sistema. Essa contribuição individual de cada átomo é dependente do seu respectivo ambiente atômico local, o qual consiste em uma região espacial esférica de raio arbitrário que compreende o átomo em questão e seus vizinhos. A figura 2.12 ilustra este conceito. Cada ambiente atômico, por sua vez, é representado, matematicamente, por um conjunto de variáveis, denominadas descritores, cuja função é caracterizar o ambiente em questão de forma que o modelo de aprendizado de máquina seja capaz de identificá-lo e diferenciá-lo dos demais ambientes. O conceito de descritores será mais profundamente abordado posteriormente. Após determinada a energia potencial, como variável resposta, a força atuante no átomo central do ambiente atômico em questão é calculada analiticamente segundo a equação 2.1. Contudo, também existem potenciais capazes de prever diretamente a força atuante no átomo central (CHMI-

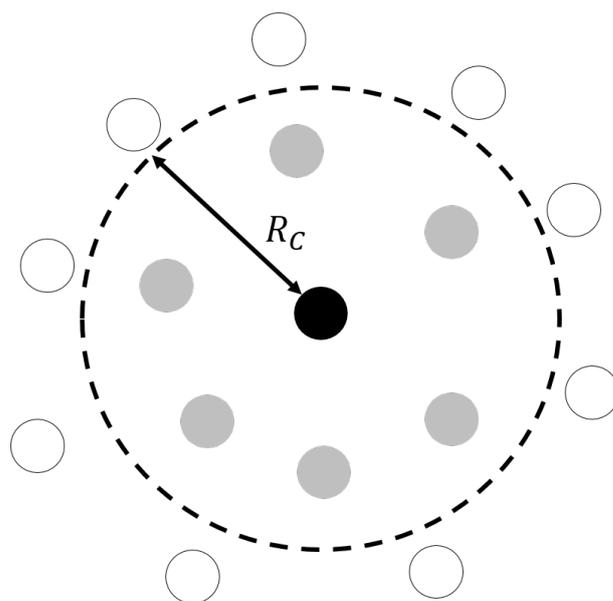


FIGURA 2.12. Conceito de ambiente atômico local. A circunferência tracejada delimita a área de raio R_c , onde o átomo central, em preto, interage com os demais vizinhos, em cinza. Os átomos em branco, como estão fora dessa região, não são contabilizados na descrição do ambiente atômico.

ELA et al., 2019).

A obtenção destes modelos passa por três etapas principais: a coleta de dados, a determinação dos descritores de cada ambiente atômico e, por fim, a aplicação do algoritmo de aprendizado de máquina.

A etapa de coleta de dados é de suma importância para garantir a qualidade do modelo, que é altamente atrelada à qualidade dos mesmos. Para isso, utilizam-se grandes bases de dados de sistemas simulados, previamente, com metodologias de primeiros princípios, ou seja, que levam em consideração princípios da química quântica. Estes dados são utilizados no treino destes algoritmos de aprendizado de máquina, conferindo aos mesmos a capacidade de prever a energia potencial de dados semelhantes aos presentes na base. O caráter destes dados serão discutidos a seguir. Além disso, Unke et al. (2021) apresentou uma série de estratégias para construir bases de dados dedicadas a materiais específicos, utilizando métodos mais baratos computacionalmente. Estas consistem no uso destes métodos mais baratos na geração de configurações estruturais que contemplem de uma forma eficiente a PES, para que, posteriormente, estas configurações tenham suas energias e forças recalculadas com métodos mais acurados.

A Tabela 2.1 resume algumas das principais bases de dados de propriedades, tanto eletrônicas quanto termodinâmicas (determinadas através de cálculos de primeiros princípios), de uma vasta gama de materiais e substâncias. Atualmente, estas bases, dentre todas suas potenciais aplicações, vêm sendo utilizadas no desenvolvimento de potenciais interatômicos baseados em aprendizado de máquina.

TABELA 2.1. Principais bancos de dados de propriedades calculadas via simulações de primeiros princípios. Adaptado de Schleder et al. (2019).

Nome	Descrição	URL	Referência
ICSD	inorgânica experimental	http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_ome.html	(HELLENBRANDT, 2004)
COD	inorgânica e orgânica experimental	http://www.crystallography.net/	(GRAŽULIS et al., 2009)
AFLOWlib	repositório multi-propósito	http://afowlib.org/	(CURTAROLO et al., 2012)
Materials Project	repositório multi-propósito	https://materialsproject.org/	(JAIN et al., 2013)
OQDM	repositório multi-propósito	http://www.oqmd.org/	(SAAL et al., 2013)
CMR	repositório multi-propósito (materiais 3D e 2D)	https://cmr.fysik.dtu.dk/	(LANDIS et al., 2012)
OMDB	base de dados de materiais orgânicos	https://omdb.mathub.io/	(BORYSOV et al.,)
MaterialsWeb	materiais 2D (derivado do Materials Project)	https://materialsweb.org/twomaterials	(ASHTON et al., 2017)
JARVIS-DFT	materiais 2D	https://www.ctcms.nist.gov/knc6/JVASP.html	(CHOUDHARY et al., 2017), (CHOUDHARY et al., 2018)
NOMAD	repositório multi-propósito	https://repository.nomad-coe.eu/	
Materials Cloud	repositório multi-propósito	https://materialscloud.org/discover	(MOUNET et al., 2018)
Citration	múltiplas fontes (experimental e teórica)	https://citration.com	(HILL et al., 2018)
Clean Energy Project	repositório de múltiplas fontes para células solares		(HACHMANN et al., 2011)
C2DB	materiais 2D	https://cmr.fysik.dtu.dk/c2db/c2db.html	(MAŹDZIARZ, 2019)

Essas bases de dados reúnem uma grande variedade de sistemas, como moléculas orgânicas e estruturas 2D, os quais possuem variados tipos de espécies e composições. Isso é muito útil para a construção de uma base inicial de dados, a qual precisa satisfazer alguns critérios para poder ser utilizada na etapa de treino. Uma base inicial de dados adequada deve conter (MIKSCH et al., 2021):

- Estruturas atômicas ideais como, por exemplo, estruturas cristalinas;
- Estruturas derivadas de estruturas atômicas ideais, através da alteração das coordenadas atômicas. Essas alterações podem ser feitas tanto por deslocamentos randômicos dos átomos, quanto por meio de simulações de MD;
- Estruturas derivadas de estruturas atômicas ideais, através de alterações nos seus parâmetros de rede, ou pela replicação das suas células unitárias;

- Estruturas que possuem defeitos estruturais, tais como vacâncias, perturbações, entre outros.

Também vale ressaltar que uma base de dados deve conter tanto configurações atômicas equilibradas, energeticamente, quanto configurações fora do equilíbrio. O objetivo dessa prática é evitar que o potencial fique restrito a mínimos locais de energia, o que prejudica a sua performance preditiva em simulações de MD.

Como dito anteriormente, os potenciais interatômicos baseados em aprendizado de máquina buscam prever a PES através da predição das contribuições individuais de cada átomo do sistema (Equação 2.17), que, por sua vez, são funções dos descritores de cada ambiente atômico. Os descritores são funções das posições relativas entre o átomo central e os vizinhos que estão compreendidos na região delimitada pelo ambiente atômico. Essas funções devem obedecer certas condições físicas, afim de representar adequadamente o ambiente atômico. Um dado ambiente atômico deve ser representado de forma que sua energia potencial não varie quando o sistema como um todo for submetido a movimentos de translação ou rotação em torno de um determinado eixo. A energia potencial também não deve variar se houver permutação entre átomos de mesmo elemento. Esta é a etapa mais complexa do processo, uma vez que os descritores fornecem os subsídios para que o algoritmo de aprendizado de máquina seja capaz de detectar os padrões topológicos necessários para uma predição acurada da energia potencial. Ambientes atômicos que não forem bem representados pelos descritores não serão distinguíveis de outros, o que prejudica o processo de aprendizado. Atualmente, já existe uma série de modelos de descritores, que utilizam diferentes princípios matemáticos para descrever apropriadamente os ambientes atômicos. Entre os principais modelos destacam-se as funções de simetria de átomo centrado (ACSF) (BEHLER, 2011), a sobreposição suave de posições atômicas (SOAP) (BARTÓK et al., 2013), componentes bispectrais (BARTÓK et al., 2013) e os tensores rotacionalmente covariantes (SHAPEEV, 2016).

Entre os principais algoritmos de potenciais interatômicos baseados em aprendizado de máquina que vêm sendo desenvolvidos e reportados na literatura, e que tiveram seus códigos disponibilizados de forma livre, destacam-se: as redes neurais de alta dimensão (BEHLER; PARRINELLO, 2007) (HDNNP, utiliza redes neurais), o

potencial de aproximação gaussiana (GAP, utiliza processos de regressão gaussiana) (BARTÓK et al., 2010), o potencial de análise de vizinhança espectral (SNAP, utiliza regressão linear) (THOMPSON et al., 2015) e o potencial de momento tensor (MTP, utiliza regressão polinomial) (SHAPEEV, 2016). Estudos de performance (ZUO et al., 2020) apontam que os potenciais GAP e MTP atingem erros satisfatoriamente baixos apenas com algumas centenas de exemplos presentes nas respectivas bases de dados, inclusive atingindo os menores erros em relação aos outros potenciais baseados em aprendizado de máquina. Não obstante, particularmente, o potencial GAP também é um dos mais caros computacionalmente. O potencial HDNNP, assim como os potenciais baseados em redes neurais em geral, demanda uma quantidade de dados da ordem de milhares a dezenas de milhares, porém, diferentemente do potencial GAP, cuja performance de predição atinge um limite com o aumento da base de dados, os potenciais baseados em redes neurais possuem uma melhor escalabilidade, ou seja, permanecem melhorando o seu poder de predição com o aumento da base de dados (KAMATH et al., 2018).

2.3.1 Potenciais Interatômicos Baseados em Redes Neurais

Desde o primeiro modelo de potencial interatômico baseado em redes neurais proposto em 1995 (BLANK et al., 1995), estes modelos eram capazes de descrever, satisfatoriamente, apenas sistemas específicos de pequena escala, pois a arquitetura das redes neurais era intrinsecamente dependente do número de átomos que constituía o sistema. Um exemplo deste tipo de potencial está ilustrado na figura 2.13. Nesta figura, G_1 , G_2 e G_3 são os neurônios da camada de entrada, que se referem às coordenadas espaciais dos átomos 1, 2 e 3; e no neurônio de saída é obtida a energia potencial total do sistema (E). Os neurônios y_i^k compõem as camadas ocultas, onde i é o índice do neurônio da camada oculta k . As setas sólidas representam os pesos da rede neural que ligam um neurônio a outro (a), enquanto que as setas tracejadas representam os pesos relacionados com o *bias*. Uma vez que o tamanho da camada de entrada dependia do número de átomos do sistema, o potencial obtido através do treino da rede neural era apenas utilizável em sistemas com este mesmo número de átomos, sendo este potencial inútil para sistemas com diferentes dimensões, pois seria necessário um novo processo de treino.

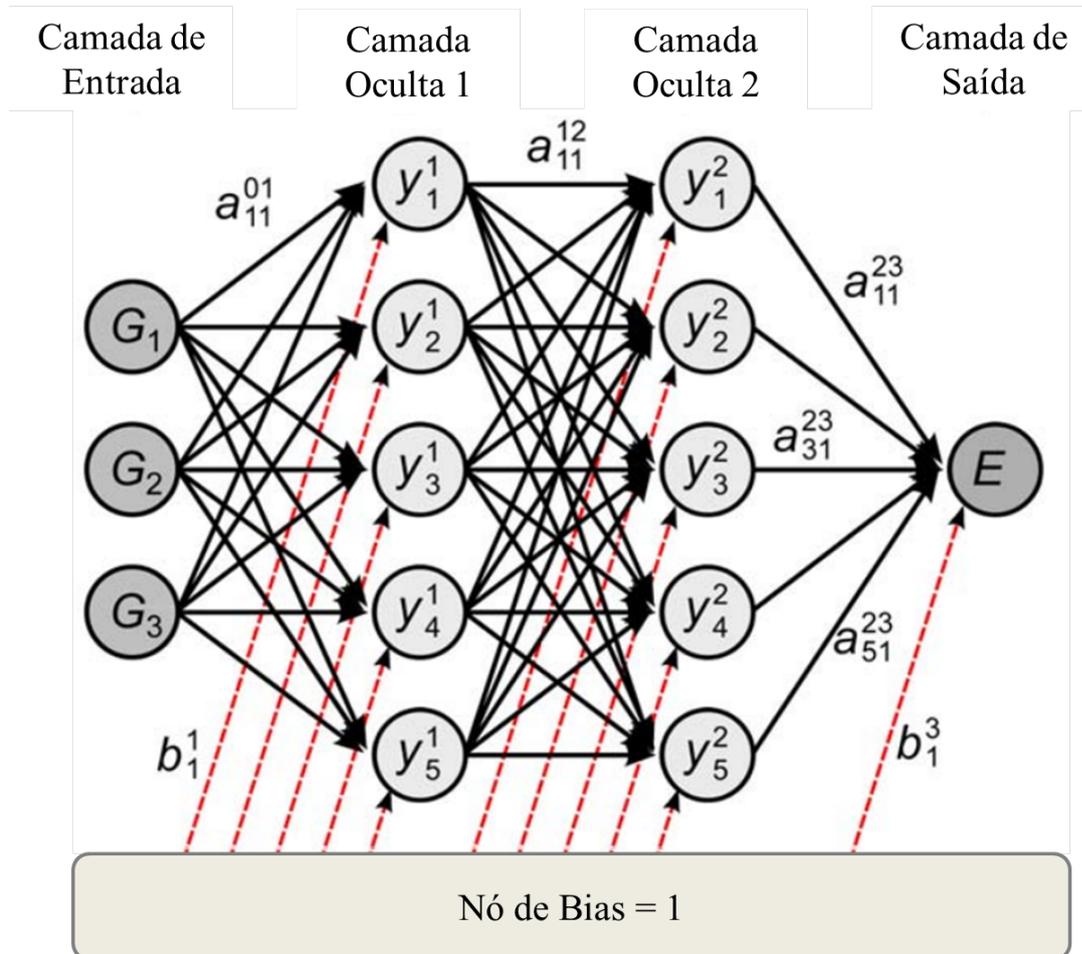


FIGURA 2.13. Arquitetura da rede neural correspondente aos primeiros modelos de potencial interatômico baseado em redes neurais. Os neurônios da camada de entrada, G , representam as coordenadas espaciais dos átomos, o neurônio da camada de saída representa a energia potencial total do sistema (E) e os neurônios y compõem as camadas ocultas. As setas sólidas representam os pesos da rede neural que ligam um neurônio a outro (a), enquanto que as setas tracejadas representam os pesos relacionados com o *bias*. Adaptado de Behler 2014. (BEHLER, 2014)

Em 2007, Behler e Parrinello propuseram o modelo HDNNP. Neste modelo foram introduzidos o cálculo da energia potencial total a partir de contribuições atômicas individuais (Equação 2.17) e descritores que respeitam as restrições citadas na seção 2.3. Ao invés de treinar uma única rede neural para determinar a energia total, são treinadas uma rede neural para cada elemento existente, de forma que cada átomo tenha sua energia individual determinada por uma rede neural dedicada e associada ao seu respectivo elemento. Dessa forma busca-se reduzir a complexidade da PES a um nível mais localizado, simplificando sua predição. Os descritores implementados no modelo HDNNP são as chamadas funções de simetria de átomo centrado (ACSF) (BEHLER, 2011). Com esse modelo de descritor foi possível solucionar o problema da dimensão da camada de entrada, citado acima, podendo uma rede neural, com uma única arquitetura definida, ser utilizada para sistemas com diferentes quantidades de átomos. Além disso, as funções de simetria também possuem propriedades interessantes, como a invariância quanto a translações e rotações do ambiente atômico, assim como a invariância a respeito da permutação de átomos de mesmo elemento.

2.3.1.1 Funções de Simetria de Átomo Centrado (ACSF)

Como já citado anteriormente, as funções de simetria de átomo centrado (ACSF) são funções que atuam como descritores, ou seja, têm como função descrever as interações que ocorrem dentro de cada ambiente atômico. Além disso, estas detêm, como propriedade, a invariância referente à translação, rotação e permutação dos átomos inseridos no interior do ambiente atômico como um todo. Isso significa que estas funções apenas variam quando as distâncias relativas dos átomos presentes no ambiente atômico mudam. Para delimitar as fronteiras de cada ambiente atômico, foram introduzidas as funções de *cutoff*:

$$f_c(R_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[\cos \left(\frac{\pi R_{ij}}{R_c} \right) + 1 \right] & R_{ij} \leq R_c \\ 0 & R_{ij} > R_c \end{cases} \quad (2.18)$$

onde R_{ij} é a distância entre o átomo central i e um dos vizinhos j , e R_c é o raio de corte. Átomos que estiverem a uma distância maior que R_c do átomo central não são considerados parte do ambiente atômico e, portanto, não interagem diretamente com

o átomo central. Qualitativamente, estas funções determinam a intensidade das interações do átomo central com os demais dentro do ambiente atômico. Esta intensidade, por sua vez, é função das distâncias entre os mesmos. Além da função da equação 2.18, uma série de outras funções de *cutoff* foram propostas na literatura (SINGRABER et al., 2019a). Não obstante, todas assumem zero, tanto para a função quanto para a sua derivada, em $R_{ij} = R_c$. Essa é uma propriedade muito importante para o cálculo das forças, uma vez que estas são determinadas através da derivada das funções de simetria com relação as posições atômicas (BEHLER, 2015). Este tipo de função também é utilizada por alguns potenciais clássicos, como o potencial Tersoff (TERSOFF, 1988). A relação das funções de *cutoff* com as funções de simetria será elucidada a seguir.

Os primeiros modelos de potencial baseado em redes neurais eram fortemente dependentes do número de átomos, já que o número de descritores necessários (e portanto a arquitetura da rede neural) eram determinados por essa quantidade. As funções de *cutoff*, por si só, não solucionam esta questão, pois descrevem somente a interação de um único par de átomos. Este problema foi contornado através da soma das funções de *cutoff* que compreendiam o átomo central e cada um dos vizinhos:

$$G_i^1 = \sum_{j=1}^{N_{atom}} f_c(R_{ij}) \quad (2.19)$$

onde i é o átomo central, j é o j -ésimo átomo vizinho e N_{atom} é o número total de vizinhos relativos ao átomo central. Dessa forma o número de funções necessárias para descrever as interações no ambiente atômico, torna-se independente do número de átomos presentes, uma vez que todas as interações dos vizinhos com o átomo central estão contempladas no somatório. A figura 2.14 mostra esta relação entre o átomo central e seus vizinhos. Contudo, uma única função de simetria não é capaz de descrever, com alto nível de resolução, a distribuição radial dos átomos vizinhos, sendo necessário para isso um conjunto de funções de simetria com diferentes parametrizações. Em termos da equação 2.19, isso significaria utilizar um conjunto de funções com diferentes raios de corte (R_c). Cada função, por sua vez, está relacionada a um neurônio de entrada da rede neural, logo, o número de funções utilizado define a dimensão da camada de entrada da mesma. No entanto, a utilização de diferentes raios de corte

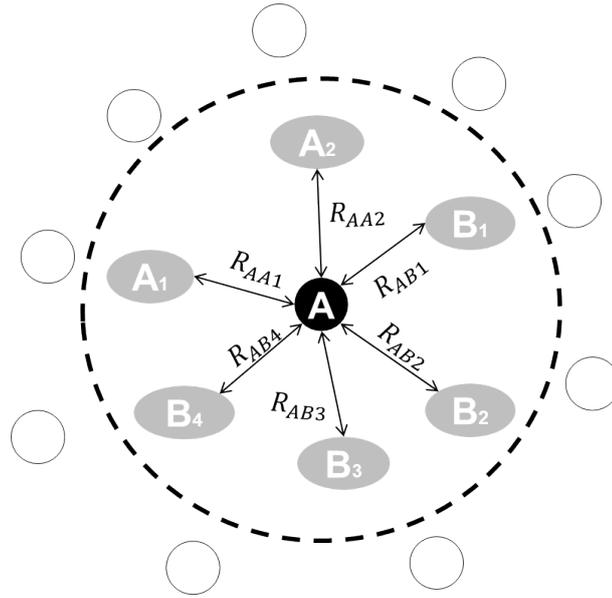


FIGURA 2.14. Distâncias envolvidas no cálculo das funções de simetria em um ambiente atômico. O elemento A, em preto, simboliza o átomo central, enquanto os demais, em cinza, simbolizam os átomos vizinhos.

pode acarretar em erros no cálculo das forças para átomos próximos de R_c , devido a possíveis erros de diferenciação que podem ocorrer nessas regiões (BEHLER, 2014). Para evitar estas intercorrências, uma melhor alternativa é multiplicar a função de *cutoff* por uma função gaussiana. A função expressa pela equação 2.20 é denominada como função de simetria radial.

$$G_i^2 = \sum_{j=1}^{N_{atom}} e^{-\eta(R_{ij}-R_S)} f_c(R_{ij}) \quad (2.20)$$

Nesta equação, η e R_S são, respectivamente, a largura e o centro da gaussiana. Deste modo, utiliza-se um único valor para R_c , em conjunto com diferentes valores de η e R_S na descrição da distribuição radial dos vizinhos. Todavia, estas funções não são capazes de descrever a distribuição dos vizinhos de forma angular, sendo necessário para isso, utilizar em conjunto funções de simetria angulares:

$$G_i^4 = 2^{1-\zeta} \sum_{j=1} \sum_{k \neq j} (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\zeta e^{-\eta(R_{ij}^2 + R_{ik}^2 + R_{jk}^2)} f_c(R_{ij}) f_c(R_{ik}) f_c(R_{jk}) \quad (2.21)$$

onde o parâmetro ζ controla a resolução angular e o parâmetro λ , que assume apenas os valores 1 e -1, determina se a função terá um máximo ou um mínimo no ângulo de 180° . A figura 2.15 apresenta diferentes combinações angulares entre o átomo central e vizinhos. Da mesma forma que com um conjunto de parâmetros η é possível descrever

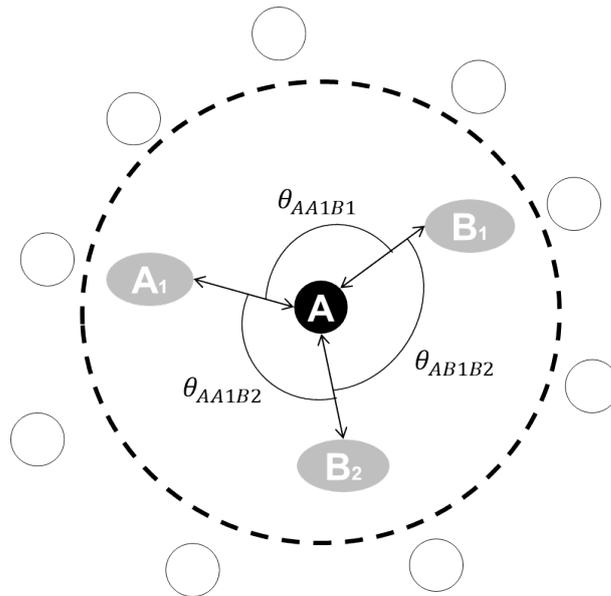


FIGURA 2.15. Ângulos envolvidos no cálculo das funções de simetria angulares. O elemento A, em preto, simboliza o átomo central, enquanto os demais, em cinza, representam os vizinhos.

a distribuição radial, com um conjunto de parâmetros ζ é possível descrever a distribuição angular dos átomos vizinhos. O ângulo θ , que é formado entre trios de átomos, com o átomo central no vértice, é calculado da seguinte forma:

$$\theta_{ijk} = \frac{\mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{R}_{ik}}{R_{ij} R_{ik}} \quad (2.22)$$

É possível perceber na equação 2.21 que, além das restrições de distância dos átomos vizinhos em relação ao central, existe uma restrição de distância entre os próprios vizinhos j e k , dada pela função *cutoff* $f_c(R_{jk})$. Isto significa que, mesmo estes dois estando dentro da região do ambiente atômico, se a distância entre eles for maior que o raio de corte, a função teria valor nulo. Além da equação 2.21, uma variante de função de simetria angular foi proposta:

$$G_i^5 = 2^{1-\zeta} \sum_{j=1} \sum_{k \neq j} (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\zeta e^{-\eta(R_{ij}^2 + R_{ik}^2)} f_c(R_{ij}) f_c(R_{ik}) \quad (2.23)$$

Esta variante elimina a restrição de distância entre átomos vizinhos, o que possibilita a inclusão de mais combinações de três átomos no somatório da função e, portanto, um maior intervalo de ângulos. Ambas as funções, tanto G^4 quanto G^5 podem ser utilizadas no processo de treino.

A figura 2.16 compila um resumo do formato das funções de simetria radiais e angulares para diferentes conjuntos de parâmetros. No painel (a), são plotadas curvas referentes à função G^1 (Equação 2.19). Para valores menores de R_c , a curva cai mais rapidamente, enquanto que valores maiores causam uma queda mais suave. Esse mesmo comportamento é observado no painel (b) (Equação 2.20), porém, com um R_c fixado e diferentes valores de η e R_S fixo. O painel (c) mostra a mesma função G^2 , mas com diferentes R_c , mantendo η fixo. Por fim, no painel (d), são plotadas as funções angulares G^4 (Equação 2.21). Em preto são plotadas curvas com $\lambda = 1$, enquanto em vermelho as curvas são plotadas com $\lambda = -1$. Nota-se um estreitamento das curvas, para ambos os valores de λ , com o aumento de ζ .

Como já afirmado anteriormente, o número de conjuntos de parâmetros e tipos de funções de simetria definem o tamanho da camada de entrada das redes neurais. Esta definição é considerada um dos hiper parâmetros do modelo, pois é definida pelo usuário e é fundamental para a representação das propriedades topológicas do sistema (distâncias, ângulos e diedros de ligação) de uma forma aprendível para a rede neural. Esta relação é esquematizada na figura 2.17. Relembrando que cada função de simetria é resultado do somatório das interações do átomo central, dentro da região delimitada pelo ambiente atômico local (Figuras 2.14 e 2.15). Estas interações são obtidas a partir

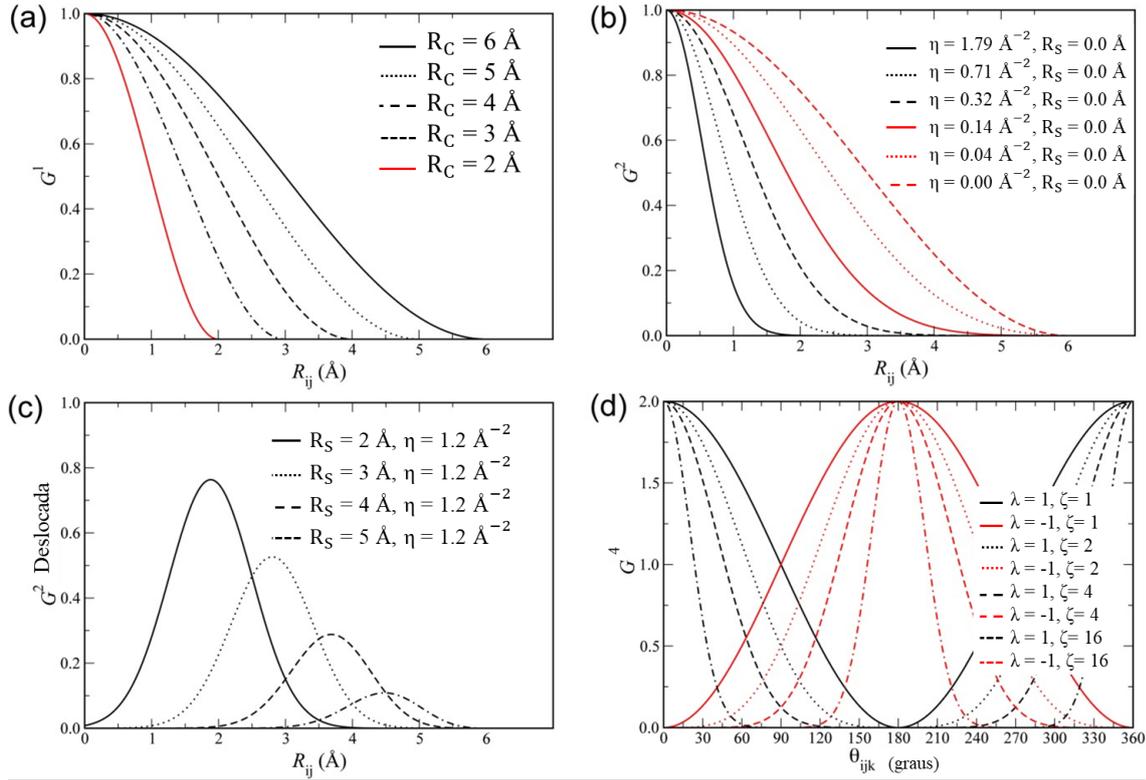


FIGURA 2.16. Formato de cada tipo de função de simetria para diferentes conjuntos de parâmetros. Em (a), são plotadas curvas referentes à equação 2.19, em (b) e (c), as curvas se referem à equação 2.20 e em (d), se referem à equação 2.21. Adaptado de Behler 2015 (BEHLER, 2015).

do conjunto de distâncias e ângulos de cada átomo com relação aos demais:

$$\mathbf{R}_A = \begin{bmatrix} R_{AA1} \\ R_{AA2} \\ R_{AB1} \\ R_{AB2} \\ R_{AB3} \\ R_{AB4} \\ R_{AA1B1} \\ R_{AA1B2} \\ R_{AB1B2} \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

onde os termos R_{AA1} à R_{AB4} são utilizados nas funções radiais (G^2) e os demais utilizados nas funções angulares (G^4).

A determinação dos valores dos conjuntos de parâmetros das funções de simetria é uma tarefa relativamente complexa no contexto do processo de ajuste do modelo. Inicialmente, esta etapa era realizada de um modo completamente empírico e guiado por pré-requisitos que as funções de simetria devem cumprir. Dentre estes

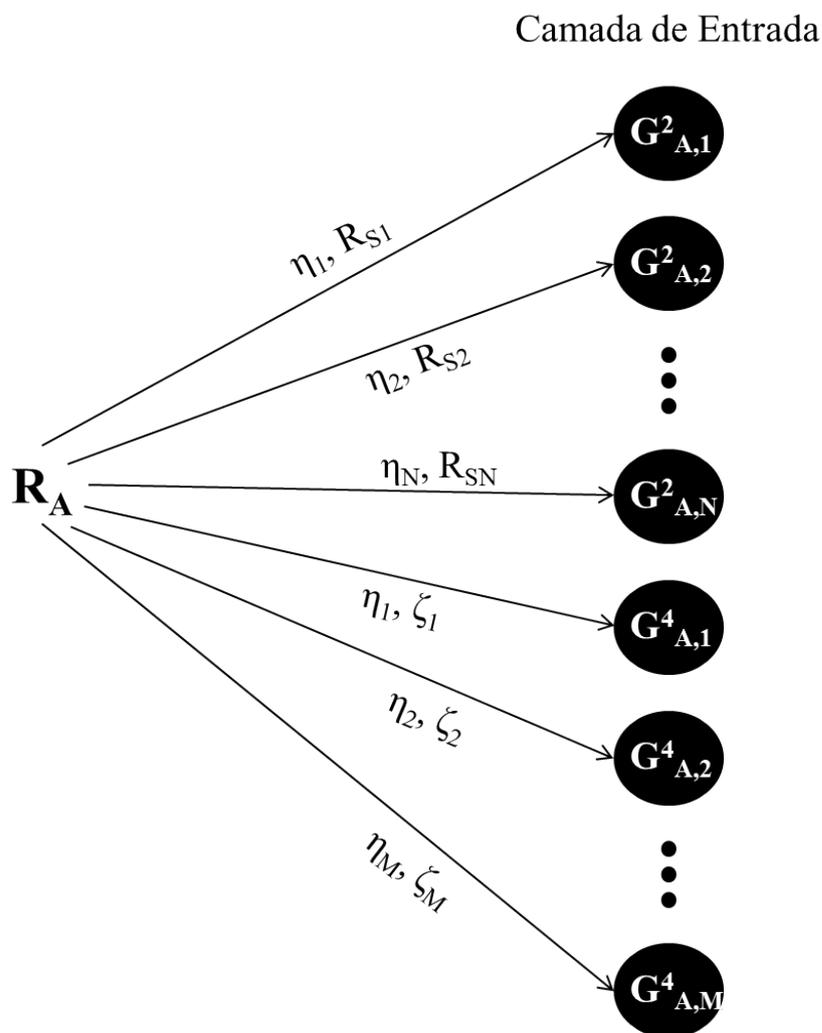


FIGURA 2.17. Determinação dos valores dos neurônios da camada de entrada da rede neural através dos diferentes conjuntos de parâmetros e tipos de função de simetria utilizados. Os neurônios provenientes das N funções de simetria radiais (G^2) são definidos através de diferentes valores de η e R_S , enquanto os provenientes das M funções angulares (G^4) são definidos por diferentes valores de η e ζ . R_A é o vetor das distâncias e ângulos do átomo de elemento A como relação aos vizinhos dentro do ambiente atômico (Figuras 2.14 e 2.15).

pré-requisitos estão:

- Capacidade de distinção de ambientes atômicos. Analisando um determinado par de átomos, se as forças atuantes em ambos forem diferentes, suas respectivas funções de simetria também devem o ser. Do contrário, o conjunto de funções torna-se inadequado para a descrição do sistema.
- Duas funções de simetria não podem ter uma correlação de valores muito alta, caso contrário, uma das duas deve ser descartada, visto que as duas estão fornecendo informações redundantes.

Recentemente, estudos propuseram algoritmos e heurísticas que facilitaram a detecção de conjuntos de parâmetros ineficazes e desnecessários, ou seja, que não contribuem para a distinção de ambientes atômicos (CUBUK et al., 2017; IMBALZANO et al., 2018; GASTEGGER et al., 2018).

2.3.1.2 Modelo HDNNP

Conforme comentado anteriormente, o modelo HDNNP consiste em calcular a energia potencial total do sistema através de um somatório de energias potenciais atômicas (Equação 2.17), cada qual determinada por uma rede neural, que tem como dados de entrada os valores oriundos do conjunto de funções simetria definido para descrever cada ambiente atômico local.

A figura 2.18 esquematiza o funcionamento de um modelo HDNNP para um sistema composto por três elementos. Primeiramente, com base nas posições atômicas relativas (R_i^α) (Equação 2.24), são mapeadas as distâncias e ângulos de cada átomo com relação aos demais, em seu respectivo ambiente atômico, para o cálculo do conjunto de funções de simetria (G_i^α), onde α se refere ao elemento do átomo em questão. Apesar de cada átomo ter uma rede neural associada, a otimização dos pesos é a mesma para os átomos de cada elemento, ou seja, átomos de mesmo elemento são associados a redes neurais com um mesmo conjunto de pesos.

As forças, assim como no caso de simulações de MD convencionais, são obtidas através do cálculo do gradiente da energia com relação às posições atômicas numa

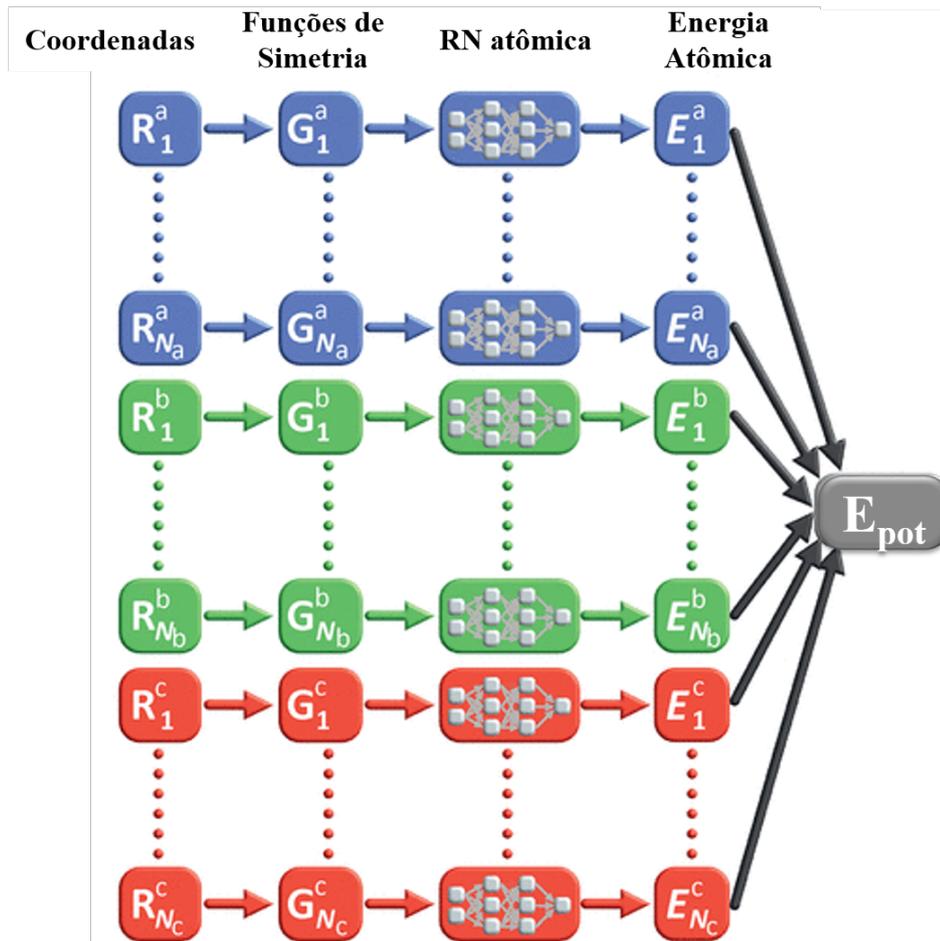


FIGURA 2.18. Funcionamento e fluxo de dados do modelo HDNNP. Cada cor representa um determinado elemento presente no sistema. Nesta figura está representado um sistema constituído por três elementos. Os termos R representam as coordenadas espaciais relativas (distâncias e ângulos) entre o átomo central e seus vizinhos, os termos G as funções de simetria, os termos E as energias potenciais atômicas e o termo E_{pot} a energia potencial total. Os blocos entre G e E representam as redes neurais atômicas. Adaptado de Behler 2021 (BEHLER, 2021).

dada direção. No caso do modelo HDNNP, isso é feito através de uma regra da cadeia onde, a energia potencial de cada átomo é função das funções de simetria que, por sua vez, são funções das coordenadas cartesianas atômicas:

$$F_{\alpha} = -\frac{\partial E}{\partial \alpha} = -\sum_{j=1}^{N_{\text{atom}}} \frac{\partial E_j}{\partial \alpha} = -\sum_{j=1}^{N_{\text{atom}}} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{sym},j}} \frac{\partial E_j}{\partial G_{j\mu}} \frac{\partial G_{j\mu}}{\partial \alpha} \quad (2.25)$$

onde α é a direção da força (x, y ou z) do j-ésimo átomo, cujo ambiente atômico é descrito por μ funções de simetria.

O processo de otimização dos pesos de um modelo HDNNP é feito visando a minimização da seguinte função custo, na qual são levados em consideração os erros referentes tanto à predição da energia potencial quanto das forças atuantes:

$$\Gamma = \sum_{a=1}^N (E_a^{ref} - E_a)^2 + \beta^2 \sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^{N_a} (\vec{F}_{ai}^{ref} - \vec{F}_{ai})^2 \quad (2.26)$$

onde E_a^{ref} e E_a são, respectivamente, a energia potencial de referência e a predita pelo modelo para uma molécula a . Já \vec{F}_{ai}^{ref} e \vec{F}_{ai} são, respectivamente, a força atuante de referência e a predita para o i -ésimo átomo da molécula a . Relembrando que a predição das forças ocorre de forma indireta através da equação 2.25, o fator β possibilita o ajuste da relevância do erro da predição das forças frente ao erro da predição das energias para a função custo. Este fator é necessário pois como as forças são propriedades atômicas, elas são muito mais numerosas que as energias, que são propriedades moleculares. Ao longo das épocas de treino, a principal métrica utilizada para monitorar a qualidade do ajuste, frente aos dados de treino e teste, é a raiz do erro quadrático médio (RMSE) (Equação 2.11). No contexto de potenciais baseados em redes neurais, o RMSE, tanto para as energias quanto para as forças, é calculado da seguinte forma:

$$RMSE(E) = \sqrt{\frac{1}{N_{estrutura}} \sum_{i=1}^{N_{estrutura}} (E_{NN}^i - E_{ref}^i)^2} \quad (2.27)$$

$$RMSE(F) = \sqrt{\frac{1}{N_{estrutura}} \sum_{i=1}^{N_{estrutura}} \sum_{j=1}^{3N_{atomo}^i} \frac{1}{3N_{atomo}^i} (F_{j,NN}^i - F_{j,ref}^i)^2} \quad (2.28)$$

onde, na equação 2.27, E_{NN}^i é a energia predita, enquanto E_{ref}^i é a energia obtida pela metodologia de referência e disponibilizada ao modelo pela base de dados. Da mesma forma, na equação 2.28, $F_{j,NN}^i$ é a força predita na direção j e $F_{j,ref}^i$ a força obtida pela metodologia de referência. Em ambas as equações, $N_{estrutura}$ é o número de estruturas presentes na base de dados e, no caso da equação 2.28, N_{atomo}^i é o número de átomos da estrutura i . Com o acompanhamento dessas métricas, o processo de otimização dos

pesos ocorre até que o número máximo de épocas seja atingido. Após, é selecionada a época na qual o modelo obteve o menor erro quanto aos dados de teste, conforme já mostrado na figura 2.10.

Uma vez treinado o modelo, o mesmo é testado em simulações MD para verificar possíveis extrapolações que possam ocorrer no momento da predição de estruturas fora da base de dados. Tais extrapolações consistem em configurações estruturais, cujos valores das funções de simetria diferiram dos valores observados na etapa de treino, segundo um dado critério estatístico. As configurações atômicas que forem avaliadas como extrapolações do modelo, geralmente, são selecionadas e têm suas energias e forças calculadas pela metodologia de referência, como, por exemplo, cálculos de primeiros princípios. Estes novos dados são então incorporados a base original e submetidos novamente ao modelo para uma próxima etapa de treino. Este processo é repetido até que o modelo não apresente mais nenhuma ou pelo menos uma quantidade tolerável de extrapolações.

2.4 Nanofilamentos de Carbono

Nanofilamentos de carbono são nanomateriais unidimensionais (1-D) com diâmetros inferiores a 1 nm, compostos majoritariamente por carbono e hidrogênio e ligações hibridizadas em sp^3 . Estes são formados quando compostos aromáticos em fase cristalina são submetidos a altas pressões, resultando na criação de ligações covalentes entre os anéis benzênicos, conforme ilustrado na figura 2.19.

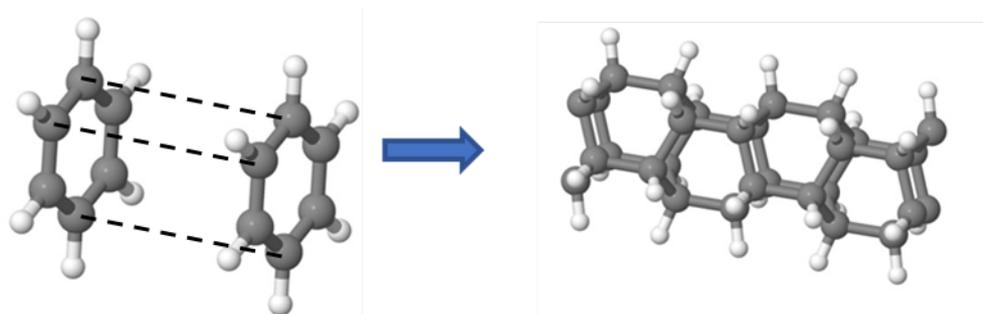


FIGURA 2.19. Ilustração do processo de agregação de anéis benzênicos através de ligações covalentes, formando a estrutura 1-D de um nanofilamento.

O primeiro estudo que relatou a síntese desse novo material foi publicado por Fitzgibbons e colaboradores (FITZGIBBONS et al., 2015), onde benzeno cristalino foi submetido a um processo de compressão até 20 GPa em temperatura ambiente, mantendo essa condição por uma hora. Após esse período, a pressão foi diminuída lentamente a uma taxa de 2 GPa h^{-1} até atingir pressão ambiente, formando estruturas filamentosas que foram detectadas em análises de microscopia após sonicação da amostra em pentano (Figura 2.20).

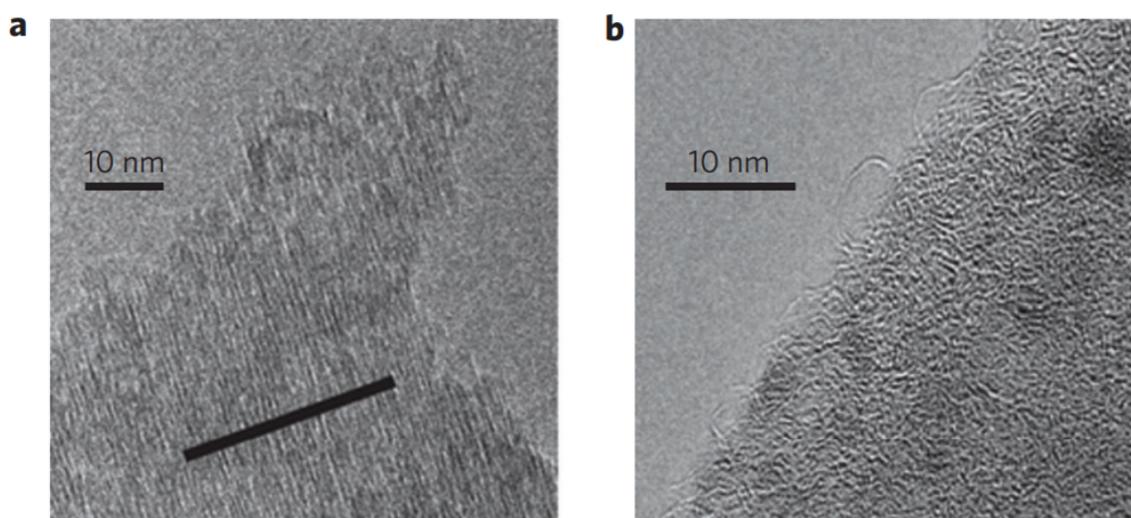


FIGURA 2.20. Análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra antes (a) e depois (b) do processo de sonicação em pentano. Em (a) os nanofilamentos formados estão agregados formando feixes alinhados, e em (b), é possível visualizar a estrutura dos nanofilamentos individuais próximos à borda (FITZGIBBONS et al., 2015).

2.4.1 Estrutura Atômica

Inicialmente, a partir de uma abordagem teórico-computacional em combinação com observações experimentais (FITZGIBBONS et al., 2015), propôs-se que a estrutura atômica dos nanofilamentos, ou seja, a forma com que os anéis se ligavam uns aos outros ao longo da estrutura, consistia de uma combinação de dois modelos atomísticos teóricos propostos em estudos anteriores. Um deles foi proposto como o modelo do nanotubo de carbono mais fino possível (STOJKOVIC et al., 2001), que deveria ter superfície hidrogenada para manter sua estabilidade, sendo denominado então de *Tube*

(3,0). Esta estrutura é constituída por anéis benzênicos perfeitamente alinhados e conectados com ligações sp^3 em um arranjo similar ao diamante, conforme mostrado na figura 2.21 (também mostrado na figura 2.19).

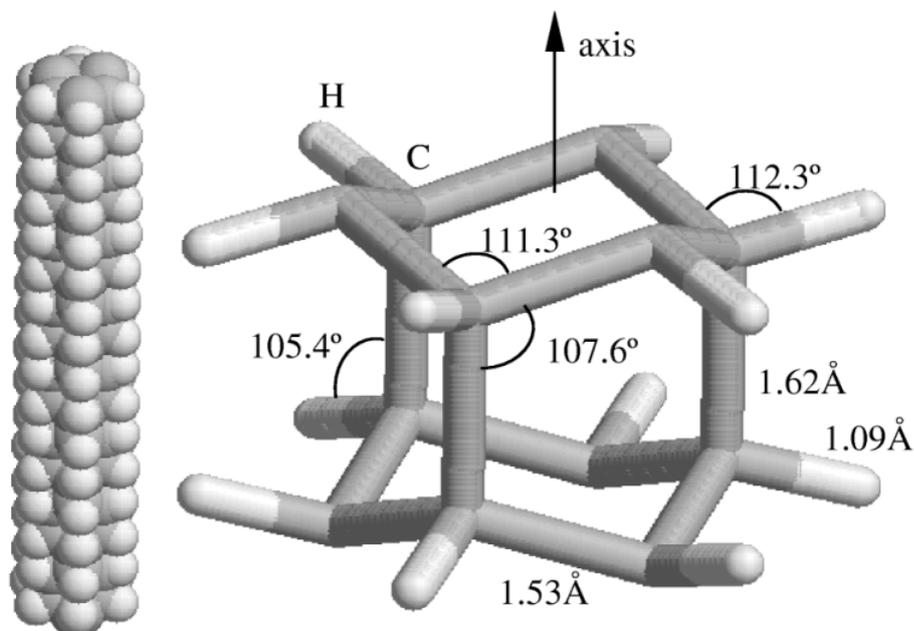


FIGURA 2.21. Modelo para o *Tube* (3,0). À esquerda, são mostrados os comprimentos de ligação e ângulos presentes na célula unitária do modelo. À direita, observa-se a célula unitária replicada ao longo do eixo axial (STOJKOVIC et al., 2001).

O outro modelo, proposto por Wen e colaboradores (WEN et al., 2011), chamado de *polymer I*, foi derivado de simulações computacionais de um arranjo de anéis benzênicos sob altas pressões, conforme ilustrado na figura 2.22.

O modelo proposto no trabalho original (FITZGIBBONS et al., 2015) foi então proveniente da combinação dos modelos citados, que podem surgir ao longo de uma única cadeia através da rotação de determinadas ligações, conforme ilustrado na figura 2.23. Estas rotações de ligação podem ser consideradas como defeitos *Stone-Wales* ao longo da cadeia.

Uma forma sistemática de diferenciar os dois modelos citados anteriormente, assim como outros modelos atômicos propostos na literatura, é ilustrada na figura 2.24. Observando a esquematização dos modelos, nota-se que o padrão das ligações

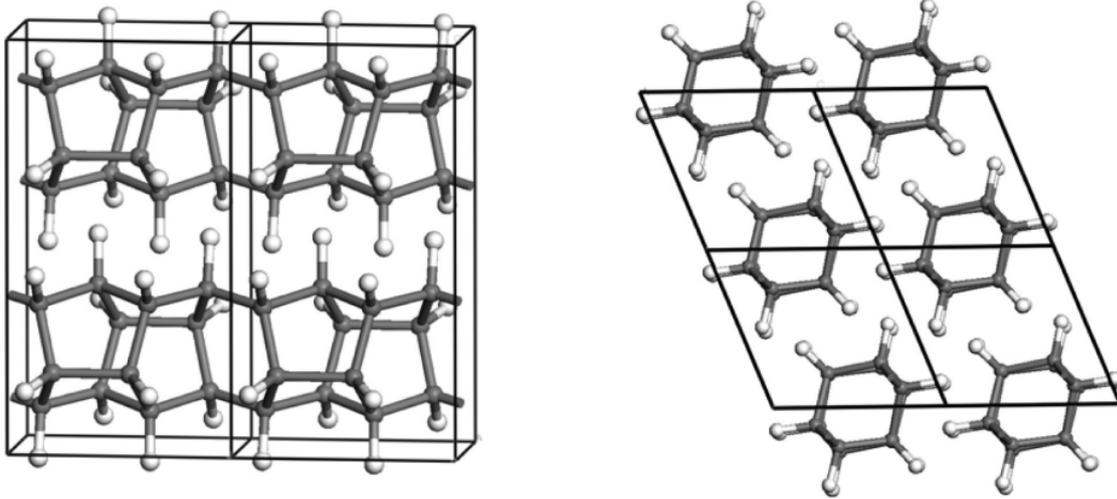


FIGURA 2.22. Perspectivas lateral (esquerda) e superior (direita) do modelo *polymer I* (WEN et al., 2011).

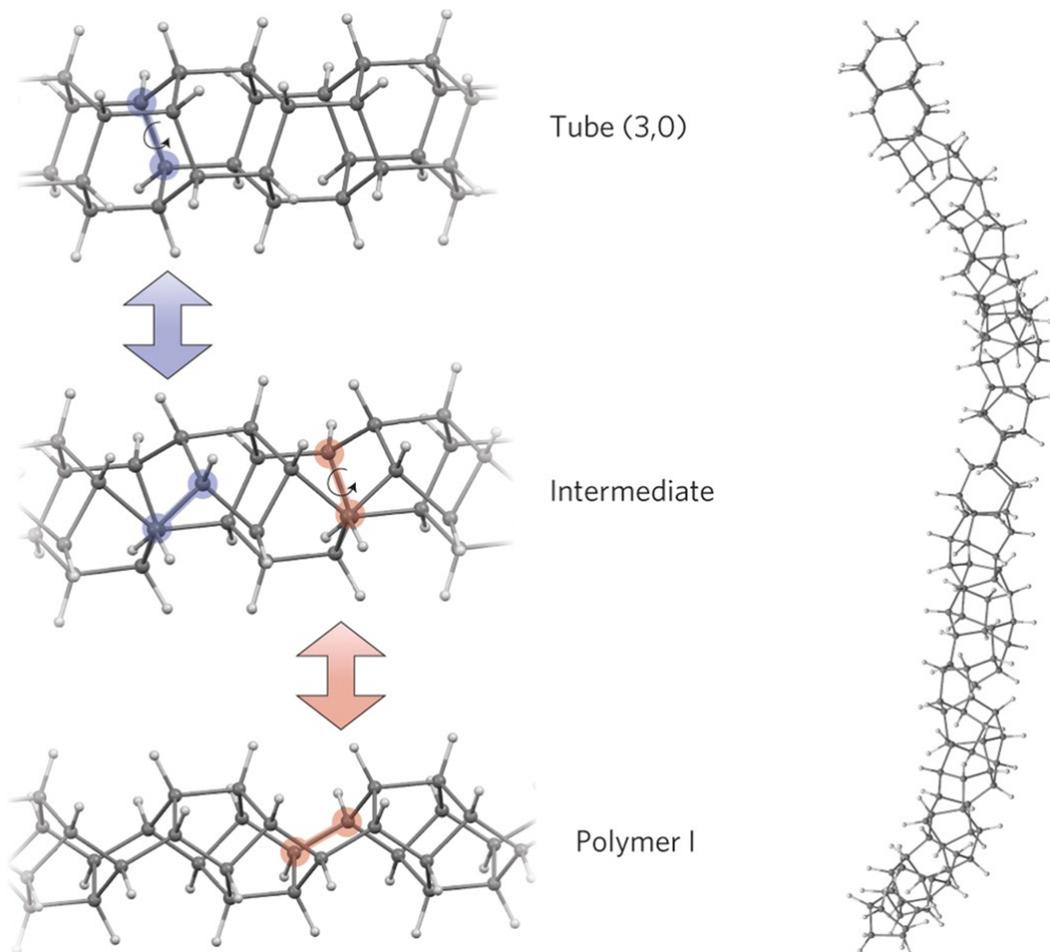


FIGURA 2.23. À esquerda, é mostrada a combinação entre os modelos *Tube (3,0)* e *polymer I*, através da rotação das ligações destacadas. À direita, é mostrada a replicação destas unidades ao longo do eixo axial (FITZGIBBONS et al., 2015).

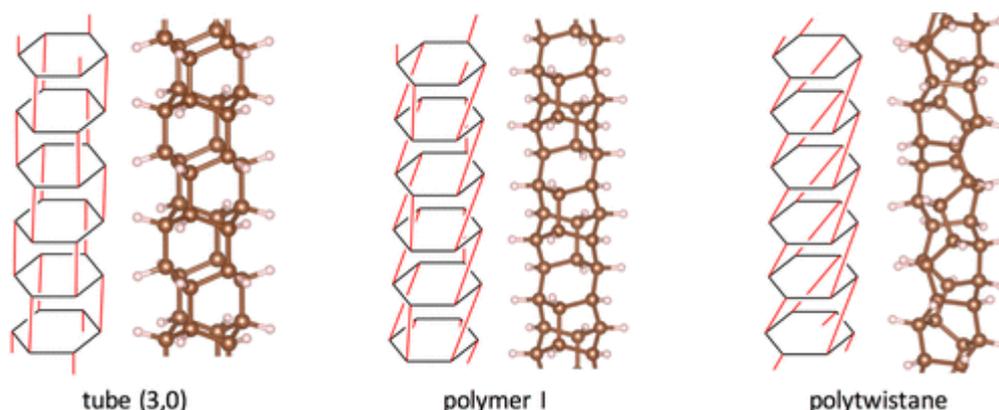


FIGURA 2.24. Comparação de diferentes modelos atomísticos de nanofilamentos de carbono. Os modelos *tube (3,0)*, *polymer I* e *polytwistane* são mostrados à esquerda, no centro e à direita, respectivamente. Ao lado de cada modelo é mostrada uma esquematização da forma com que os anéis ligam-se uns aos outros. Observa-se que cada modelo possui um padrão diferente de ligações (CHEN et al., 2015).

que unem os anéis difere entre os três, conferindo topologias também diferentes.

Afim de investigar as várias combinações possíveis destes padrões de ligação que levam à formação de nanofilamentos, Xu e colaboradores (XU et al., 2015) realizaram um estudo sistemático, onde, através de análise geométrica e topológica, foram propostos 50 possíveis modelos atomísticos. Analisando a estabilidade energética dos modelos propostos por meio de cálculos DFT, observou-se que os 15 modelos mais estáveis possuíam energias próximas, sendo, portanto, apontados como mais prováveis de serem encontradas em amostras reais. Os 15 isômeros propostos são mostrados na figura 2.25. Cada estrutura é caracterizada por uma sequência de 6 números, relacionada a orientação relativa entre os anéis vizinhos e o padrão de ligações estabelecido (XU et al., 2015).

A figura 2.26 mostra o significado dos identificadores numéricos usados para distinguir cada modelo de nanofilamento. As sequências numéricas de 1 até 6 acima e abaixo de cada identificador correspondem aos átomos dos anéis benzênicos constituintes das estruturas, conectados a um determinado anel. As sequências abaixo dos identificadores correspondem aos anéis inferiores aos analisados (numeração vermelha), enquanto que as acima se referem aos superiores. Os números sublinhados determinam qual átomo do anel em questão está ligado com um dado átomo do anel inferior. Os demais números não sublinhados indicam que estes átomos estão ligados

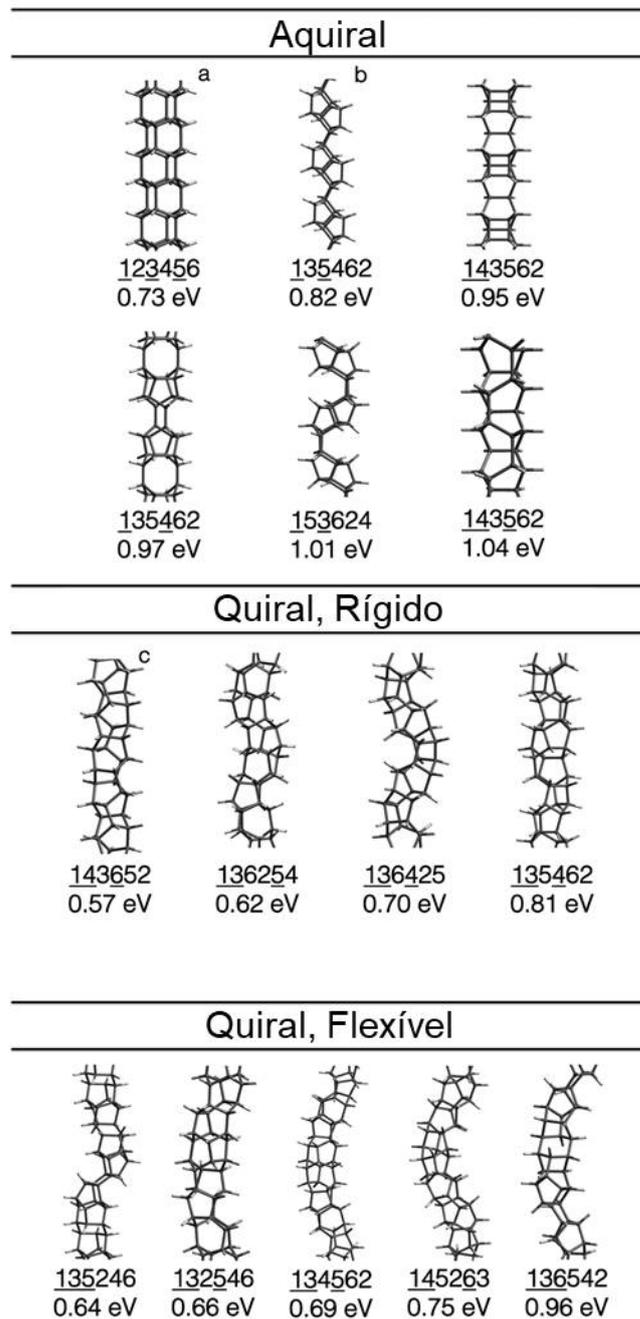


FIGURA 2.25. Os 15 modelos teóricos de nanofilamentos de carbono mais estáveis energeticamente. As letras a, b e c indicam, respectivamente, os modelos *tube* (3,0), *polymer I* e *polytwistane*. Abaixo dos identificadores de cada modelo constam as energias potenciais por unidades de $(CH)_6$. Adaptado de Xu et al. (2015).

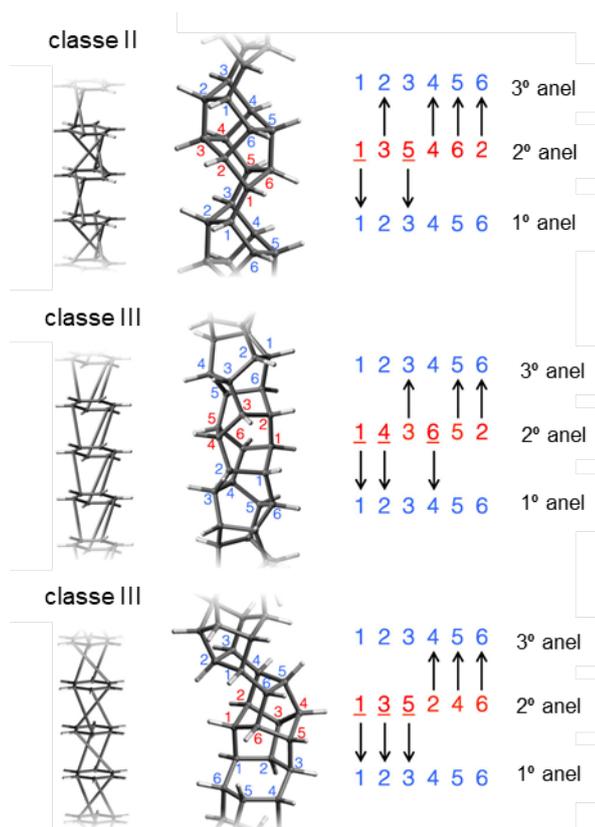


FIGURA 2.26. Padrão de ligações correspondente ao identificador (em vermelho) de três modelos representativos de nanofibramento. As sequências numéricas de 1 até 6 acima e abaixo de cada identificador correspondem aos átomos dos anéis benzênicos constituintes das estruturas. As sequências em vermelho indicam como os carbonos de anéis adjacentes estão ligados. Em nanofibramentos de classe 2, cada anel liga-se com 2 átomos do anel inferior, enquanto para nanofibramentos classe 3, existem 3 ligações entre um dado anel e o imediatamente abaixo deste. Adaptado de Xu et al. (2015)

a átomos do anel superior. No modelo intermediário, por exemplo, o átomo número 4 de cada anel se liga com o átomo 2 do anel imediatamente inferior, enquanto que o átomo 2 se liga com o átomo 6 do anel imediatamente superior. Dado este padrão de ligações, os modelos foram classificados em classes 1 e 2. Em nanofibramentos de classe 2, cada anel liga-se com dois átomos do anel inferior (e quatro do anel oposto), enquanto para nanofibramentos classe 3, existem 3 ligações entre um dado anel e seus vizinhos.

Os modelos de nanofibramentos propostos podem ser divididos em três classes (XU et al., 2015): aquirais, quirais rígidos e quirais flexíveis. Entre os modelos aquirais, destacam-se o *tube* (3,0) e *polymer I*, que já haviam sido propostos em estudos anteriores. Entre os quirais rígidos, destaca-se o *polytwistane*. Visualmente, é possível notar

que os modelos quirais em geral possuem um formato helicoidal, diferentemente dos aquirais, que têm um formato mais retilíneo e simétrico. Dentre os quirais, uns apresentaram comportamento mais rígido (módulo de Young acima de 0,5 TPa), enquanto outros apresentaram maior flexibilidade e menor rigidez (módulo de Young abaixo de 0,5 TPa), sendo adicionalmente discriminados de acordo com esse critério no trabalho original de Xu e colaboradores (XU et al., 2015).

Entretanto, ainda se busca uma maior compreensão dos mecanismos de formação destas estruturas e como certos arranjos (dentre os possíveis) podem ser mais ou menos favorecidos. Chen e colaboradores (CHEN et al., 2015) investigaram possíveis estruturas intermediárias provenientes da formação de ligações entre moléculas de benzeno com diferentes graus de saturação (Figura 2.27). Uma análise de estabili-

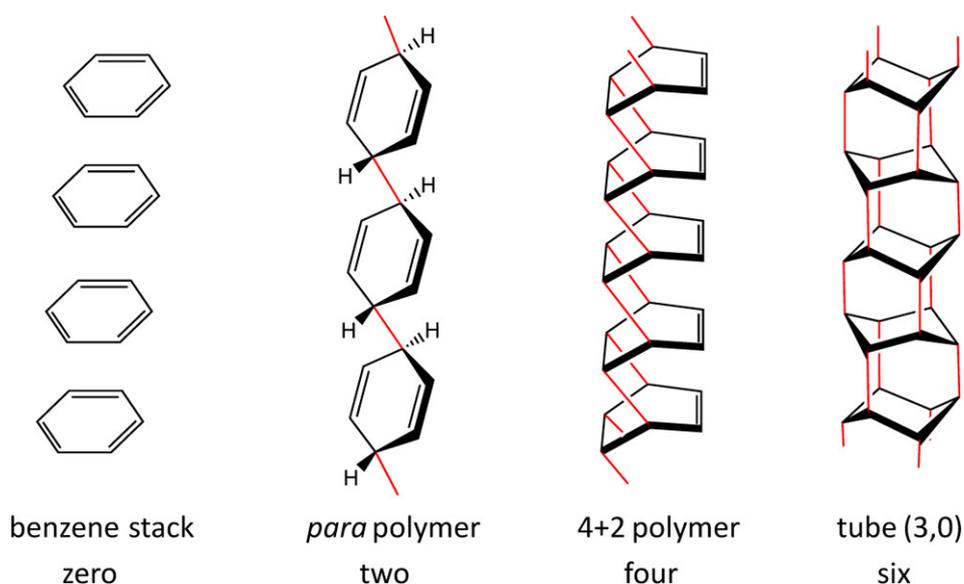


FIGURA 2.27. Graus de saturação de nanofilamentos de carbono. A primeira imagem da esquerda para a direita representa apenas moléculas de benzeno empilhadas, possuindo portanto grau de saturação zero ($DS = 0$). A segunda representa as mesmas, porém, ligando-se com as moléculas acima e abaixo, tendo grau de saturação 2 ($DS = 2$) pois cada molécula faz duas ligações. A terceira e quarta (o modelo *tube* (3,0)) seguem o mesmo raciocínio, diferindo apenas no número de ligações que cada molécula realiza ($DS = 4$ e 6 , respectivamente) (CHEN et al., 2015).

dade energética foi realizada com diversos isômeros para intermediários com variados graus de saturação. De acordo com a figura 2.28, os nanofilamentos com $DS = 6$ são os mais estáveis, porém, para chegar nessas estruturas partindo de moléculas de ben-

zeno, seria necessária uma certa energia de ativação. Este requisito se alinha com o processo experimental, uma vez que é necessária a aplicação de grandes pressões para o mesmo ocorrer. Neste mesmo trabalho, foram propostos alguns mecanismos de re-

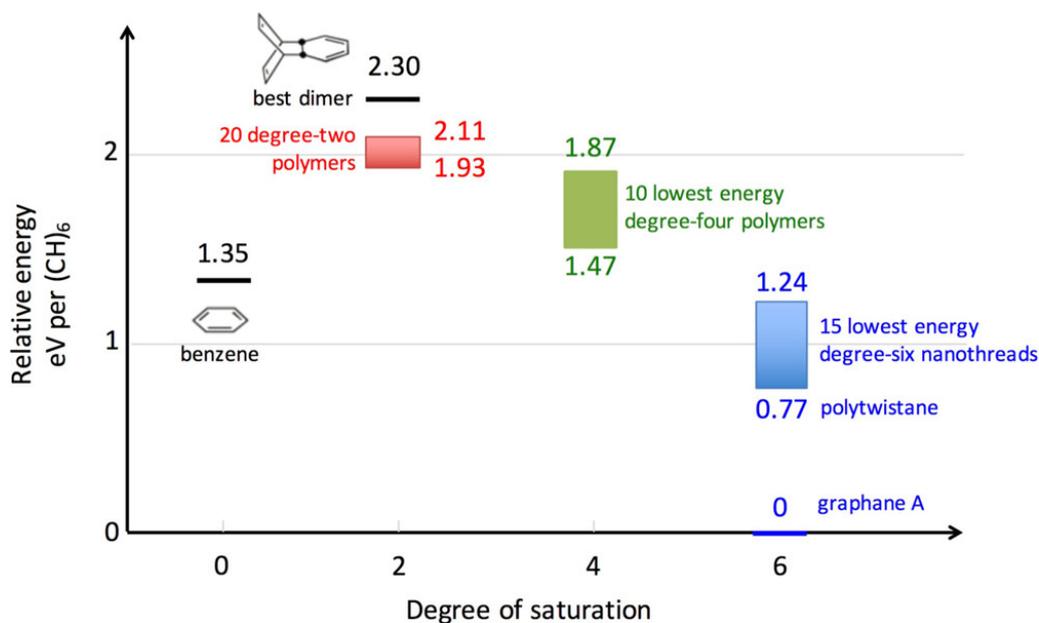


FIGURA 2.28. Patamares energéticos relativos para nanofilamentos com diferentes graus de saturação. Em vermelho, verde e azul são representados nanofilamentos com graus de saturação 2, 4 e 6, respectivamente (CHEN et al., 2015).

ação para formação dos intermediários citados anteriormente. Na parte superior da figura 2.29 é mostrado um exemplo de mecanismo, onde seria possível obter nanofilamentos com DS = 4, partindo de moléculas de benzeno empilhadas e uma reação de polimerização do tipo Diels-Alder[4+2]. Através destas estruturas intermediárias, diferentes nanofilamentos de DS = 6 poderiam ser formados, dependendo do tipo de mecanismo empregado (parte inferior da figura 2.29). Além dos modelos com DS = 6 já mencionados (Figura 2.25), também foram propostos variados modelos para nanofilamentos parcialmente saturados com DS = 4, denominados *syn*, *anti* e *syn-anti*. Estes contêm ligações duplas C=C distribuídas uniformemente ao longo da cadeia. As estruturas destes modelos são mostradas na figura 2.30. O modelo *syn* é caracterizado por possuir todas as suas ligações duplas de um mesmo lado da estrutura, diferentemente do modelo *anti*, que tem suas ligações duplas distribuídas de forma alternada. Já o modelo *syn-anti* também possui ligações duplas distribuídas de forma alternada, porém, aos pares (como se fosse uma mistura dos dois anteriores).

Em um estudo de caracterização, Duan e colaboradores (DUAN et al., 2018), obtiveram a composição de uma amostra real de nanofilamento de carbono através da técnica de ressonância magnética nuclear (Figura 2.31). É possível observar que a

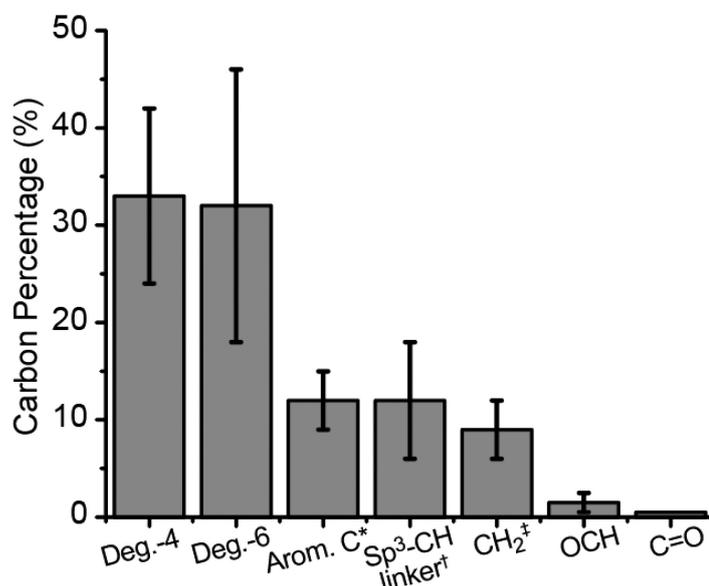


FIGURA 2.31. Composição de uma amostra de nanofilamento de carbono obtida por ressonância magnética nuclear (DUAN et al., 2018).

maior parte da estrutura da amostra possui graus de saturação 4 e 6, além de outras fases presentes em menor composição. Esta observação está de acordo com a de Fitzgibbons pois mostra que a estrutura real dos nanofilamentos é constituída por uma mistura de diferentes possíveis isômeros. Com base nestas composições experimentais, foi elaborado um modelo realístico genérico para nanofilamentos de carbono (Figura 2.32), o qual seria constituído majoritariamente de fases com graus de saturação 6, evidenciadas pela ligações azuis, e 4, evidenciadas pelas ligações em laranja.

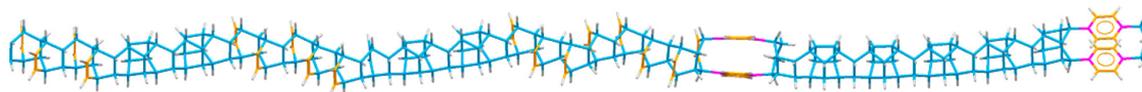


FIGURA 2.32. Modelo atômico baseado na composição de uma amostra de nanofilamentos de carbono obtida através de ressonância magnética nuclear. As ligações em azul representam ligações sp^3 , enquanto as ligações em laranja representam ligações sp^2 . (DUAN et al., 2018).

2.4.2 Propriedades Mecânicas

Nanomateriais de carbono (nanotubos, grafeno) apresentam em geral excelentes propriedades mecânicas, que os tornam promissores para diversas aplicações tecnológicas que requeiram materiais ultraresistentes e leves (JIANG et al., 2023). Nanofilamentos de carbono são caracterizados por ligações C-C sp^3 , diferentemente dos mencionados acima (formados por ligações sp^2), e diferenças no comportamento mecânico são então esperados.

Roman e colaboradores (ROMAN et al., 2015) realizaram simulações MD de deformação uniaxial, utilizando o potencial ReaxFF (DUIN et al., 2001; CHENOWETH et al., 2008), para determinar as propriedades mecânicas dos nanofilamentos. Os modelos de nanofilamentos usados foram baseados nas observações do trabalho de Fitzgibbons (FITZGIBBONS et al., 2015), mesclando fases constituídas pelos modelos *tube* (3,0) e *polymer* I. Os resultados obtidos mostraram grande rigidez e resistência mecânica, com módulo de *Young* de 167 nN, tensão de ruptura de 26,4 nN e deformação de ruptura de 14,9%, valores comparáveis aos do grafeno e nanotubos de carbono.

Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016b) analisaram a ductilidade dos nanofilamentos e como eles são afetados pela estrutura do material, especificamente pela presença de defeitos *Stone-Wales* e pelo comprimento das seções contínuas, sem defeitos. O campo de força utilizado foi o AIREBO (STUART et al., 2000). Os resultados mostraram que estes nanofilamentos de estrutura híbrida são mais frágeis nos pontos que dividem as diferentes fases. Na figura 2.33, observa-se que os pontos de maior tensão na estrutura dos nanofilamentos concentram-se nas interfaces *tube* (3,0)/*polymer* I, sendo nestes pontos onde as fraturas geralmente ocorrem. Neste mesmo estudo, observou-se que a quantidade destes defeitos interfaciais influencia na ductilidade deste material, sendo este mais dúctil com o aumento da quantidade de defeitos. A figura 2.34 mostra o aumento da deformação de ruptura conforme aumentam o número de defeitos estruturais.

Em outro trabalho de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016), verificou-se que a morfologia dos nanofilamentos também influencia as suas propriedades. A figura 2.35 mostra o comportamento mecânico de três diferentes modelos de nano-

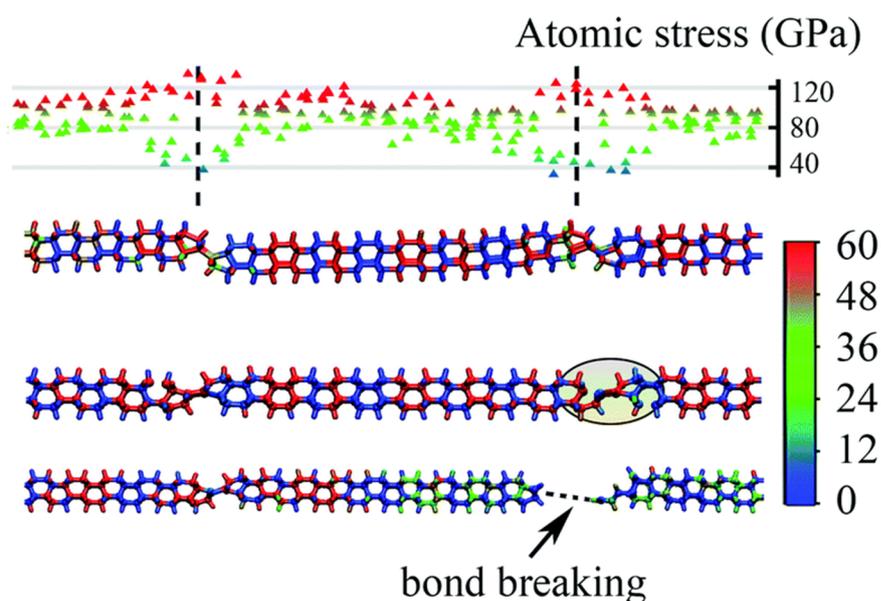


FIGURA 2.33. Distribuição da tensão ao longo do comprimento do modelo de nanofilamento *tube (3,0)/polymer I* a uma deformação de 4,6% (parte superior). É possível observar que os picos de tensão concentram-se nas regiões de interface das duas fases. Na parte inferior, é mostrada uma quebra de ligação em deformação de 11,2%, seguida do rompimento do nanofilamento em deformação de 13,4%, ambas na região da interface. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016b).

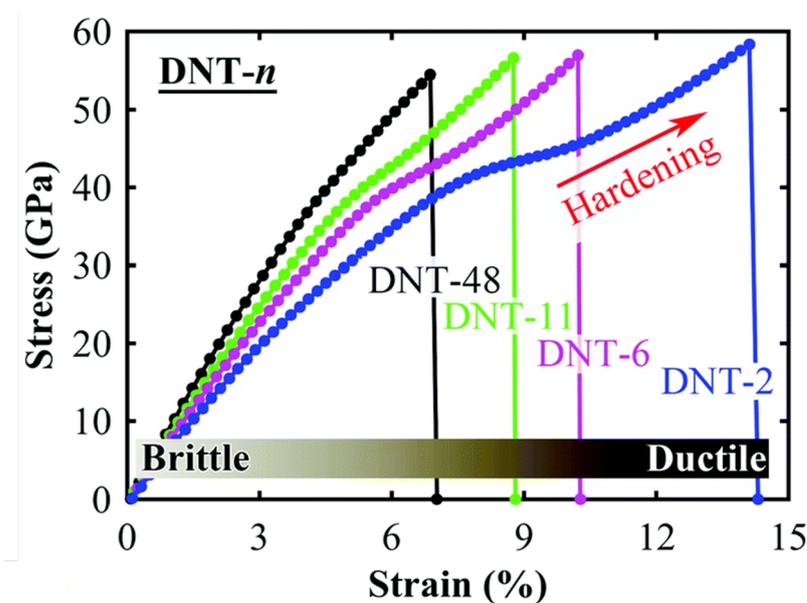


FIGURA 2.34. Curvas de tensão vs deformação para quatro diferentes modelos de nanofilamentos com diferentes quantidades de defeitos, onde quanto menor o n , maior a quantidade de defeitos. Verifica-se que nanofilamentos com mais defeitos adquirem um comportamento mais dúctil em comparação aos nanofilamentos com menos defeitos. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016b).

filamentos em simulações MD de deformação uniaxial usando o potencial AIREBO (STUART et al., 2000). Observa-se que a tensão pode estar localizada em ligações de

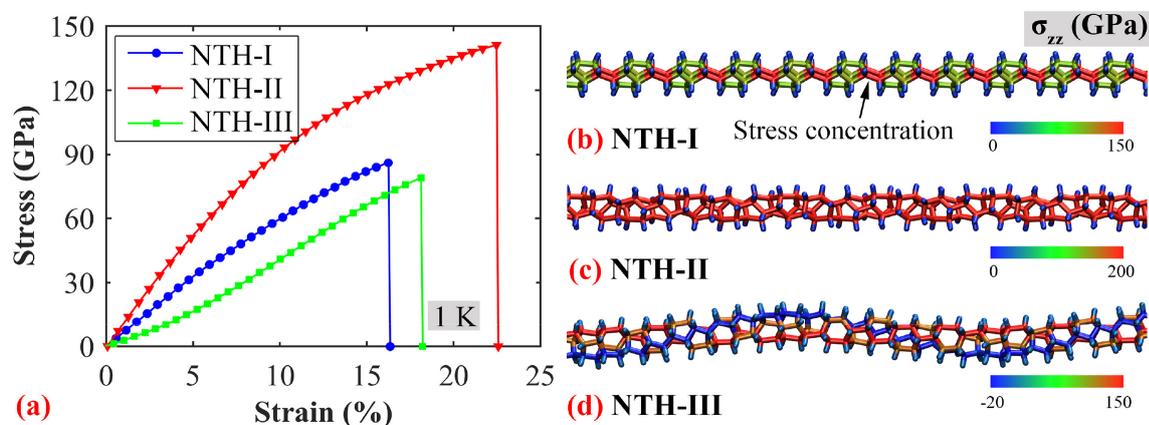


FIGURA 2.35. (a) Curvas de tensão vs deformação de três diferentes nanofilamentos a 1 K. (b-d) Distribuição das tensão ao longo do comprimento dos três sistemas a uma deformação de 12%. As ligações são coloridas de acordo com a magnitude da tensão ao longo da direção da deformação. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016).

uma orientação específica (NTH-I), distribuída de forma homogênea ao longo de todas as ligações (NTH-II), ou distribuída de forma irregular (NTH-III). As curvas de tensão-deformação correspondentes mostram que estes diferentes arranjos de fato influenciam as propriedades mecânicas. Os autores também analisaram a dependência das propriedades com a temperatura. A figura 2.36 mostra a tensão de ruptura relativa à mesma em 1 K em função da temperatura, para os três nanofilamentos analisados. Em todos os casos, a tensão de ruptura diminuiu com a temperatura, porém esta diminuição foi maior para os modelos NTH-I e NTH-III, que possuem tensões distribuídas irregularmente ao longo da estrutura.

Além dos nanofilamentos completamente saturados, as propriedades mecânicas de nanofilamentos parcialmente saturados (com insaturações ao longo da cadeia, como os ilustrados na figura 2.30), também foram investigadas por Demingos e Muniz (DEMINGOS; MUNIZ, 2019). Além destes, as versões saturadas do *syn* e *syn-anti* (*syn-sat* e *syn-anti-sat*, respectivamente) também foram estudadas. A figura 2.37 mostra as semelhanças e diferenças entre as estruturas dos modelos de nanofilamentos parcialmente e totalmente saturados. Resultados de simulações de deformação uniaxial usando cálculos DFT mostraram que os nanofilamentos com insaturações são mais fle-

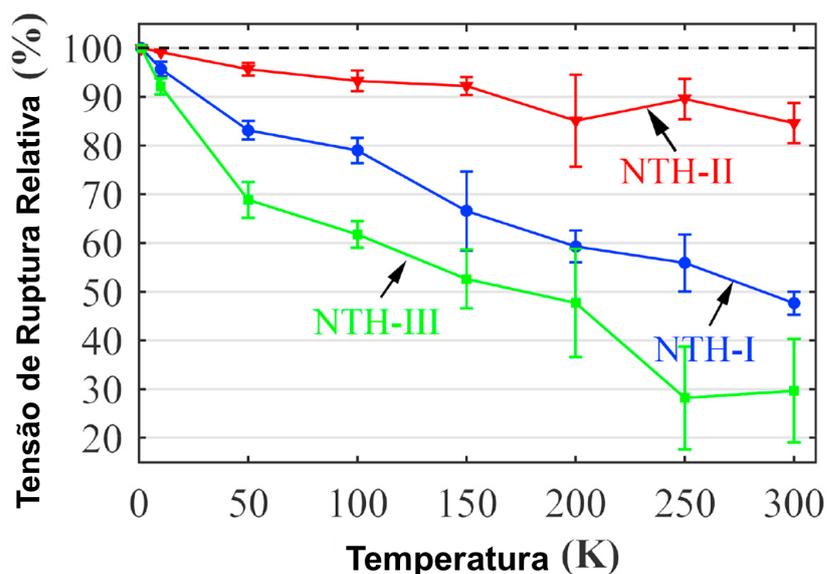


FIGURA 2.36. Tensão de ruptura relativa em função da temperatura para três nanofilamentos de estrutura distinta. As barras de erro representam o desvio padrão das tensões de ruptura calculadas a partir de simulações feitas em quadruplicata, variando os tempos de relaxação de 1 à 2,5 ns. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016).

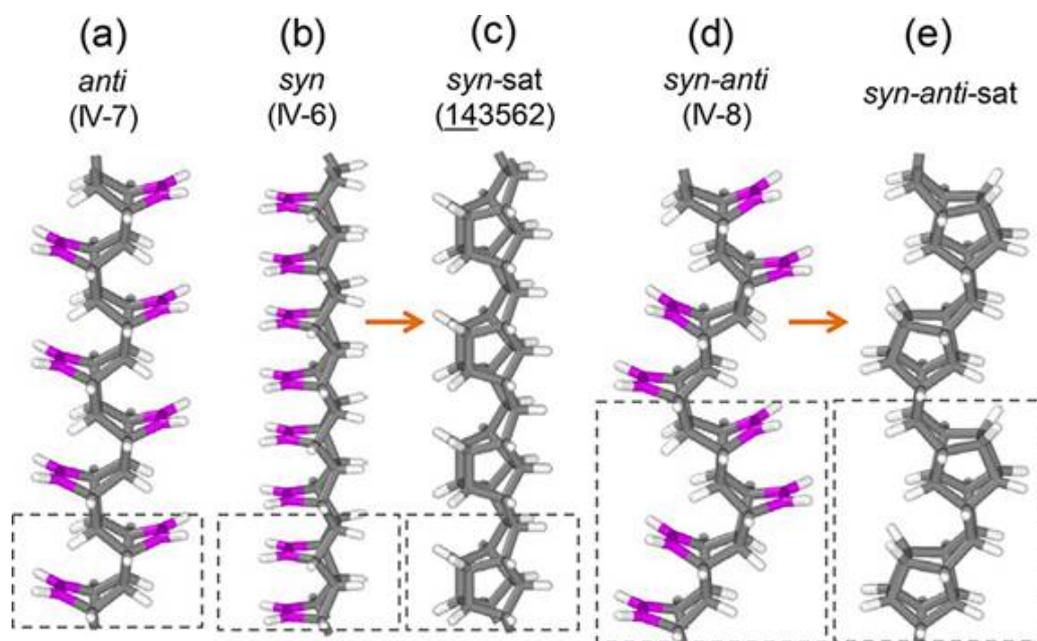


FIGURA 2.37. Estrutura dos modelos de nanofilamentos totalmente e parcialmente saturados. As ligações em cinza e magenta representam ligações sp^3 e sp^2 , respectivamente. Os quadrados pontilhados delimitam a célula unitária de cada modelo e as setas em laranja indicam as estruturas correspondentes com diferentes graus de saturação. Adaptado de Demingos e Muniz (DEMINGOS; MUNIZ, 2019).

TABELA 2.2. *Band gap* eletrônico dos modelos de nanofilamentos propostos por Xu (XU et al., 2015).

ID	E_{gap} (eV)
123456	3,89
135462	4,55
135462	4,79
132546	4,16
134562	4,53
135462	4,55
135246	4,23
136254	4,27
136425	4,28
136524	4,24
143562	4,51
143562	4,11
143652	3,52
145263	4,19
153624	4,48

xíveis e possuem uma tensão de ruptura menor que seus correspondentes totalmente saturados, porém na mesma ordem de magnitude, apresentando também uma elevada resistência. Essa menor resistência se deve ao menor número de ligações sp^3 por seção transversal (orientadas ao longo da direção da deformação aplicada) comparado aos completamente saturados (demais átomos em hibridização sp^2 estão pendurados ao longo da cadeia principal).

2.4.3 Propriedades Eletrônicas

No mesmo trabalho de Xu e colaboradores citado anteriormente (XU et al., 2015), realizou-se uma análise do *band gap* eletrônico para os quinze modelos de nanofilamentos saturados via cálculos DFT. A tabela 2.2 mostra os *band gaps* de cada isômero analisado. Como já esperado, devido à hibridização sp^3 das ligações químicas presentes, nanofilamentos de carbono totalmente saturados mostraram um caráter isolante (analogamente ao diamante, por exemplo). No entanto, Demingos e Muniz (DEMINGOS; MUNIZ, 2019) demonstraram que a presença de insaturações pode alterar estas propriedades. Através de cálculos DFT envolvendo os nanofilamentos parcialmente saturados (*syn*, *syn-anti* e *anti*), observou-se um decréscimo do *band gap*, justificado

TABELA 2.3. Valores dos *band gaps* para os modelos de nanofilamentos parcialmente saturados e seus correspondentes totalmente saturados. Adaptado de Demingos e Muniz (DEMINGOS; MUNIZ, 2019).

Modelo	E_{gap} (eV)
anti	3,96
syn	1,84
syn-sat	4,25
syn-anti	3,46
syn-anti-sat	4,45

pela inserção de novos estados eletrônicos pelas ligações sp^2 . A tabela 2.3 mostra os *band gaps* preditos para os modelos de nanofilamentos parcialmente saturados frente aos mesmos para seus correspondentes totalmente saturados.

2.4.4 Aplicações

Assim como no caso dos nanotubos de carbono, nanofilamentos de carbono também possuem diversas aplicações em potencial, como em nanocompósitos, nanofibras, armazenamento de energia, entre outras. Todavia, a maior parte dos estudos que abordam estas aplicações consistem em simulações de modelos teóricos simples.

Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016a) estudaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de polietileno e nanofilamentos de carbono usando simulações MD. Foram realizados testes que simulam a retirada de um nanofilamento de dentro da matriz polimérica, de modo a avaliar a transferência de carga entre as fases. Duas formas de se fazer essa retirada foram aplicadas. Uma delas foi aplicar uma velocidade constante a uma extremidade do nanofilamento, em que apenas a extremidade de carregamento era rígida e o restante era flexível/deformável. O outro esquema consistia em aplicar uma velocidade constante a todo o nanofilamento, tratando o mesmo como um corpo rígido. Antes dos testes, os modelos foram relaxados sob o *ensemble* NVE por 200 ps. A simulação de remoção foi então conduzida até que o nanofilamento fosse completamente retirado. Para a descrição das interações polímero-nanofilamento e as ligações constituintes de ambos os materiais, foram utilizados, respectivamente, o potencial de Lennard-Jones (JONES, 1924) e o campo de força consistente para polímeros (PCFF) (SUN et al., 1994). Observou-se uma leve melhora nas propriedades mecânicas

do polímero, as quais foram atribuídas à superfície irregular dos nanofilamentos, que promove um melhor contato entre os dois materiais. A figura 2.38 ilustra a forma com que o nanofilamento foi inserido no polietileno e a morfologia das respectivas superfícies. No entanto, o desempenho ganho com a utilização dos nanofilamentos não foi

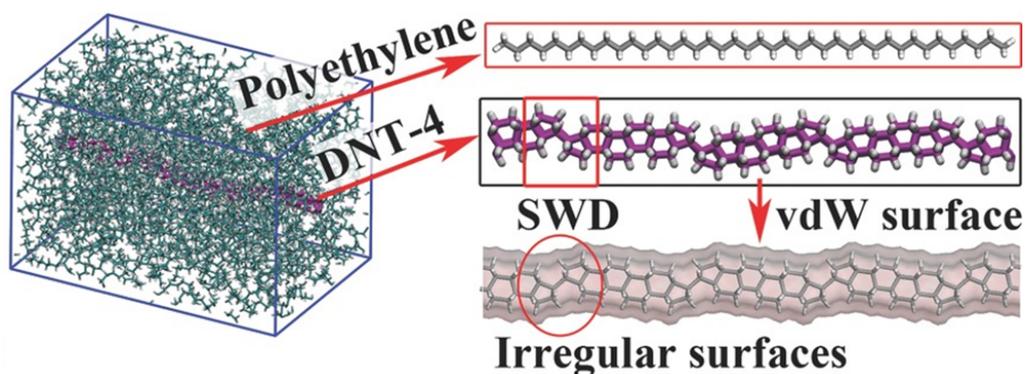


FIGURA 2.38. À esquerda, é ilustrado o modelo atômico de um nanocompósito constituído de polietileno e um nanofilamento de carbono. À direita, são mostradas as superfícies de contato entre o polietileno e o nanofilamento e a superfície de Van der Waals do nanofilamento. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2016a).

significativo se comparado com a utilização de nanotubos de carbono. Notou-se uma maior resistência ao cisalhamento interfacial promovida pelos nanofilamentos em relação aos nanotubos quando utilizados em polímeros mais complexos, como relatado por Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2018) ao estudarem a influência dos nanofilamentos em PMMA. A figura 2.39 mostra os ganhos de rigidez de nanocompósitos de PMMA construídos, tanto com nanotubos, quanto com nanofilamentos de carbono no seu interior. A partir da análise das curvas de tensão *vs* deformação, fica evidente que os nanocompósitos constituídos de nanofilamentos apresentaram uma maior rigidez que os constituídos por nanotubos. Outros trabalhos publicados recentemente (ZHAN et al., 2021; LI et al., 2021) também demonstraram o aprimoramento das propriedades de materiais poliméricos com a adição de nanofilamentos de carbono.

Também foi estudada a aplicação de nanofilamentos de carbono como nanofibras formadas através de feixes torcidos. Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2017) realizaram um estudo que comparou a capacidade de transferência de carga e o limite elástico torcional de feixes de nanotubos e de nanofilamentos, usando simulações MD com o potencial AIREBO (STUART et al., 2000). Para construir estes sistemas, uma

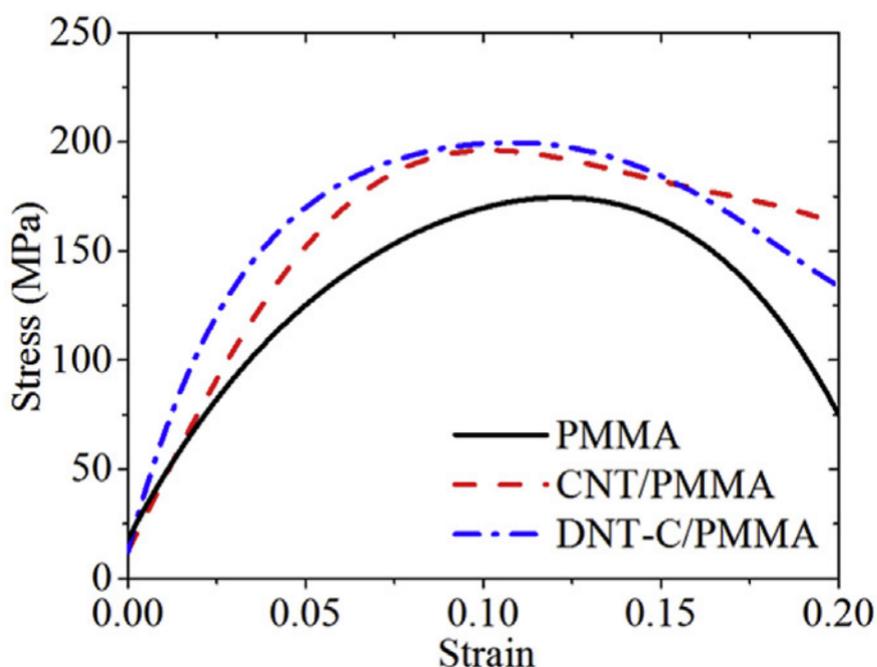


FIGURA 2.39. Curvas da tensão em função da deformação para três modelos atômicos constituídos por PMMA (curva preto), compósito de PMMA (curva em vermelho) com nanotubos de carbono e compósito de PMMA com nanofilamentos de carbono (curva em azul). Adaptado de Zhang e colaboradores (ZHANG et al., 2018).

carga de torção constante foi aplicada para deformar as estruturas iniciais. Todas as simulações de torção foram realizadas com condições de contorno não periódicas, e uma extremidade da amostra foi totalmente fixada com a outra extremidade livre na direção longitudinal. A figura 2.40a mostra as curvas de densidade de energia de deformação gravimétrica em função do ângulo de torção para feixes formados por nanofilamentos e nanotubos. As figuras 2.40b e 2.40c mostram as estruturas atômicas dos dois tipos de feixes. Os feixes constituídos de nanofilamentos mostraram um maior limite elástico torcional (quase 3 vezes maior) e também uma maior capacidade de transferência de carga devido a sua superfície irregular, a qual possibilitou um melhor contato entre os nanofilamentos. Os feixes de nanofilamentos não sofreram o fenômeno de achatamento observado nos feixes de nanotubos. A presença destes achatamentos faz com que a energia de deformação gravimétrica se acumule rapidamente, conforme observado na figura 2.40a, provocando a ruptura da fibra em um grau de torção inferior se comparado com as fibras construídas com nanofilamentos. Além disso o fenômeno de achatamento causam um problema de reversibilidade, já que uma vez achatado, não foi observado o retorno do feixe ao estado original. Em outro estudo desenvolvido

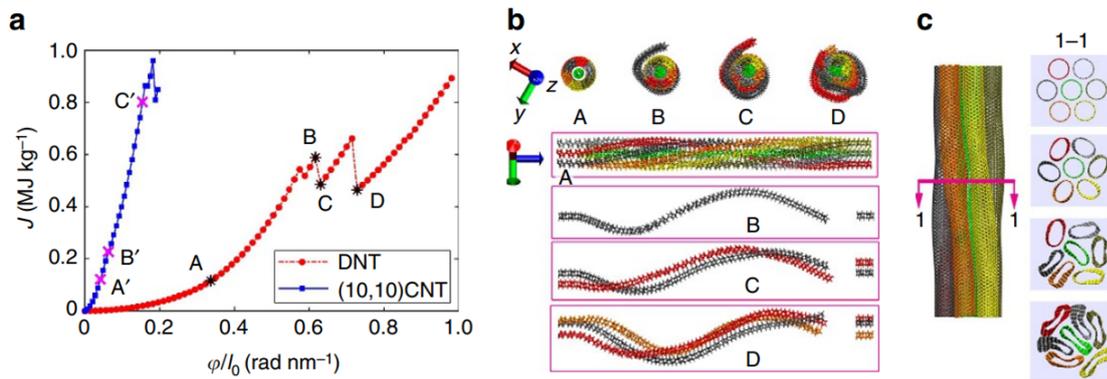


FIGURA 2.40. Comparações entre nanofibras constituídas por nanotubos de carbono e nanofilamentos de carbono quanto a deformações torcionais. a) Densidade de energia de deformação gravimétrica em função da taxa de torção para nanofibras constituídas de nanotubos de carbono (em azul) e nanofilamentos de carbono (em vermelho). b) Mudanças estruturais observadas em nanofibras baseadas em nanofilamentos sob diferentes taxas de torção. c) Achatamento observado em nanofibras baseadas em nanotubos. À esquerda, é mostrada a vista lateral, enquanto que à direita observa-se a seção transversal das nanofibras. Adaptado de Zhan e colaboradores (ZHAN et al., 2017).

por Zhan (ZHAN et al., 2020), foi analisada a capacidade de armazenamento de energia destas nanofibras em função da torção exercida. Estes materiais exibiram uma alta densidade de energia mecânica, tornando-se alternativas promissoras a serem utilizadas em dispositivos de armazenamento energético.

2.4.5 Limitações dos Potenciais Interatômicos Existentes

Como mostrado nas seções anteriores, os principais potenciais interatômicos utilizados para descrever as interações existentes nos nanofilamentos de carbono são o ReaxFF e AIREBO, além das diferentes parametrizações destes utilizadas em cada estudo. Nenhuma destas parametrizações, no entanto, foi otimizada levando em consideração o arranjo incomum característico dos nanofilamentos de carbono. Dentre os trabalhos mencionados anteriormente, Zhan et al. (2020), Zhan et al. (2016b), Zhan et al. (2016), Zhan et al. (2016a), Zhu e Ertekin (2016), Zhan et al. (2017) utilizaram o AIREBO. Roman et al. (2015) por sua vez utilizou o ReaxFF com a parametrização CHO (CHENOWETH et al., 2008). Portanto, uma análise da aplicabilidade desses potenciais se torna necessária para garantir a obtenção de resultados confiáveis, e entender a limitação da ferramenta usada.

Silveira e Muniz (SILVEIRA; MUNIZ, 2017) compararam a performance destes potenciais interatômicos clássicos frente a cálculos quânticos (DFT, empregando o funcional de troca-correlação GGA), na predição do comportamento mecânico de quatro modelos de nanofilamentos em processos de deformação uniaxial. Foi observado que para modelos mais simples, como o *tube* (3,0) (DNT-A), os potenciais clássicos obtêm uma performance razoável, embora alguns ainda superestimem as propriedades mecânicas (Figura 2.41a). Isso se deve à similaridade da estrutura desse nanofilamento com a do diamante (corretamente predito pelo AIREBO, por exemplo), sendo os comprimentos e ângulos de ligação similares. Todavia, o que se observa de modo geral são desvios tanto qualitativos quanto quantitativos, em comparação à descrição predita pelos cálculos quânticos. Além disso, também foram verificados comportamentos anômalos, tanto para as curvas de tensão *vs* deformação (Figura 2.41), quanto para as curvas do comprimento de ligação característico *vs* deformação (Figura 2.42). Estes comportamentos podem ser explicados pelo fato de que esses materiais possuem um arranjo atômico de ligações *sp3* mais incomum, que difere do encontrado no diamante e em outros materiais similares como o grafano, e que não foram utilizados na calibração dos parâmetros de tais potenciais.

A tabela 2.4 apresenta uma comparação entre potenciais clássicos e cálculos DFT na predição do módulo de Young e da tensão de ruptura dos quatro modelos de nanofilamentos estudados. Observou-se que as predições de todos os potenciais clássicos,

TABELA 2.4. Predições do módulo de Young e da tensão de ruptura para quatro modelos de nanofilamentos de carbono.^a

	Y_m (nN)			σ (nN)		
	DFT	MD-AIREBO	MD-ReaxFF ^b	DFT	MD-AIREBO	MD-ReaxFF
DNT-A	168	214	136/136	15,7	15,5	24,0/21,5
DNT-B	130	82	138/88	12,6	9,8	16,1/17,9
DNT-C	125	55	144/87	11,3	9,2	17,0/14,6
DNT-D	64	55	78/83	9,7	8,7	13,4/13,7

^a Adaptado de Silveira e Muniz (SILVEIRA; MUNIZ, 2017).

^b Os dois valores presentes se referem, respectivamente, às parametrizações ReaxFF-CHO (CHENOWETH et al., 2008) e ReaxFF-FC (SINGH et al., 2013)(MUELLER et al., 2010).

para o módulo de Young, em geral, se distanciaram do predito pelo DFT, com exce-

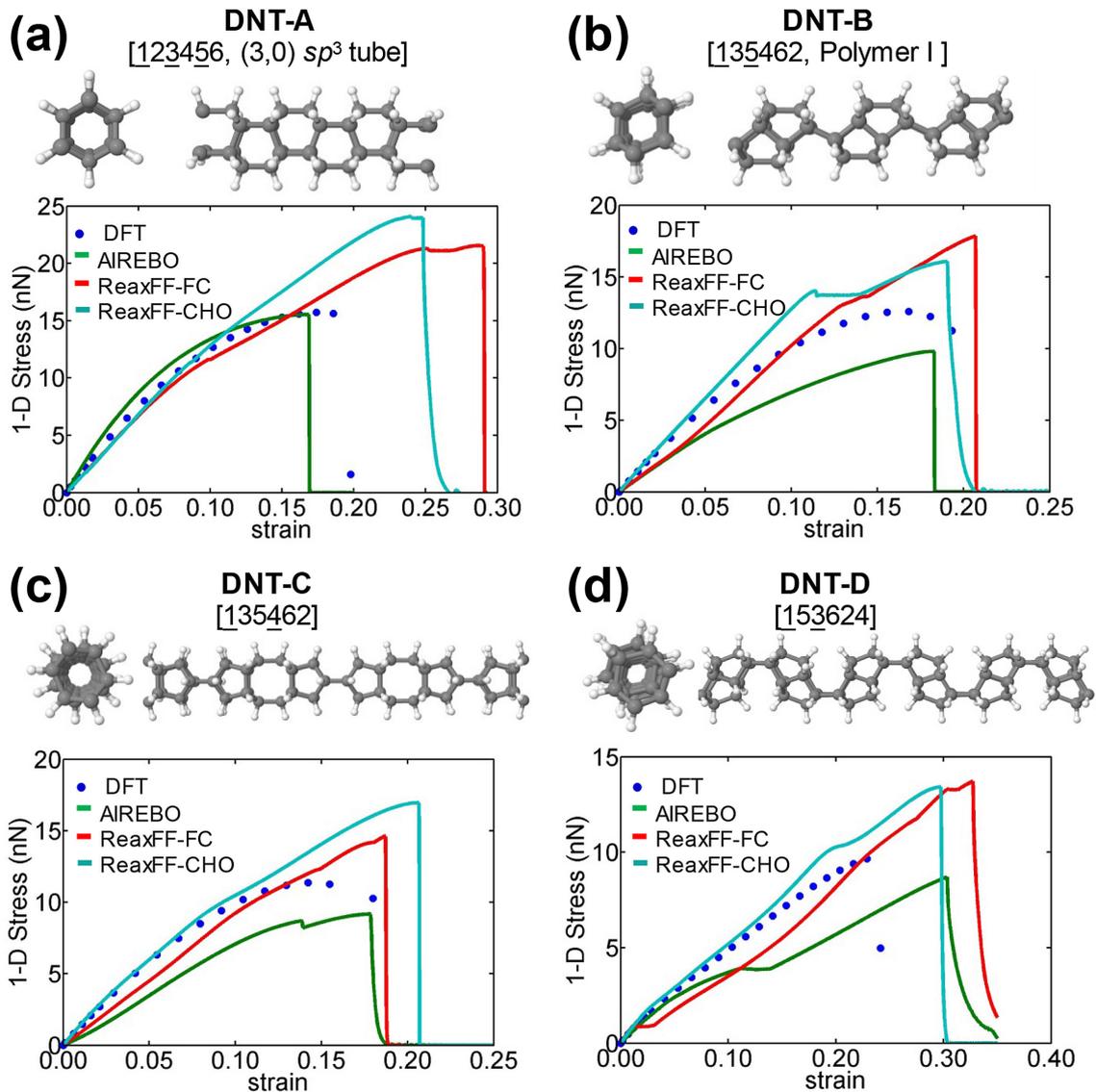


FIGURA 2.41. Curvas de tensão em função da deformação uniaxial de quatro modelos de nanofilamentos de carbono. As curvas pontilhadas em azul escuro são referentes a cálculos DFT. As curvas em verde, azul claro e vermelho correspondem, respectivamente, aos potenciais AIREBO (STUART et al., 2000), Reax-CHO (CHENOWETH et al., 2008) e Reax-FC (SINGH et al., 2013) (MUELLER et al., 2010). Adaptado de Silveira e Muniz (SILVEIRA; MUNIZ, 2017).

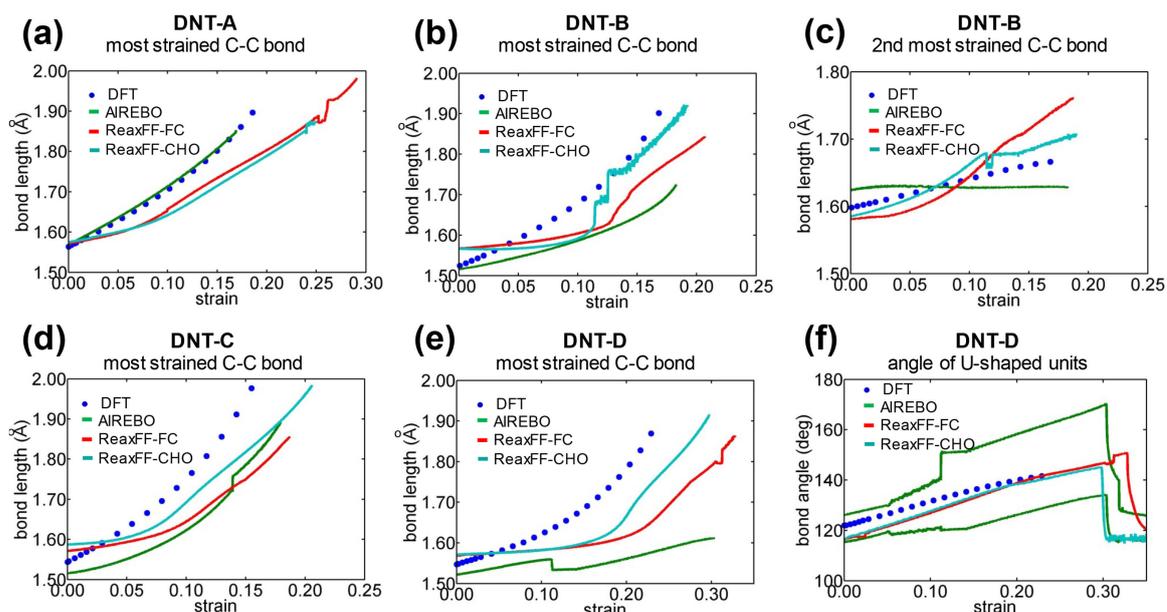


FIGURA 2.42. Comprimento de ligação característico (e ângulo de ligação característico no caso do modelo DNT-D, no canto inferior direito) em função da deformação uniaxial de quatro modelos de nanofilamentos de carbono. As curvas pontilhadas em azul escuro são referentes a cálculos DFT. As curvas em verde, azul claro e vermelho correspondem, respectivamente, aos potenciais AIREBO (STUART et al., 2000), ReaxFF-CHO (CHENOWETH et al., 2008) e ReaxFF-FC (SINGH et al., 2013)(MUELLER et al., 2010). Adaptado de Silveira e Muniz (SILVEIRA; MUNIZ, 2017).

ção da predição realizada pelo ReaxFF-CHO para nanofilamento DNT-B (*polymer I*). De forma geral, ambas as parametrizações do ReaxFF superestimaram as tensões e deformações de ruptura (desvios de até 50% e 65%, respectivamente). O AIREBO, por sua vez, subestima as tensões de ruptura (até 22%) e superestima as deformações de ruptura (até 32%). No entanto, apesar destes desvios quantitativos, estes potenciais foram capazes de prever o ordenamento dos quatro modelos estruturais em relação às propriedades calculadas, como os mais rígidos, os que obtiveram maiores tensões e deformações de ruptura, assim como os que obtiveram os maiores e menores coeficientes de *Poisson*. Ainda a respeito das tensões de ruptura, a única predição razoável foi obtida pelo potencial AIREBO para o modelo DNT-A (*tube (3,0)*), haja vista a semelhança deste com a estrutura do diamante.

Como observado no trabalho supracitado, os potenciais clássicos comumente empregados (AIREBO e ReaxFF com diferentes parametrizações) podem falhar de forma significativa na predição do comportamento mecânico de nanofilamentos de carbono em geral, com exceção dos mais simples como o *tube (3,0)*, exigindo cautela

na interpretação dos resultados obtidos. Tendo isso em vista, novas parametrizações ou potenciais que sejam otimizados com dados adequados (usando configurações atômicas diversas típicas dos nanofilamentos), são desejáveis para a realização de futuros trabalhos e obtenção de resultados mais confiáveis.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Modelos Atomísticos

Para se ter um potencial interatômico capaz de prever corretamente as forças e energias e, conseqüentemente, as estruturas atômicas e geometrias de nanofilamentos de carbono com as mais variadas morfologias, como mostrado na seção 2.4.1, é necessário dispor de uma base de dados suficientemente grande, composta por estruturas em variadas configurações.

A base de dados utilizada para treinar a rede neural foi construída utilizando uma parte das estruturas propostas no trabalho de Xu e colaboradores (XU et al., 2015). Além das quinze estruturas mais estáveis relatadas pelo estudo (apresentadas na Figura 2.25), tomando apenas a célula unitária, foram construídas mais cinco estruturas adicionais a partir da replicação das células unitárias das estruturas originais (Figura 3.1). Este procedimento realizado com as estruturas que possuíam as menores células unitárias, para que além do estiramento e compressão axiais, fosse possível observar fenômenos como flexão e torção da estrutura.

Em busca de ampliar a capacidade de generalização do aprendizado da rede neural quanto ao reconhecimento de padrões associados aos arranjos atômicos, foram adicionados à base modelos de nanofilamentos parcialmente saturados e também outros derivados destes. Os modelos *anti*, *syn-anti* e *syn-anti-sat* (ilustrados na seção 2.4.2) foram retirados do trabalho de Demingos e Muniz (2019).

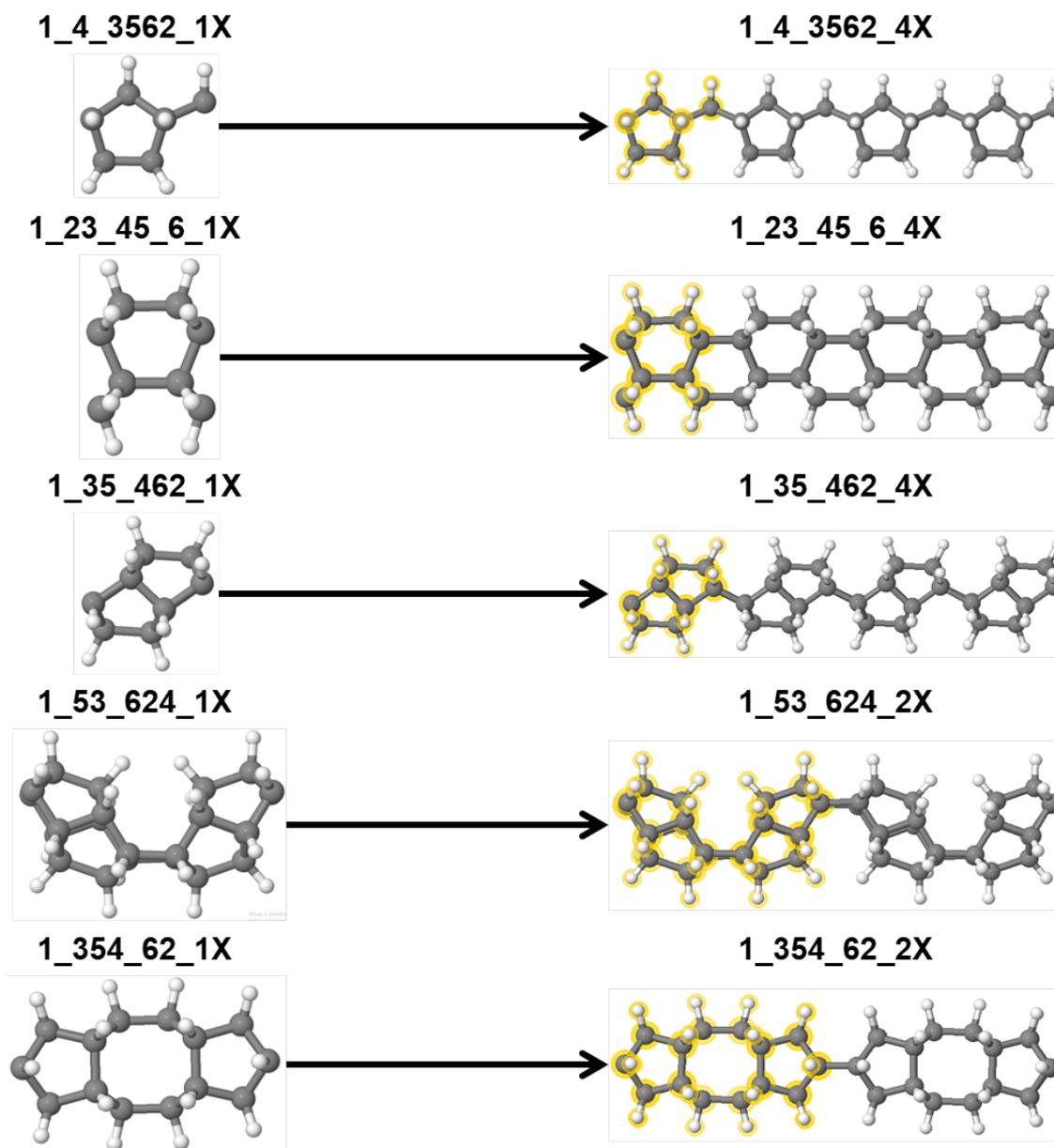


FIGURA 3.1. Células unitárias que foram replicadas para gerar nanofilamentos mais longos. A última parte do código de cada estrutura se refere ao número de vezes que a célula unitária foi replicada.

3.2 Geração das Bases de Dados

A base de dados inicial utilizada para o treino da rede neural foi obtida a partir de simulações de dinâmica molecular clássica, realizadas com o pacote computacional LAMMPS (<http://lammps.sandia.gov>, versão 3 de Março de 2020) (PLIMPTON, 1995). Para a realização das simulações, foram utilizados os supercomputadores Santos Dumont, pertencente ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) e Gauss, pertencente Centro Nacional de Supercomputação (CESUP).

As estruturas utilizadas foram os 15 modelos originais (Figura 2.25), propostos por Xu et al. (2015), as cinco supercélulas estendidas conforme a Figura 3.1, e os nanofilamentos parcialmente saturados *anti*, *syn-anti* e *syn-anti-sat*. Com o intuito de gerar configurações atômicas que abrangessem satisfatoriamente a superfície de energia potencial (PES) de uma forma relativamente barata em relação aos métodos de primeiros princípios, utilizou-se o potencial reativo ReaxFF (DUIN et al., 2001), com a parametrização FC (MUELLER et al., 2010). Esta prática é citada na revisão de Unke et al. (2021). As simulações foram conduzidas à 1000 K, visando abranger a maior faixa de comprimentos e ângulos de ligação possível, através da grande perturbação causada pelas flutuações em alta temperatura. O passo de tempo utilizado foi de 0,2 fs. Foi utilizado o *ensemble* NPT, empregando o termostato e barostato de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984), para controle da tensão ao longo da direção axial (mantida a zero). As caixas de simulação foram dimensionadas de forma a permitir que as células unitárias apenas interagissem, periodicamente, ao longo do eixo axial (eixo z). Os comprimentos da caixa em x e y foram ajustados em 100 angstroms para garantir que não houvesse interação periódica nessas direções. Afim de verificar um possível aprimoramento do desempenho do NNP, através da inclusão de estruturas fora do equilíbrio, foram criadas bases de dados com estruturas cujas células foram deformadas em 5%. Foram testadas bases contendo somente estruturas equilibradas ou somente estruturas deformadas, assim como por 50% de cada. Após a verificação da base mais promissora, a mesma foi incrementada com configurações advindas de extrapolações da rede neural, observadas nos testes com simulações MD. Após mais uma bateria de testes, essa nova base teve suas energias e forças re-calculadas, utilizando DFT. Cada uma destas etapas e bases geradas serão discutidas a seguir.

3.2.1 Base com Estruturas Equilibradas via ReaxFF

Inicialmente, os nanofilamentos foram submetidos a uma etapa de relaxação estrutural com o objetivo de levá-los a conformações energeticamente mais favoráveis. Após esta etapa, as simulações foram conduzidas em 0,1 K por 10000 passos (2×10^3 fs), seguidos de uma rampa de aquecimento até 1000 K que foi efetuada também por 10000 passos. Por fim, a temperatura de 1000 K foi mantida por mais 100000 passos (2×10^4 fs). Os dados de energia e força foram coletados nesta última etapa a cada 100 passos, ou seja, para cada estrutura simulada, foram coletadas 1000 conformações atômicas diferentes.

Partindo dos dados coletados nas simulações de MD, buscou-se coletar as conformações mais diversas possíveis do ponto de vista tanto energético, quanto das forças atômicas, evitando dessa forma que a rede neural recebesse dados muito semelhantes, o que não contribuiria com o processo de aprendizagem do modelo. Foram então selecionadas conformações representativas de cada grupo de modo a completar 75 conformações por nanofilamento simulado, totalizando 1500 conformações, as quais foram utilizadas no procedimento de treino e teste da rede neural. Segundo Behler (2015), esta quantidade de conformações é considerada como suficiente para um conjunto inicial de dados referentes a sistemas de pequenas dimensões, como no presente estudo, que compreende sistemas entre 24 e 264 átomos. A Figura 3.2 mostra um exemplo representativo da distribuição das energias e forças (representadas pelo cálculo da norma das componentes x , y e z) das conformações geradas em uma simulação com o potencial ReaxFF. Observa-se que estas abrangem uma ampla região de energia e forças, e muitas apresentam valores muito próximos entre si. Com base nesta distribuição inicial, foram selecionados pontos igualmente espaçados entre si (energicamente), de forma a evitar a seleção de pontos muito semelhantes, o que forneceria informações redundantes à rede neural. É possível notar uma distribuição relativamente uniforme das conformações selecionadas (destacadas em um tom mais forte), tanto do ponto de vista energético quanto de forças, mostrando que o algoritmo teve sucesso em selecionar configurações representativas de todo o espectro.

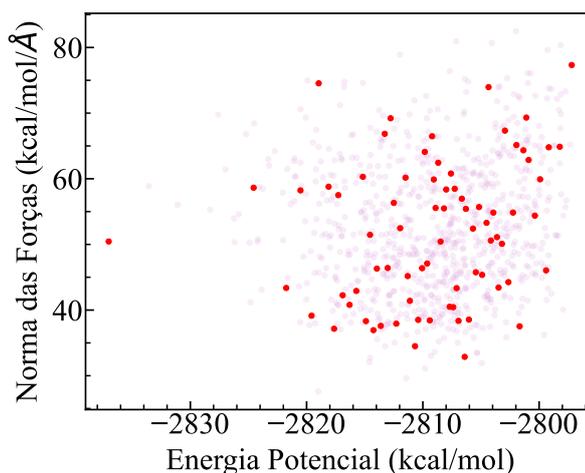


FIGURA 3.2. Exemplo de distribuição das energias potenciais e da norma das componentes das forças atômicas previstas em simulações MD pelo potencial ReaxFF. Cada ponto está relacionado com uma determinada conformação estrutural calculada em um determinado passo de tempo. Os pontos destacados indicam as configurações selecionadas para compor a base de dados.

3.2.2 Base com Estruturas Deformadas via ReaxFF

Alternativamente, foi construída uma base de dados de estruturas com 5% de deformação, porém, com a mesma quantidade de configurações, objetivando uma melhor capacidade de predição de energias para configurações distante das de equilíbrio. O fluxograma das simulações seguido para a geração desta nova base foi muito semelhante ao descrito na seção anterior, apenas incluindo uma etapa adicional de deformação antes do aquecimento a 1000 K.

Primeiramente, foi realizada uma etapa de minimização seguida de uma relaxação a 0,1 K por 10^4 fs. Posteriormente, efetuou-se uma deformação de 5% em 5×10^4 fs, seguida da rampa de aquecimento a 1000 K estabelecida por 10^5 fs. Esta última ocorreu com as extremidades da caixa de simulação fixas de forma a manter a deformação arbitrada ao logo do processo de aquecimento. Por último, a temperatura de 1000 K foi mantida constante também por 10^5 fs, sob as mesmas condições mencionadas anteriormente.

3.2.3 Base com Estruturas Deformadas e Equilibradas via ReaxFF

Afim de avaliar a influência das estruturas deformadas e equilibradas na predição do modelo, construiu-se uma terceira base com 50% das configurações atômicas presentes em cada uma das bases anteriores. Os dados de cada base foram selecionados de forma aleatória e agregados a essa nova base.

3.2.4 Base Gerada com Cálculos DFT

Tomaram-se as configurações atômicas geradas pelo potencial ReaxFF (Seção 3.2.1 mais configurações, cujas inclusões serão elucidadas na Seção 3.4.1.1) e calcularam-se as energias e forças usando cálculos DFT, para obtenção de um novo NNP, que tenha a precisão destes cálculos de primeiros princípios. Os cálculos foram realizados usando a aproximação de gradiente generalizado (GGA/PBE) como funcional de troca-correlação, juntamente com a correção semi-empírica de Grimme (D3) para descrever as interações de van der Waals. Os núcleos iônicos foram descritos com pseudopotenciais do tipo PAW, sendo tratados explicitamente somente os elétrons de valência. Ondas planas foram aplicadas na expansão dos orbitais de *Kohn-Sham*. A energia de corte para as autofunções foi otimizado, utilizando as estruturas *tube* (3,0) e 135246, e definido em 50 Ry. A energia de corte para densidade de carga foi definido em 400 Ry. As malhas de *kpoints* foram também otimizadas, utilizando estruturas com diferentes células unitárias (*tube* (3,0) e 135246) e definidos de forma proporcional ao comprimento da supercélula, para manter aproximadamente o mesmo espaçamento no espaço recíproco. Os valores ótimos foram aplicados de forma equivalente aos outros nanofilamentos. Todos os cálculos foram realizados com o pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2009). Resultados dos testes de convergência realizados para definir os parâmetros supracitados encontram-se no Apêndice B.

Foram incluídas também configurações atômicas para todos os 15 nanofilamentos equilibradas pelos cálculos DFT, otimizando as posições atômicas e o comprimento da supercélula. Isto foi necessário visto que as configurações de equilíbrio preditas pelo ReaxFF não são exatamente iguais às preditas pelos cálculos DFT em questão, e é importante que o NNP preveja corretamente esta situação. As configurações interme-

diárias durante o processo de relaxação também foram incorporadas à base, a fim de conferir estruturas fora do equilíbrio ao algoritmo. Os nanofilamentos parcialmente saturados e derivados (*anti*, *syn-anti* e *syn-anti-sat*) também foram relaxados e adicionados à base.

Em busca de melhorar a acurácia do modelo frente às propriedades mecânicas dos modelos testados, foram selecionadas 10 diferentes estruturas, sendo 5 de caráter mais rígido (123456, 135462, 135462, 153624 e 143562) e 5 de caráter mais flexível (135462, 136425, 136254, 143562 e 143652). Partindo destas, calculou-se as energias e forças em diferentes graus de deformação da célula unitária, através de relaxações estruturais conduzidas por DFT. Estes novos dados foram incorporados à base, a qual foi utilizada em um novo treino. Com o modelo re-treinado, os testes citados anteriormente foram refeitos.

Com a nova base formada (totalizando 3111 estruturas), a rede foi re-treinada com a mesma metodologia aplicada na seção 3.3. Os parâmetros de treino utilizados foram os mesmos empregados com a base construída a partir do ReaxFF.

3.3 Procedimento de Treino

A ferramenta utilizada para realizar o treino das redes neurais foi o n2p2 (SINGRABER et al., 2019a) (SINGRABER et al., 2019b), que é uma implementação do modelo HDNNP (introduzido na Seção 2.3.1.2). Este possui uma interface com o LAMMPS por meio do *pair_style nnp*, o que permitiu a utilização dos modelos de rede neural obtidos, no cálculo da energia potencial em simulações MD, substituindo o uso de potenciais clássicos. Assim como na realização das simulações MD, para efetuar os treinamentos das redes neurais, foram utilizados os recursos computacionais dos supercomputadores Santos Dumont e Gauss.

Para o conjunto inicial de funções de simetria, foram utilizados 5 grupos de parâmetros para as funções de simetria radiais (Equação 2.20) e 3 grupos para cada um dos tipos de funções de simetria angulares (Equações 2.21 e 2.23). As combinações entre os grupos de parâmetros totalizaram 82 funções de simetria para cada elemento

do sistema, quantidade avaliada como suficiente segundo a literatura para a dimensão do raio de corte utilizado (BEHLER, 2021). Os valores utilizados para cada conjunto de parâmetros foram definidos através de heurísticas propostas por Imbalzano et al. (2018). Para todas as funções de simetria, foi utilizado um raio de corte de 6 Å, valor comumente utilizado para sistemas compostos por carbono e hidrogênio (MIKSCH et al., 2021). Os valores dos parâmetros das funções de simetria estão presentes na seção A do apêndice, onde e_1 e e_2 são os elementos dos átomos vizinhos; η , r_s , λ e ζ são os parâmetros das funções de simetria radiais e angulares; e r_c o raio de corte.

O procedimento de treino das redes neurais foi dividido em 5 etapas: normalização da base de dados; normalização das funções de simetria e cálculo das suas estatísticas; exclusão de funções de simetria desnecessárias; nova avaliação das funções de simetria (repetição da segunda etapa) e por último, o treino da rede neural.

3.3.1 Normalização da Base de Dados

A normalização da base de dados, apesar de não ser um procedimento obrigatório, é importante, pois torna o processo de ajuste do modelo independente do sistema de unidades utilizado. Nesta etapa, são calculados três parâmetros, os quais são utilizados na normalização: a energia média, o fator de conversão de energia e o fator de conversão de força. A energia média é determinada da seguinte forma:

$$\langle e \rangle = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N \frac{E_a}{N_a} \quad (3.1)$$

Onde N é o número de estruturas da base de dados, a se refere à a -ésima estrutura, E_a é a energia de uma estrutura e N_a é o número de átomos de uma estrutura. Obtida a energia média, calcula-se o desvio padrão de energia:

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{a=1}^N \left(\frac{E_a}{N_a} - \langle e \rangle \right)^2} \quad (3.2)$$

Calculado o desvio padrão de energia, é possível determinar o fator de conversão de energia:

$$c_{energy} = \frac{1}{\sigma_e} \quad (3.3)$$

A energia normalizada, portanto é calculada da seguinte forma:

$$E_a^* = \frac{E_a - N_a \langle e \rangle}{\sigma_e} \quad (3.4)$$

Já para determinar o fator de conversão das forças, é preciso calcular o desvio das mesmas:

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{\sum_{a=1}^N \sum_{i=1}^{N_a} F_{ai,\alpha}^2}{3 \sum_{a=1}^N N_a - 1}} \quad (3.5)$$

Onde i se refere ao i -ésimo átomo da estrutura a e α à componente da força. A partir de ambos os desvios, é determinado o chamado fator de conversão de unidade de comprimento:

$$c_{length} = \frac{\sigma_F}{\sigma_e} \quad (3.6)$$

Obtido este último fator, determina-se as forças normalizadas:

$$F^* = \frac{c_{energy}}{c_{length}} F \quad (3.7)$$

3.3.2 Normalização das Funções de Simetria

Nesta etapa, as funções de simetria têm seus valores normalizados e restringidos em uma faixa de controle arbitrária. Isso é feito para evitar que valores de grande magnitude sejam fornecidos na primeira camada da rede neural. A inclusão de valores de alta magnitude pode fazer com que as funções de ativação, as quais determinam as saídas dos neurônios das camadas ocultas, sejam avaliadas fora das suas regiões não lineares características. Isso faz com que as derivadas dessas funções se aproximem a zero ou a constantes independentes dos valores de entrada dos neurônios em questão.

Antes do processo de normalização, é preciso que cada função de simetria seja avaliada em todos os ambientes atômicos disponíveis na base de dados. Após, são armazenadas as estatísticas dos valores obtidos para cada função de simetria (valor mínimo, máximo, média e desvio padrão), as quais serão utilizadas como parâmetros no processo de normalização e na avaliação das extrapolações do modelo. Se, em um dado passo de tempo da dinâmica, uma dada função de simetria, associada a um determinado átomo do sistema, tiver um valor atribuído que não estiver compreendido pelo intervalo de valores definido para a tal na etapa de treino, a configuração atômica é definida como uma extrapolação, o que significa que o ambiente atômico em questão não esteve presente na base de dados. Para estes casos, a literatura recomenda que estas configurações tenham suas energias reavaliadas com o método de referência e sejam agregados a base inicial, que deve passar por um novo processo de treino.

Existem dois modos de realizar a normalização: uma consiste em centralizar os valores em torno da média:

$$G_{scaled} = S_{min} + (S_{max} - S_{min}) \frac{G - \langle G \rangle}{G_{max} - G_{min}} \quad (3.8)$$

ou em torno do valor mínimo:

$$G_{scaled} = S_{min} + (S_{max} - S_{min}) \frac{G - G_{min}}{G_{max} - G_{min}} \quad (3.9)$$

e reescalóná-los utilizando a diferença entre os valores máximo e mínimo. Outra forma, a qual foi utilizada neste estudo, consiste no reescalonamento, utilizando o desvio padrão:

$$G_{scaled} = S_{min} + (S_{max} - S_{min}) \frac{G - \langle G \rangle}{\sigma_G} \quad (3.10)$$

Onde S_{min} e S_{max} são, respectivamente, os valores mínimos e máximos arbitrados para as funções de simetria normalizadas. Não foram encontradas diferenças significativas entre as duas formas de normalização, sendo as duas, portanto, igualmente eficazes.

3.3.3 Exclusão de Funções de Simetria Desnecessárias

Após o processo de normalização das funções de simetria, ainda é necessário aferir se as mesmas de fato tem potencial para contribuir na performance do treino da rede. Geralmente, funções que possuem um pequeno intervalo de valores ($G_{max} - G_{min}$) se comparadas às demais, têm um efeito desprezível na fase de treino, ou seja, se retiradas, o processo de aprendizagem do modelo não seria afetado.

Para realizar essa conferência, um valor arbitrário foi definido como sendo um limiar entre funções de simetria efetivas e não efetivas. As funções que possuísem intervalos de valores abaixo deste limiar foram descartadas. Neste estudo, o limiar foi definido para 10^{-4} , uma vez que a ordem de grandeza observada dos valores resultantes das funções de simetria foi de 10^0 , logo, funções com intervalos de valores abaixo desta ordem de grandeza não contribuem para o treino. Após o descarte das funções não efetivas, foi necessário realizar novamente o processo de normalização das funções de simetria descrito na seção 3.3.2.

3.3.4 Treino da Rede Neural

Na etapa de treino, foram testadas diferentes configurações e valores de parâmetros de modo a otimizar o processo de ajuste dos pesos da rede neural. Grande parte dos parâmetros de treino já possuíam, ou uma faixa de valores recomendados, ou heurísticas para a determinação dos mesmos.

A função cosseno foi utilizada como função de *cutoff* para delimitar a região do ambiente atômico de cada átomo do sistema:

$$f(x) = \frac{1}{2}[\cos(\pi x) + 1] \quad (3.11)$$

Os valores máximos e mínimos das funções de simetria, após o processo de normalização descrito na seção 3.3.2 foram definidos para 0 e 1, respectivamente, utilizando a equação 3.10.

A arquitetura das redes neurais foi definida de modo a utilizar duas camadas ocultas com 25 neurônios cada, que segundo a literatura, é uma arquitetura suficientemente complexa para gerar potenciais acurados o bastante para predizer grande parte dos sistemas (MIKSCH et al., 2021). A função de ativação utilizada nessas camadas foi a função *softplus*

$$f_a(x) = \ln(1 + e^x) \quad (3.12)$$

enquanto na camada de saída, foi utilizada a função identidade

$$f_a(x) = x \quad (3.13)$$

A proporção utilizada para separar os dados destinados para teste e treino foi de 10%, ou seja, um décimo dos dados foi utilizada para teste, sendo o restante utilizado para o treino. Dentre os dados utilizados para o treino, a proporção entre energias e forças foi definida para 1:10 (proporção sugerida por Singraber et al. (2019b)), sendo que todas as energias disponíveis foram utilizadas, ou seja, dentre todas forças disponíveis no conjunto de treino, apenas uma fração delas, selecionadas aleatoriamente, foi efetivamente utilizada em cada época da otimização dos pesos da rede neural. Isso foi feito tendo em vista que existem muito mais dados de força do que de energia presentes na base, de forma que se todos os dados do primeiro fossem utilizados em uma época, os pesos da rede tenderiam a melhor predizer as forças do que as energias.

Os hiperparâmetros do algoritmo de otimização, assim como as demais configurações da rede neural citados anteriormente, foram definidos de acordo com estudos anteriores (SINGRABER et al., 2019b) (MIKSCH et al., 2021). Estes trabalhos realizaram uma análise mais aprofundada, variando diferentes combinações entre estes parâmetros, e propondo também algumas heurísticas úteis para o desenvolvimento de futuros modelos baseados em redes neurais.

3.4 Testes com os NNP's oriundos das diferentes bases geradas

3.4.1 Bases Geradas com ReaxFF

Após o treino das redes neurais com as diferentes bases, foram realizadas simulações MD para avaliar o desempenho dos NNP obtidos nas etapas de treino. Todas as bases citadas nas seções anteriores foram submetidas às rotinas de testes que serão descritas a seguir. Os resultados obtidos foram posteriormente comparados com os obtidos utilizando o potencial ReaxFF, usado para geração dos dados de treino (configurações, forças e energias). Estes primeiros testes, utilizando o próprio ReaxFF, foram efetuados afim de avaliar a viabilidade do uso na ferramenta n2p2, assim como ganhar experiência como usuário.

Nessas simulações, foram realizados dois tipos de testes com cada nanofilamento: (i) aplicação de uma rampa de aquecimento e (ii) aplicação de deformação uniaxial sob temperatura constante.

Nas simulações de aquecimento, os nanofilamentos foram submetidos a uma rampa de temperatura, para que se pudesse avaliar o desempenho da rede neural em simulações sob temperaturas mais elevadas, onde as configurações tendem a se desviar mais das condições de equilíbrio. Inicialmente, as estruturas dos nanofilamentos foram minimizadas energeticamente. Após, os nanofilamentos foram submetidos ao termostato e barostato de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984), cuja temperatura e pressão foram mantidas constantes em 0,1 K e 0 atm, respectivamente. Nesta última, a pressão foi mantida constante apenas no eixo do estiramento (z), através do ajuste do

tamanho da caixa nesta direção. Os parâmetros de amortecimento de pressão e temperatura foram ajustados para 10000 fs e 100 fs, respectivamente. Esta etapa foi simulada por 2200 fs. Em seguida, a rampa foi iniciada, definindo a temperatura final para 1000 K para ser atingida em 100000 fs. Logo após, iniciou-se uma etapa de arrefecimento até 0,1 K em 2000 fs, seguida de mais uma etapa a 0,1 K por 2000 fs.

No segundo tipo de teste, os nanofilamentos foram submetidos à deformação uniaxial através do aumento da dimensão z da caixa de simulação, sob taxa constante. Neste teste, buscou-se analisar a resposta mecânica do material (curvas de tensão-deformação e variação do comprimento de ligação com deformação) e calcular propriedades (módulo de Young, por exemplo). Primeiramente, a estrutura dos nanofilamentos foi relaxada energeticamente, usando o mesmo processo discutido para o outro teste. Posteriormente, o barostato foi desativado para que os nanofilamentos pudessem ser submetidos à deformação uniaxial. Nesta etapa, as estruturas foram deformadas até 50% do seu comprimento original com uma taxa de deformação constante de $2,5 \times 10^{-5} \text{ fs}^{-1}$. Nessas simulações, foram calculadas a energia potencial, o comprimento médio de ligações C-C características e a tensão ao longo do eixo z , todas essas em função da deformação do nanofilamento. O comprimento médio de ligações entre átomos de carbono foi determinado através do cálculo da distância entre alguns pares de átomos de carbono selecionados e equivalentes estruturalmente, sendo o valor final, a cada passo da simulação, obtido com a média dessas distâncias. As ligações orientadas ao longo da direção z , ou as que eram as mais paralelas possíveis a este eixo, foram selecionadas, pois são as mais suscetíveis à deformação axial. A Figura 3.3 mostra um exemplo das ligações selecionadas para medir esta variável para os nanofilamentos *tube (3,0)*, *polymer I*, 135462 e 153624.

A Figura 3.4 mostra uma fluxograma, ilustrando os testes realizados, as bases selecionadas ao longo das rodadas de testes e como as bases foram compostas. Os blocos em verde indicam quais bases foram selecionadas com base nos testes realizados.

3.4.1.1 Inclusão de Extrapolações à Base

Após os testes realizados pelo modelo inicial, a base foi enriquecida com configurações previstas pelo mesmo, que foram definidas como extrapolações, ou seja, confi-

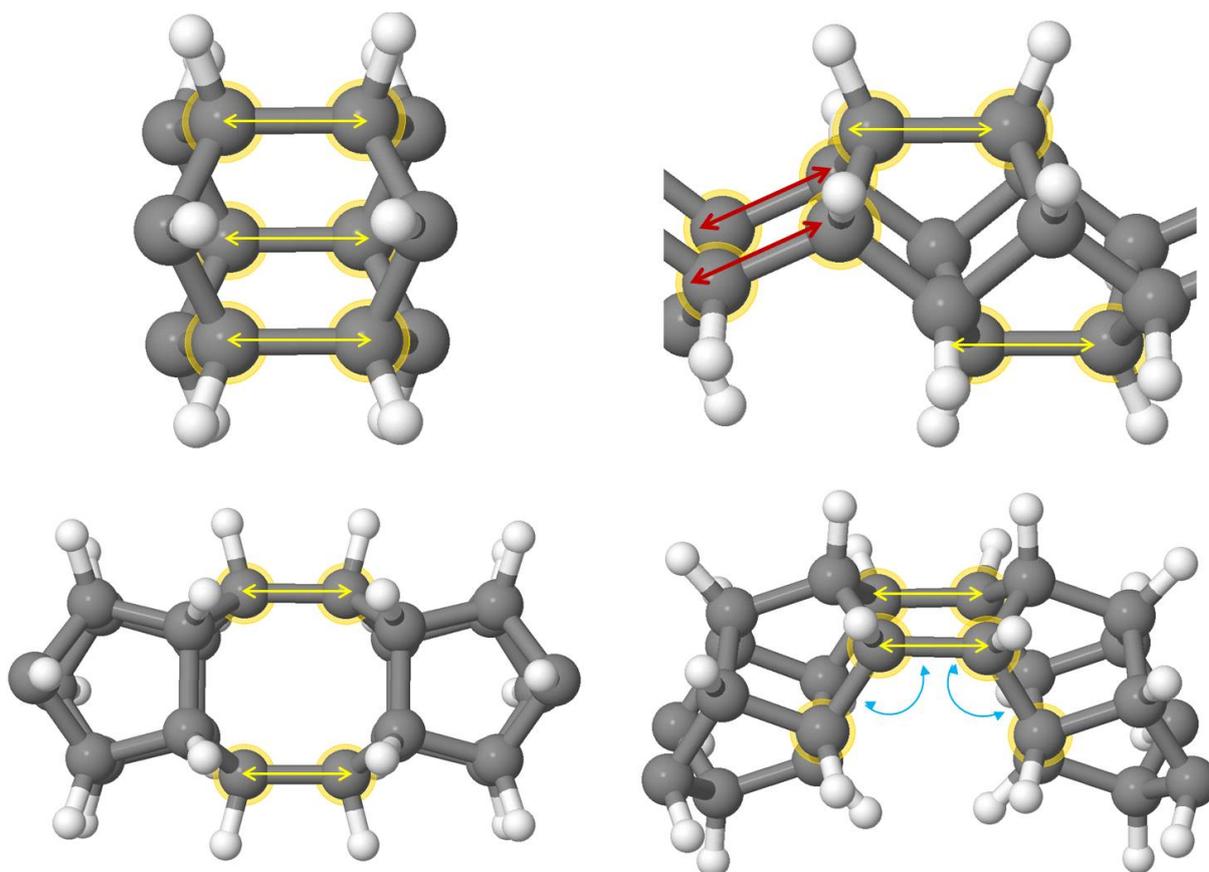


FIGURA 3.3. Exemplo de ligações utilizadas no cálculo dos comprimentos característicos das ligações C-C nos nanofilamentos *tube* (3,0) (superior, esquerda), *polymer* I (superior, direita), 135462 (inferior, esquerda) e 153624 (inferior, direita; neste último, é mostrado também um ângulo característico). Setas de mesma cor indicam ligações equivalentes, e usadas para cálculo de valores médios.

gurações atômicas cujos valores das funções de simetria excederam os limites estabelecidos na etapa de treino, conforme exposto na seção 3.3.2. Foi utilizado o algoritmo de agrupamento *mean shift* (COMANICIU; MEER, 2002) para selecionar as configurações mais diversas, prevenindo a agregação de informação redundante à base de dados. As configurações selecionadas tiveram suas energias re-calculadas com o potencial ReaxFF e adicionadas a base de dados, que por sua vez foi submetida a um novo processo de treino. A nova base foi comparada com a inicial através de simulações de deformação realizadas com a metodologia descrita na seção anterior.

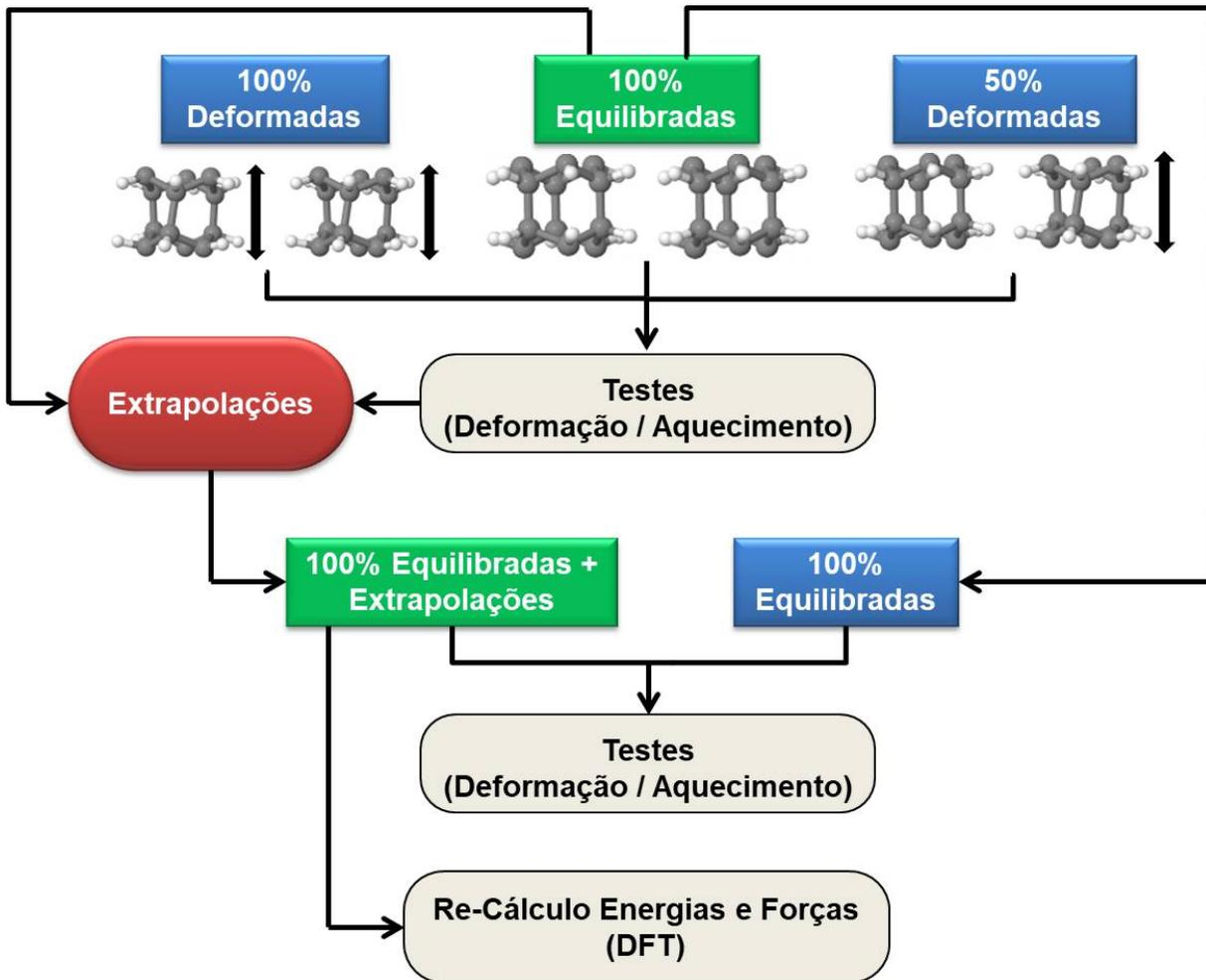


FIGURA 3.4. Esquematização do fluxograma de testes envolvendo as diferentes bases de dados. Os blocos em verde indicam as bases selecionadas nos testes citados anteriormente.

3.4.2 Base gerada com cálculos DFT

3.4.2.1 Parâmetros de Rede e Energias Relativas em Baixa Temperatura

Com o novo NNP, foram primeiramente obtidas as estruturas relaxadas e energias de todos nanofilamentos. Estes foram comparados com os resultados obtidos via DFT e com os valores reportados por (XU et al., 2015) (também obtidos por DFT). As relaxações foram conduzidas por 100 ps, sob o *ensemble* NPT, utilizando o termostato ($tdamp = 0,1$ ps) e barostato ($pdamp = 10$ ps) de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984), mantendo a temperatura e pressão em 0,1 K e 0.0 bar na direção axial da célula, res-

pectivamente. A tensão foi mantida constante apenas na direção axial (z), através do ajuste do tamanho da caixa ao longo desta.

3.4.2.2 Propriedades Mecânicas em Baixa Temperatura

Com as configurações relaxadas dos modelos $\underline{123456}$ (*tube* (3,0)), $\underline{135462}$ (*polymer* I), $\underline{153624}$ e $\underline{135462}$, foram realizadas simulações de deformação uniaxial objetivando a geração de curvas de tensão *versus* deformação, as quais foram comparadas com as apresentadas no trabalho de Silveira e Muniz (2017), obtidas via DFT. Os módulos de Young dos nanofilamentos foram comparados com os obtidos neste mesmo trabalho e pelos reportados em (XU et al., 2015). Após a relaxação inicial a 0,1 K e 0 atm, o barostato foi desativado para que os nanofilamentos pudessem ser submetidos ao estiramento. A deformação final utilizada foi de 10%, com uma taxa de deformação de 10^{-3} ps^{-1} . Nessas simulações, foram calculados o comprimento médio de ligações C-C características e a tensão ao longo do eixo z em função da deformação aplicada no nanofilamento. O comprimento médio de ligações C-C características foi determinado através do cálculo da distância entre alguns pares de átomos de carbono selecionados, sendo o valor final, a cada passo da simulação, obtido com a média dessas distâncias. A partir das curvas de energia e tensão *vs* deformação geradas, foram calculados os módulos de Young para cada nanofilamento, utilizando 2 metodologias. A primeira usando a relação entre tensão e deformação no regime linear (até a deformação de 2%), conforme a equação 3.14.

$$Y_{1D} = \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \quad (3.14)$$

Onde Y_{1D} é o módulo de *Young*, σ é a tensão aplicada e ϵ é a deformação aplicada. A segunda, usando a relação entre o módulo de Young e a derivada segunda da energia potencial com relação à deformação (AGRAWAL et al., 2006):

$$Y_{1D} = \frac{1}{L_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon^2} \quad (3.15)$$

onde Y_{1D} é o módulo de Young, L_0 é comprimento inicial da estrutura, U é a energia potencial e ϵ é a deformação aplicada.

3.4.2.3 Propriedades Mecânicas em Temperatura Ambiente

Para testar o desempenho do modelo em simulações a temperatura ambiente (300 K), primeiramente, construíram-se supercélulas a partir da replicação das células unitárias dos nanofilamentos de forma que todos os modelos obtivessem o mesmo comprimento.

Os testes foram conduzidos com a mesma metodologia das simulações de deformação uniaxial em baixa temperatura, com etapas adicionais de aquecimento (0,1 à 300 K) e manutenção da temperatura que foram realizadas por, respectivamente, 200 e 100 ps. Por causa das perturbações causadas pelo aumento da temperatura, o passo de tempo de simulação para os modelos 145263, 135462, 143562, 136254 e 143562 precisou ser reduzido de 1,0 para 0,5 fs. Também, em virtude do aquecimento, foi necessário zerar os momentos lineares e angulares periodicamente ao longo das simulações, de modo a evitar a translação pura dos nanofilamentos ao longo do eixo (movimento de corpo rígido), que surgia eventualmente de forma natural na simulação. O parâmetro de amortecimento de pressão do barostato foi ajustado em 1000 ps para garantir que, após a temperatura chegar em 300 K, a componente da pressão em z seja 0, pois é necessário garantir que a estrutura esteja relaxada mecanicamente antes do processo de deformação.

3.4.2.4 Modelos de Nanofilamentos Mistos

Em busca de simular o comportamento de modelos mais realísticos, conforme reportado na literatura (FITZGIBBONS et al., 2015; DUAN et al., 2018), construíram-se modelos de nanofilamentos mistos/híbridos, combinando células unitárias de diferentes modelos em uma mesma estrutura. Desta forma, buscou-se estudar o comportamento de cada fase de forma tanto individual quanto coletiva, observando as contribuições que cada uma impõe sobre a estrutura como um todo e através da compara-

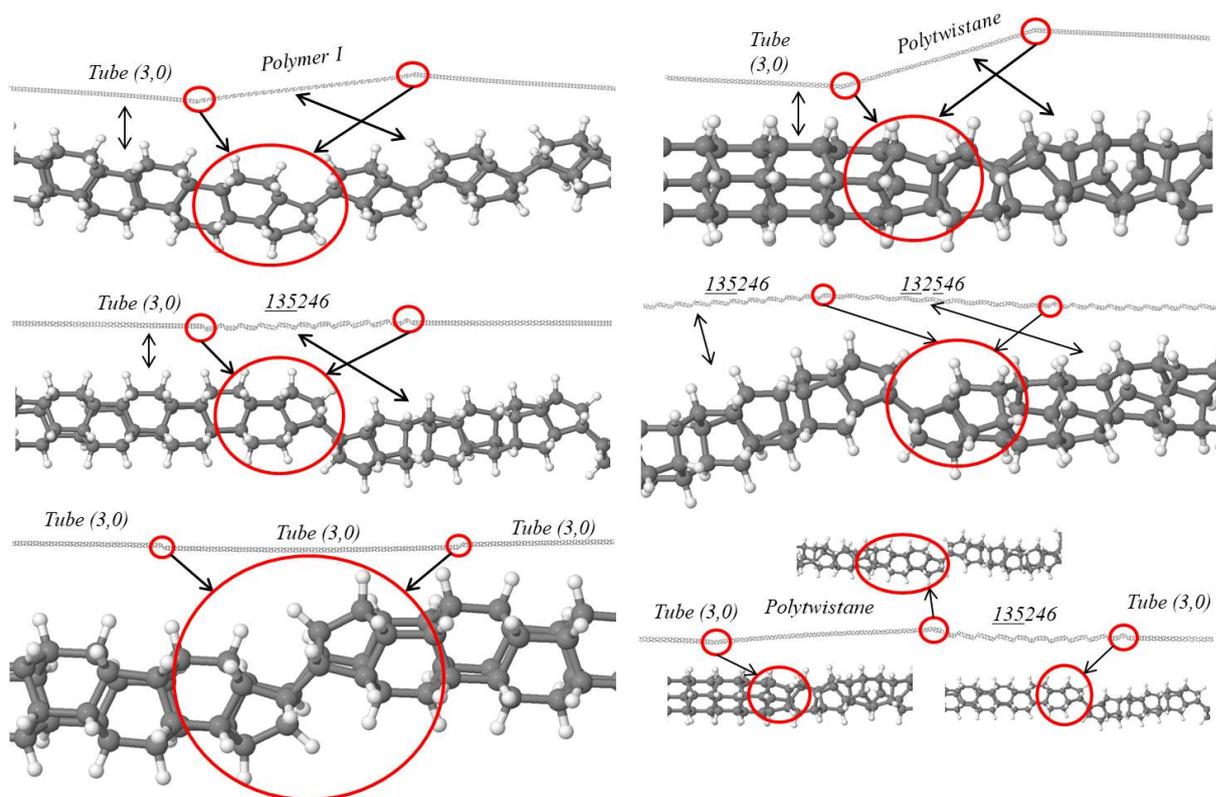


FIGURA 3.5. Estruturas mistas construídas a partir da junção dos modelos estruturais propostos por Xu et al. (2015). As junções, ou interfaces, entre as fases dos modelos estão destacadas e ampliadas pelos círculos vermelhos.

ção com os nanofilamentos de estrutura única. Também foi possível analisar o papel das interfaces entre as fases no comportamento mecânico do material. Mais especificamente, foram feitas supercélulas compostas dos modelos *tube (3,0)/polymer I*, *tube (3,0)/135246*, *tube (3,0)/143652 (polytwistano)* e *135246/132546*. O comprimento total das supercélulas construídas foi de aproximadamente 40 nm. Para fins de comparação com estudos anteriores (ZHAN et al., 2016b; FITZGIBBONS et al., 2015), também foi construído um modelo composto pelo modelo *tube (3,0)* com dois defeitos *Stone-Wales*. Finalmente, visando representar da forma mais realística possível a morfologia dos nanofilamentos, foi construída uma supercélula mista constituída de 3 modelos, *tube (3,0)*, *polytwistano* e *135246*, com composições iguais. Os modelos estruturais obtidos, com ênfase nas respectivas conexões, são mostrados na Figura 3.5. Os círculos vermelhos denotam a localização e a morfologia das interfaces presentes entre os modelos. Observou-se uma certa flexão da supercélula dos modelos *tube (3,0)/polymer I* e *tube (3,0)/polytwistane*, localizada nos pontos de junção entre os dois modelos.

Para conectar as células unitárias de diferentes modelos, inicialmente foi necessário realizar relaxações locais de curta duração, com a finalidade de promover a ligação desejadas entre os átomos das extremidades de dois domínios adjacentes de forma favorável. Os modelos de nanofilamentos obtidos também foram submetidos tanto à simulações de deformação uniaxial em 0,1 K, quanto à simulações de aquecimento até a temperatura ambiente, ambas com o mesmo valor de parâmetro de amortecimento de pressão ajustado para os nanofilamentos de estrutura única.

3.4.2.5 Feixes de Nanofilamentos

Como reportado em estudos experimentais Fitzgibbons et al. (2015), os nanofilamentos após a síntese estão agrupados na forma de feixes. Para simular estes sistemas, foi construído um sistema com 5 nanofilamentos dispostos em paralelo. O sistema foi montado com os modelos *tube* (3,0) (T) e *polymer* I (P) de forma que todas as combinações de sistema fossem contempladas, sendo elas 5T / 0P, 4T / 1P, 3T / 2P, 2T / 3P, 1T / 4P e 0T / 5P. As células unitárias foram também replicadas para que as supercélulas tivessem dimensões similares, uma vez que a dimensão da caixa de simulação na direção axial seria comum a todas. As células unitárias dos modelos *tube* (3,0) e *polymer* I foram replicadas 15 e 13 vezes, respectivamente, resultando em supercélulas de 64,4 e 64,6 Å de comprimento. O espaçamento das supercélulas foi definido em 21 nm, com o objetivo de observar possíveis interações entre os nanofilamentos através de forças de *van der Waals*. Foram também testados sistemas com supercélulas próximas umas das outras com espaçamento de 0,65 nm, objetivando eventuais interações entre as supercélulas, de forma semelhante às observadas em nanofibras. As figuras 3.6 e 3.7, mostram os dois tipos de sistemas construídos. Os sistemas construídos foram então submetidos às simulações de deformação uniaxial, nas quais foi monitorada a tensão unidimensional de cada sistema como um todo, ao longo da deformação.

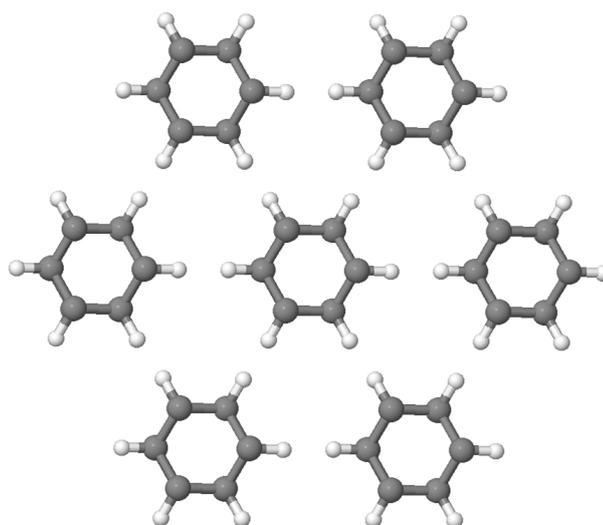


FIGURA 3.6. Sistema de 7 nanofilamentos de carbono (modelos *tube* (3,0)) dispostos em paralelo com espaçamento de 0,65 nm.

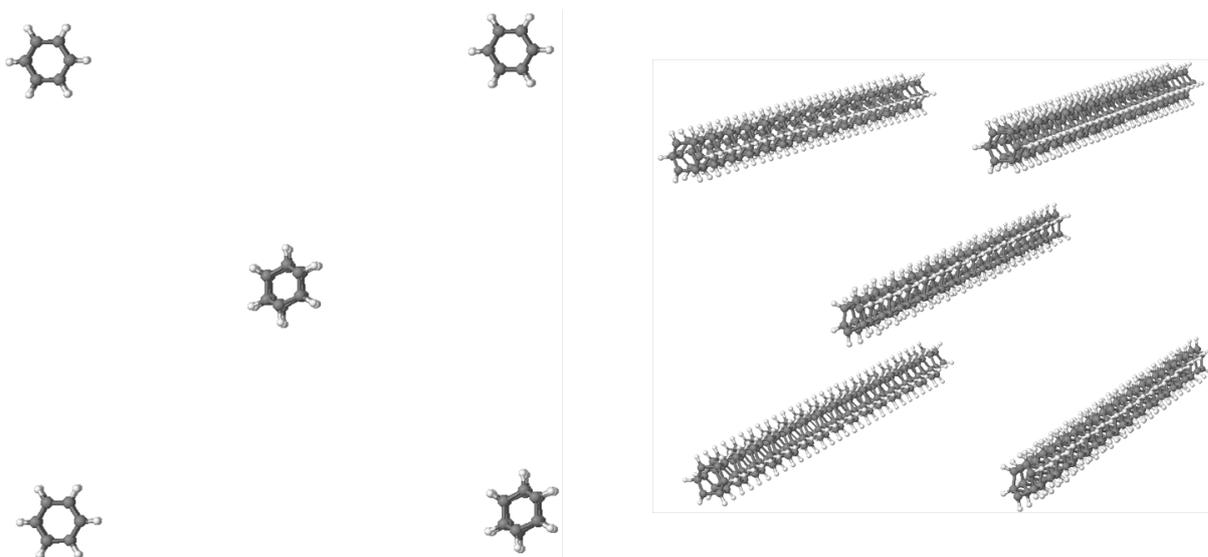


FIGURA 3.7. Sistema de 5 nanofilamentos de carbono (modelos *tube* (3,0) e *polymer* I) dispostos em paralelo com espaçamento de 21 nm.

Capítulo 4

Resultados

Os resultados do presente estudo estão estruturados em três partes: etapa de treino das redes, testes realizados com o NNP treinado com as bases geradas pelo potencial ReaxFF, e os testes realizados com o NNP treinado com a base gerada via DFT. Primeiramente, serão explicadas quais as métricas de treino foram adotadas para observar e avaliar o nível de aprendizagem do potencial, assim como a definição do número de épocas necessárias para a obtenção de um potencial com uma razoável acurácia. Após, serão apresentados os resultados dos testes realizados com modelos preliminares de potencial, cujas energias e forças foram calculadas com o ReaxFF. Estes testes foram utilizados como referência para avaliar as bases de dados geradas e mencionadas na Seção 3.4. Por fim, serão discutidos os resultados observados, utilizando o NNP obtido com a base gerada através de cálculos DFT. Além de realizar os mesmos testes citados anteriormente com os modelos de nanofilamentos originais, também foram realizados testes em diferentes temperaturas, e com morfologias mais realísticas de nanofilamentos.

4.1 Etapa de Treino

As curvas dos RMSE's de energia e força ao longo das épocas de treino para os conjuntos de treino e teste podem ser visualizadas na Figura 4.1. Estas curvas são referentes ao treino com a base inicial, contendo apenas estruturas equilibradas.

O número de épocas foi ajustado de acordo com o comportamento do RMSE das energias ao longo do treino. Foi verificado que após, aproximadamente, vinte épo-

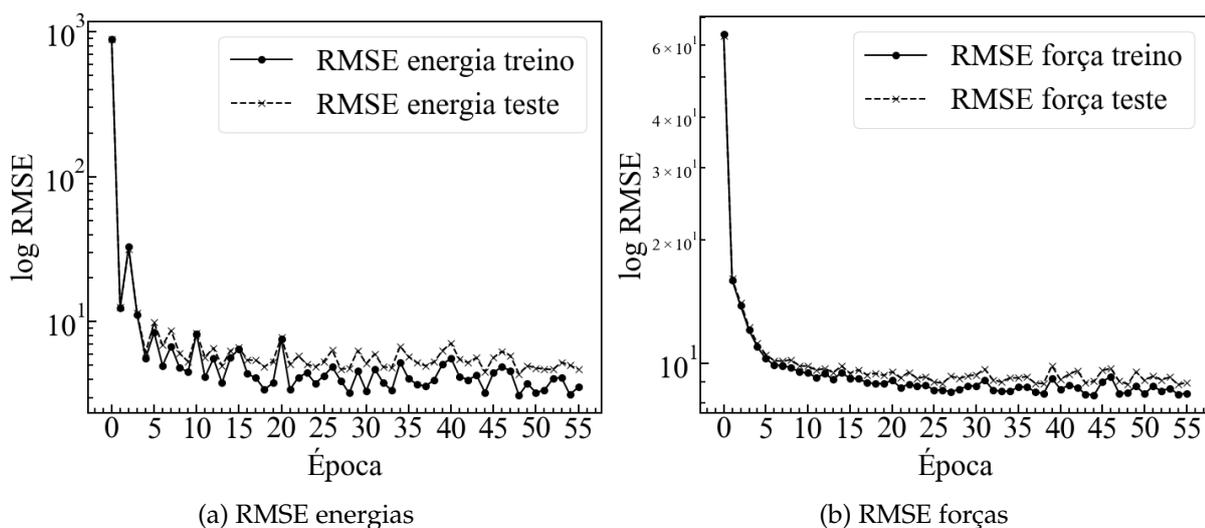


FIGURA 4.1. RMSE dos conjuntos de treino/teste referentes às energias (a) e forças (b).

cas, o erro, tanto dos dados de treino quanto dos dados de teste, oscilava em torno de um valor constante, permanecendo dessa forma até o fim do treino. Foi observado um comportamento mais suave quanto a curva referente ao RMSE das forças, porém, assim como a anteriormente citada, esta também atingiu uma certa estabilidade após, aproximadamente, vinte épocas. Dada esta observação, em todos os treinos subsequentes, realizados com as demais bases de dados, foram utilizadas vinte épocas. A Figura 4.2 mostra as curvas de RMSE do NNP ajustado a partir da base gerada com DFT. As curvas de RMSE dos NNP's oriundos das demais bases citadas na Seção 3.4 (Figuras C.1 e C.2, no Apêndice C) apresentaram tendência e intervalos similares aos da Figura 4.2.

4.2 Testes com os NNP's oriundos das bases treinadas com ReaxFF

Testes preliminares com os NNP's provenientes das bases geradas através do potencial ReaxFF foram realizados com o propósito de avaliar a acurácia da predição para a energia potencial, do comprimento característico de ligação C-C e da tensão em função da deformação, em relação às predições observadas utilizando o próprio ReaxFF. Estes tipos de teste foram realizados pelo interesse em estudar o comportamento mecânico desses materiais, e também foram úteis para a elaboração da base final de

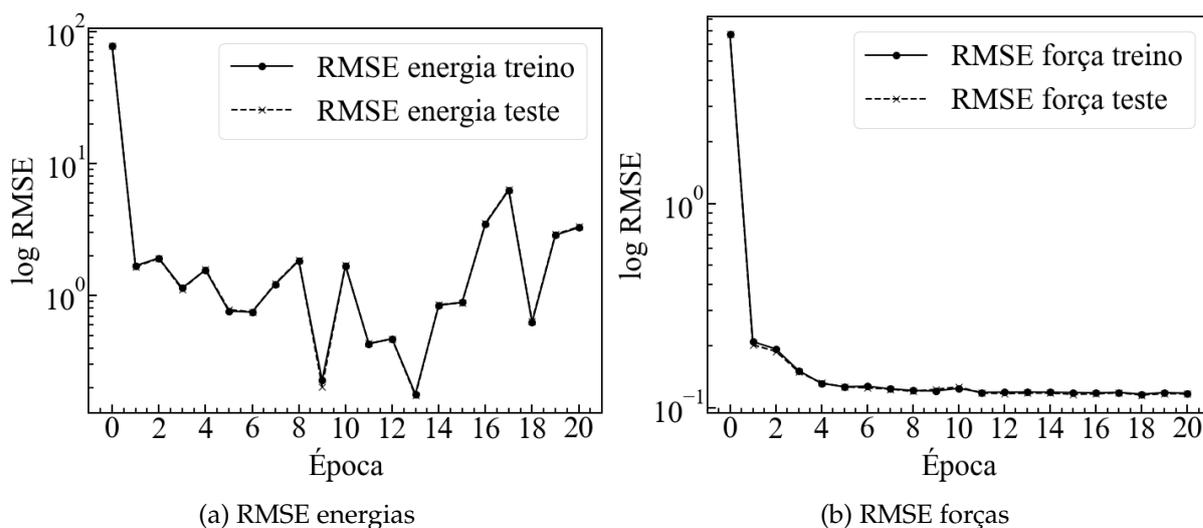


FIGURA 4.2. RMSE dos conjuntos de treino/teste, oriundos da base gerada com cálculos DFT, referentes às energias (a) e forças (b).

dados de treino e teste gerada via DFT.

4.2.1 Comparação dos NNP's provenientes das bases com estruturas equilibradas e/ou deformadas.

As figuras 4.3 e 4.4 comparam, respectivamente, a dependência de diferentes variáveis em função da deformação aplicada e da energia potencial em função da temperatura para os nanofilamentos *tube* (3,0) e 135246, previstas pelos potenciais oriundos do treino realizado a partir das bases de dados compostas por 100% de estruturas equilibradas (NNP0), por 100% de estruturas deformadas (NNP100), e por 50% de cada (NNP50). Estas três foram comparadas com a curva obtida diretamente com o potencial ReaxFF.

Para os testes de deformação mecânica, são mostradas a dependência da energia potencial, comprimento de ligação característica e componente de tensão normal ao longo do eixo *z*, com a deformação aplicada. Avaliando as curvas da Figura 4.3 para o modelo *tube* (3,0), verifica-se que, em relação à energia potencial, o NNP50 e o NNP100 não apresentaram vantagens significativas em relação ao NNP0, visto que até altas deformações, próximo ao rompimento/colapso das estruturas, os três potenciais reproduziram, aproximadamente, o mesmo comportamento qualitativo, com o NNP0

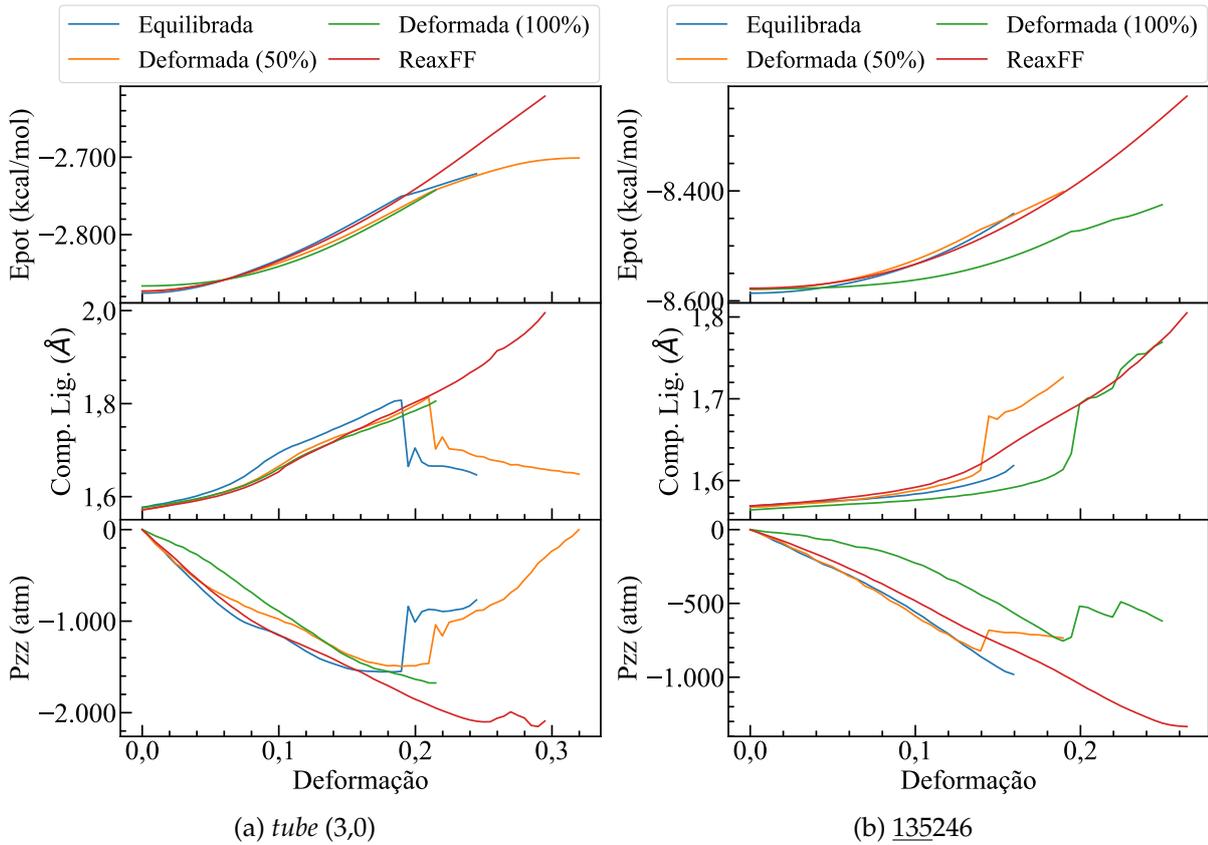


FIGURA 4.3. Comparação das previsões dos potenciais NNP0, NNP100 e NNP50 para os nanofilamentos (a) *tube* (3,0) e (b) 135246 com resultados obtidos com o potencial ReaxFF. São apresentadas a energia potencial (superior), comprimento de ligação característica (intermediária) e componente de tensão axial (em z) (inferior) como função da deformação aplicada.

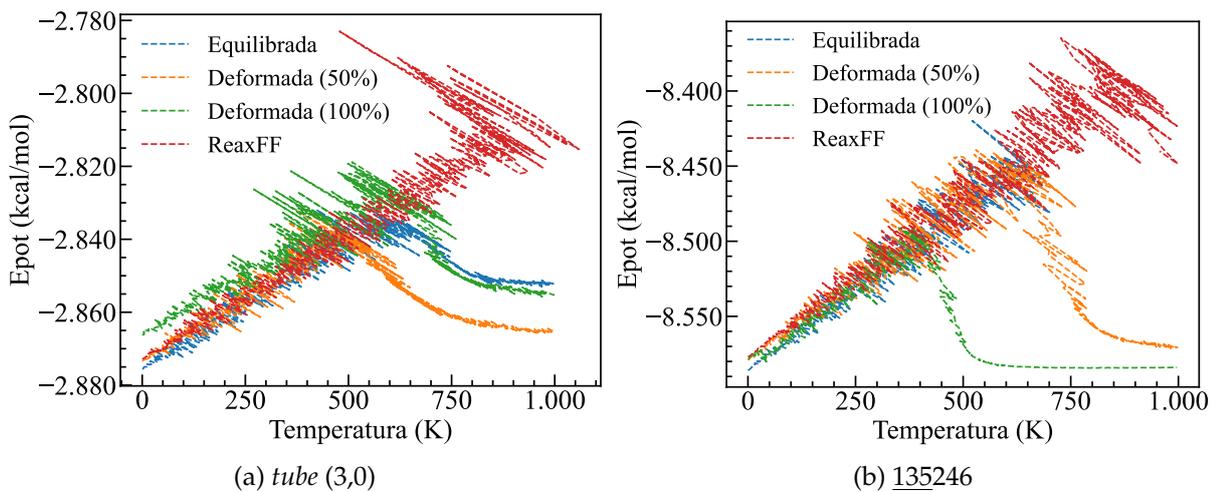


FIGURA 4.4. Comparação das previsões para a energia potencial em função da temperatura, obtidas pelos potenciais NNP0, NNP100 e NNP50 e pelo ReaxFF para os nanofilamentos (a) *tube* (3,0) e (b) 135246.

se sobressaindo em mais baixas deformações. O NNP100 se saiu melhor que os demais na predição do comprimento de ligação, porém, foi o pior potencial na predição da tensão. Já o NNP0 e o NNP50 obtiveram resultados bastante similares. Em relação ao nanofilamento 135246, o NNP100 piorou a predição de todas as variáveis em comparação ao NNP0 e NNP50, que obtiveram resultados semelhantes para todas as predições.

Analisando de forma geral os resultados obtidos, optou-se por continuar com o NNP0 para o decorrer do estudo. As curvas da Figura 4.4 corroboram a análise feita anteriormente, com os NNP's 100 e 50 não proporcionando qualquer melhora na predição da dependência da energia potencial com a temperatura em relação ao ReaxFF. Inclusive, para o modelo *tube* (3,0), o NNP100 obteve predições piores, uma vez que sua respectiva curva apresentou um deslocamento em direção à energias maiores.

Cabe ressaltar que os potenciais NNP100 e NNP50 foram treinados com estruturas com grau de deformação de até 5%, além do NNP0, que não foi treinado com nenhuma estrutura deformada. Ainda sim, estes potenciais apresentaram um desempenho satisfatório, uma vez que, nas simulações MD, foram aplicados graus de deformação de até 30%, fazendo com que os NNP's extrapolassem suas predições em relação aos dados fornecidos no treino. Além disso, deve-se ressaltar que os pontos de rompimento dos nanofilamentos, caracterizados pelas inflexões bruscas das curvas geradas pelo NNP, não representam fenômenos reais, e sim apenas instabilidades dos potenciais, ocasionadas também pela queda da qualidade de predição, uma vez que o NNP passa a prever a energia de configurações estruturais fora da base de dados.

4.2.2 Comparação do NNP0 com o NNP0 + extrapolações

Os mesmos testes conduzidos na seção 4.2 foram realizados para os nanofilamentos *tube* (3,0) e 135246 com o potencial treinado com uma base composta por mais estruturas provenientes de extrapolações da rede neural (NNP0+extrapolações) e o NNP0. Os resultados são apresentados nas figuras 4.5 e 4.6, sendo comparados com as curvas obtidas com o potencial ReaxFF e com o NNP0.

É possível notar nas figuras 4.5 e 4.6, que a inclusão das configurações advin-

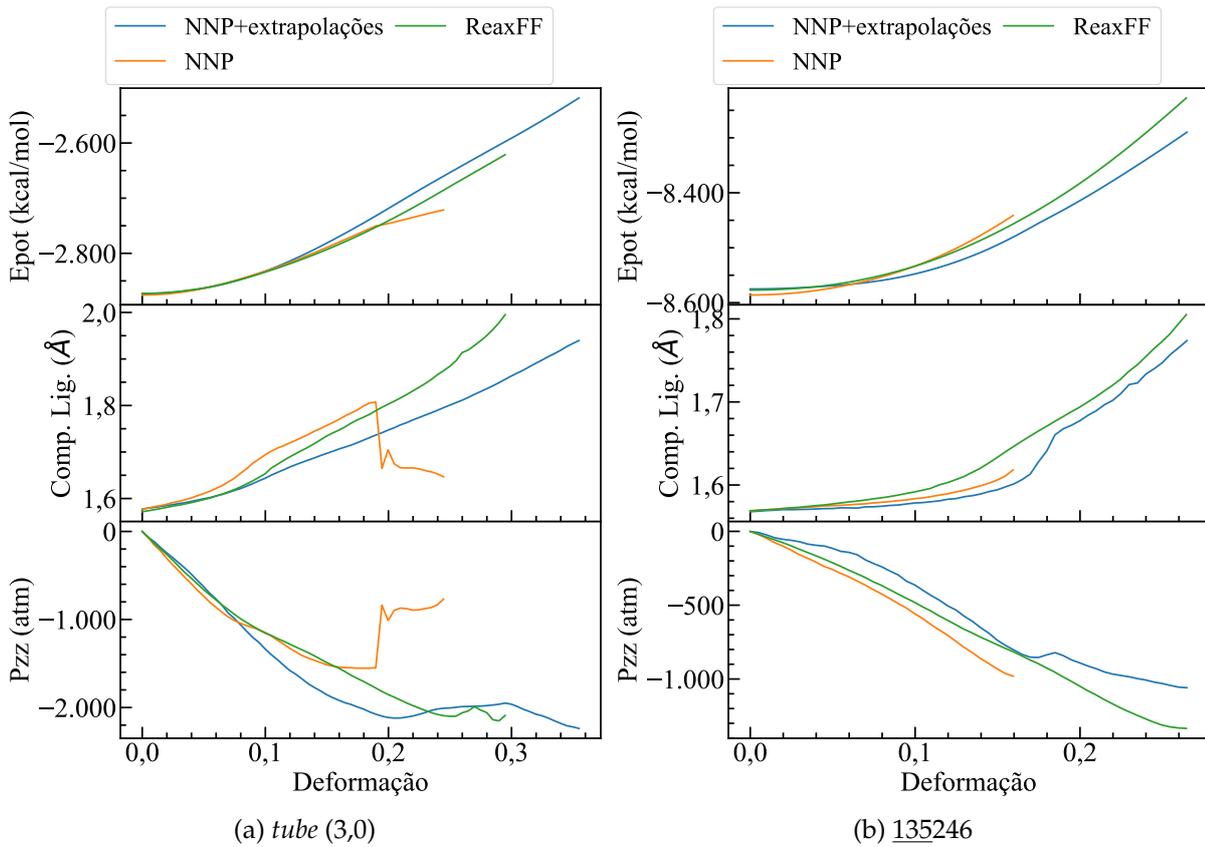


FIGURA 4.5. Comparação das previsões dos potenciais NNP0 e NNP0+extrapolações para os nanofilamentos (a) *tube* (3,0) e (b) 135246 com resultados obtidos com o potencial ReaxFF. São apresentadas a energia potencial (superior), comprimento de ligação característica (intermediária) e componente de tensão axial (em z) (inferior) como função da deformação aplicada.

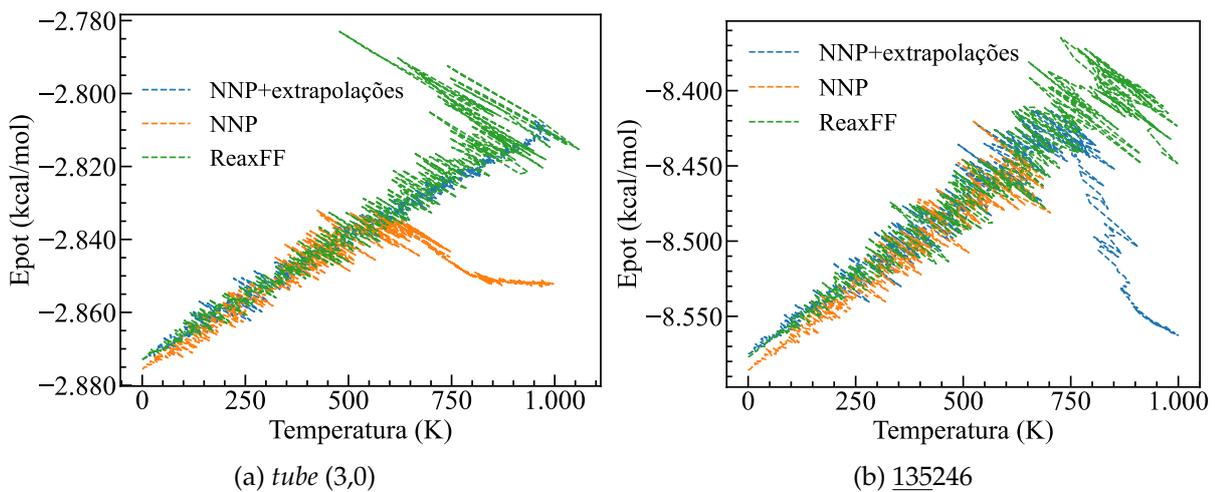


FIGURA 4.6. Comparação das previsões para a energia potencial em função da temperatura, obtidas pelos potenciais NNP0, NNP0+extrapolações e pelo ReaxFF para os nanofilamentos (a) *tube* (3,0) e (b) 135246.

das das extrapolações do modelo inicial possibilitou que ambos modelos de nanofilamento atingissem graus de deformação maiores, acompanhando o comportamento do potencial ReaxFF. Todavia, foi observado um descolamento, em relação ao ReaxFF, na predição das tensões para ambos os modelos estruturais. Já para as energias e comprimentos de ligação, os dois potenciais obtiveram resultados semelhantes. Devido ao ganho de estabilidade conferido pela inclusão das extrapolações, decidiu-se seguir com esta nova base composta por configurações provenientes das extrapolações do modelo inicial para a continuidade do trabalho.

4.3 Testes com o NNP oriundo da base treinada com DFT

Nesta seção, inicialmente, serão apresentados os resultados referentes às predições dos parâmetros de rede e estabilidade relativa dos diversos isômeros de nanofilamentos mais os parcialmente saturados. Após, serão relatados os resultados das predições das propriedades mecânicas em baixa temperatura dos modelos *tube* (3,0), *polymer* I, 135462 e 153624. Posteriormente, serão descritos resultados de simulações MD realizadas em temperatura ambiente e comparadas com as simulações em baixa temperatura. Também serão realizadas simulações em baixa temperatura, e ambiente, com modelos de nanofilamentos de estrutura mista formada pela combinação dos modelos iniciais. Finalmente, serão apresentados os resultados de simulações de sistemas compostos por feixes constituídos por diferentes combinações dos modelos *tube* (3,0) e *polymer* I.

4.3.1 Parâmetros de Rede e estabilidade relativa de isômeros

A Tabela 4.1 mostra os valores de parâmetro de rede das células unitárias dos modelos estruturais de nanofilamento preditos pelo NNP, e a comparação destes com os resultados de cálculos DFT realizados no presente estudo e da literatura (XU et al., 2015). Nota-se que o erro foi maior para os parcialmente saturados (*anti*, *syn-anti*) e derivados (*syn-anti-sat*). Porém, mesmo para o *syn-anti*, que teve o maior erro, o mesmo foi de apenas 7%, aproximadamente. Deve-se ressaltar que todos os nanofila-

TABELA 4.1. Parâmetros de rede referentes (da esquerda para a direita) aos dados de Xu et al. (2015), aos cálculos DFT do presente trabalho e às previsões do NNP. Na última coluna, constam os desvios percentuais do NNP em relação ao DFT deste trabalho.

NTid	DFT _{ref} (Å)	DFT (Å)	NNP (Å)	Erro (%)
<u>123456</u>	4,34	4,29	4,31	0,32
<u>143652</u>	29,38	29,31	29,25	0,21
<u>143562</u>	14,73	14,71	14,65	0,40
<u>135462</u>	4,98	4,97	4,96	0,11
<u>135462</u>	9,23	9,21	9,20	0,11
<u>143562</u>	5,04	5,02	5,01	0,39
<u>136254</u>	39,10	39,16	39,28	0,32
<u>136425</u>	50,39	50,13	50,08	0,10
<u>135462</u>	18,21	18,11	18,09	0,13
<u>153624</u>	9,22	9,19	9,20	0,05
<u>136524</u>	40,67	40,44	40,46	0,04
<u>132546</u>	39,71	39,60	39,64	0,11
<u>135246</u>	13,63	13,60	13,61	0,07
<u>145263</u>	30,63	30,62	30,50	0,37
<u>134562</u>	37,30	37,18	37,41	0,63
<i>anti</i>	4,63	4,63	4,72	2,02
<i>syn-anti</i>	9,15	9,16	9,81	7,09
<i>syn-anti-sat</i>	9,34	9,38	9,27	1,27

mentos presentes na Tabela 4.1 constavam na base de dados. O erro médio calculado, utilizando resultados obtidos com o ReaxFF, foi de 4,20%, um erro bem mais alto se comparado com o obtido pelo NNP, que foi de 0,76%, atestando assim a performance superior do potencial desenvolvido nesse quesito.

A estabilidade relativa dos diferentes isômeros de nanofilamentos foi também analisada, de acordo com a energia potencial da estrutura equilibrada a 0,1 K com o NNP, conforme mostrado na Figura 4.7, em ordem crescente de energia. Os resultados são comparados com previsões de DFT deste trabalho e do estudo de Xu et al. (2015). Para facilitar a comparação, as energias foram padronizadas através da razão entre a energia total e o número de anéis benzênicos (CH_6) presentes, e normalizadas pela subtração da menor energia observada (nos três casos, pela energia do *polytwistane*/143652, que é o isômero mais estável).

Em todos os casos, o NNP obteve uma previsão de energia ligeiramente superior aos dados de DFT, porém a mesma ordem de estabilidade foi observada. Este resultado

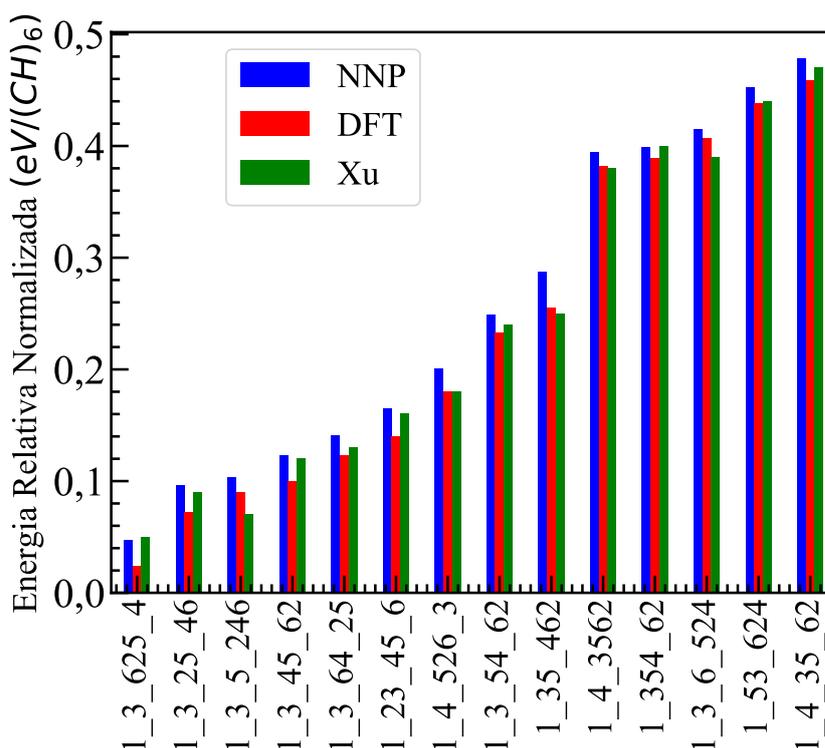


FIGURA 4.7. Comparação entre as energias potenciais por CH_6 calculadas com o NNP, DFT e reportadas no estudo de Xu et al. (2015). As energias são mostradas de forma relativa tomando como referência a estrutura mais estável (143652).

inicial é de grande importância, pois mostra que o potencial desenvolvido é capaz de prever corretamente a energia relativa de isômeros contendo características estruturais e configuracionais das mais diversas, como podem ser observadas na Figura 2.25.

Esta ordem observada é praticamente a mesma seguida pelos valores reportados por Xu et al. (2015), com exceção das estruturas (135246 e 136524), que apresentam energias relativas muito próximas de seus vizinhos.

4.3.2 Propriedades Mecânicas em baixa temperatura

As curvas de tensão *vs* deformação e comprimentos de ligação característicos *vs* deformação foram calculadas usando o modelo NNP sob baixa temperatura (0,1 K, na ausência de flutuações térmicas) para as estruturas 123456 (*tube* (3,0)) (Figura 4.8), 135462 (*polymer* I) (Figura 4.9), 135462 (Figura 4.10) e 153624 (Figura 4.11). Nestas são também apresentados para fins de comparação, resultados de cálculos DFT (cuja

estruturas tensionadas foram usadas na base de treino) e as curvas apresentadas no estudo de Silveira e Muniz (2017), utilizando cálculos DFT e os potenciais clássicos ReaxFF-CHO, ReaxFF-FC e AIREBO. Nota-se que as previsões de DFT deste trabalho estão em ótima concordância com os resultados apresentados por Silveira e Muniz (2017).

Tomando como referência os resultados obtidos pelo DFT, o NNP obteve resultados mais acurados do que os potenciais clássicos de maneira geral, mostrando que a rede neural consegue, além de prever corretamente as variações de energia devido aos diferentes padrões de arranjo atômico característicos dos nanofilamentos (Seção 4.3.1), descrever de forma mais precisa o comportamento mecânico desta classe de nanoestruturas sob deformação uniaxial.

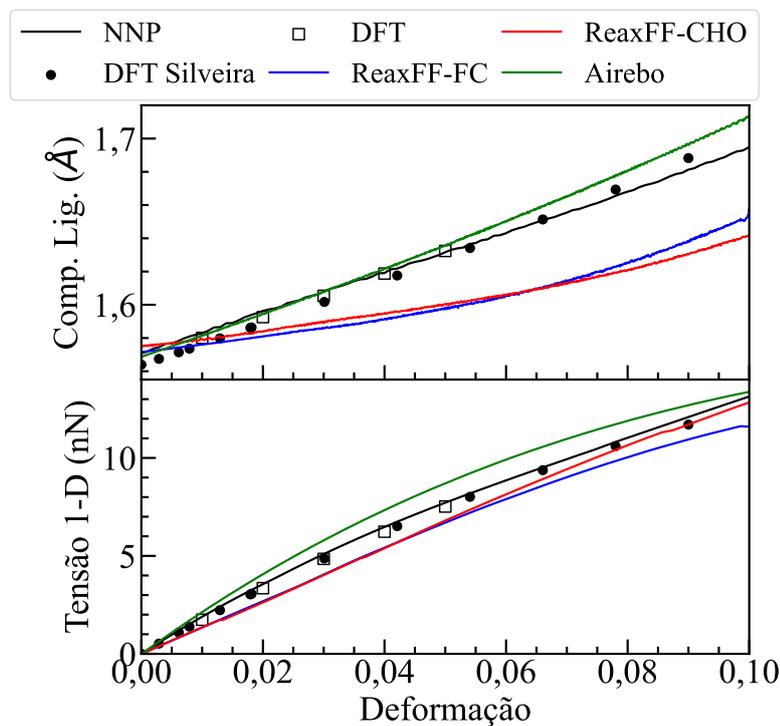


FIGURA 4.8. Comprimento de ligação característico e tensão unidimensional em função da deformação aplicada para o nanofilamento *tube* (3,0). Foram comparados os resultados obtidos pelo NNP, DFT deste trabalho, DFT do estudo de Silveira e Muniz (2017) e pelos potenciais clássicos AIREBO e ReaxFF-FC.

No que diz respeito ao comportamento dos comprimentos de ligação com a deformação, os potenciais clássicos não obtiveram êxito na correta descrição, nem mesmo

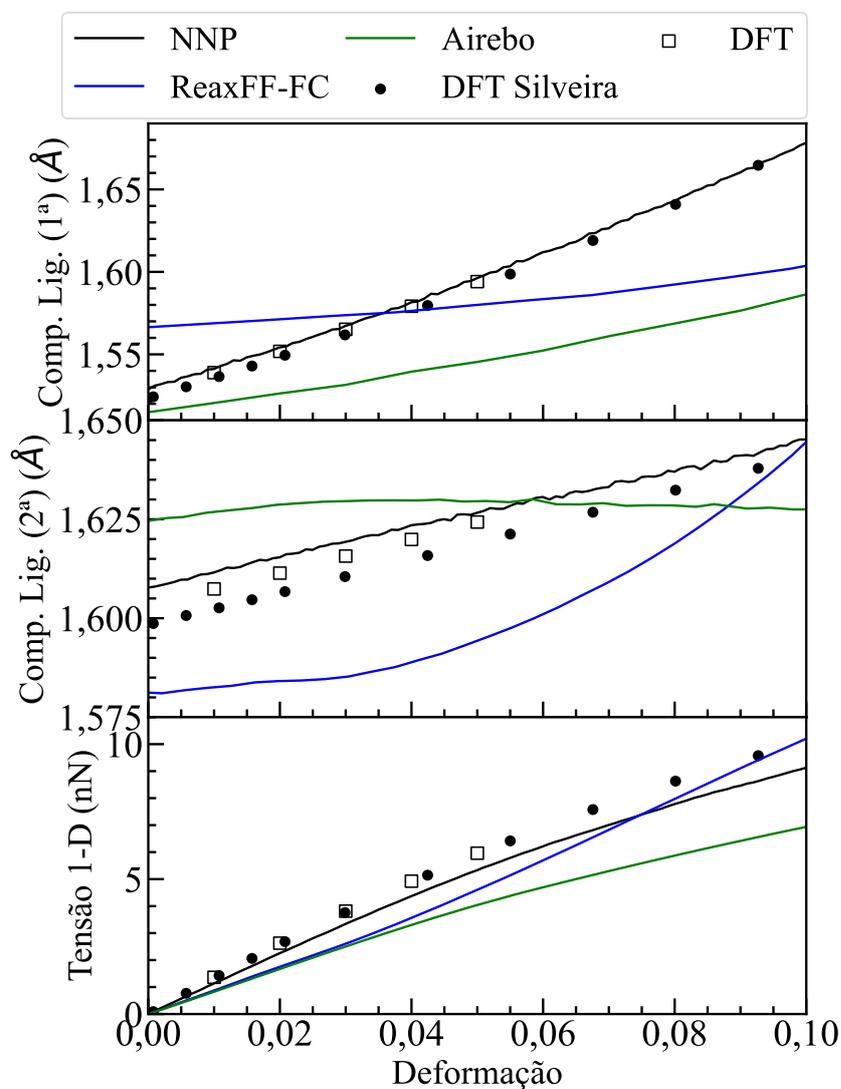


FIGURA 4.9. Comprimentos de ligação característicos (mais tensionada e segunda mais tensionada) e tensão unidimensional em função da deformação aplicada para o nanofilamento *polymer* I. Foram comparados os resultados obtidos pelo NNP, DFT deste trabalho, DFT do estudo de Silveira e Muniz (2017) e os potenciais clássicos AIREBO e ReaxFF-FC.

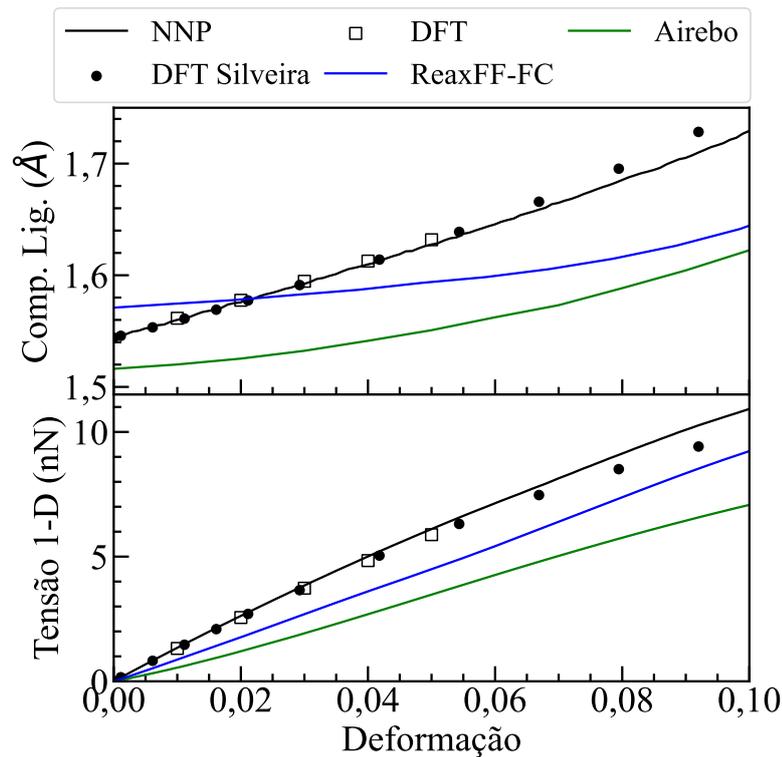


FIGURA 4.10. Comprimento de ligação característico e tensão unidimensional em função da deformação aplicada para o nanofilamento 135462 . Foram comparados os resultados obtidos pelo NNP, DFT deste trabalho, DFT do estudo de Silveira e Muniz (2017) e os potenciais clássicos AIREBO e ReaxFF-FC.

reproduzindo de forma qualitativa a tendência dos dados de DFT em algumas situações, conforme discutido em maiores detalhes em Silveira e Muniz (2017). Apenas para o *tube* (3,0) (Figura 4.8, superior), o AIREBO obteve bons resultados, possivelmente pela semelhança desta estrutura com a do diamante. Já o NNP, apesar de levemente superestimar os comprimentos de ligação em alguns casos, foi capaz de reproduzir com acurácia superior, as mudanças sofridas pelas estruturas ao longo da deformação. No caso do ângulo de ligação do modelo 153624 (Figura 4.11, intermediário), foi observado um desvio significativo do ReaxFF-FC em relação ao DFT, diferentemente do NNP, que também obteve um ótimo resultado.

Analisando as curvas de tensão *versus* deformação, foi possível observar que, de maneira geral, as curvas preditas pelos potenciais clássicos apresentaram desvios significativos com relação aos resultados de DFT, inclusive, em alguns casos, com erros qualitativos, como nos casos do *polymer* I (Figura 4.9, inferior) e do 153624 (Figura 4.11, inferior), ambos com o ReaxFF-FC. O NNP, em todos os casos, apresentou resultados

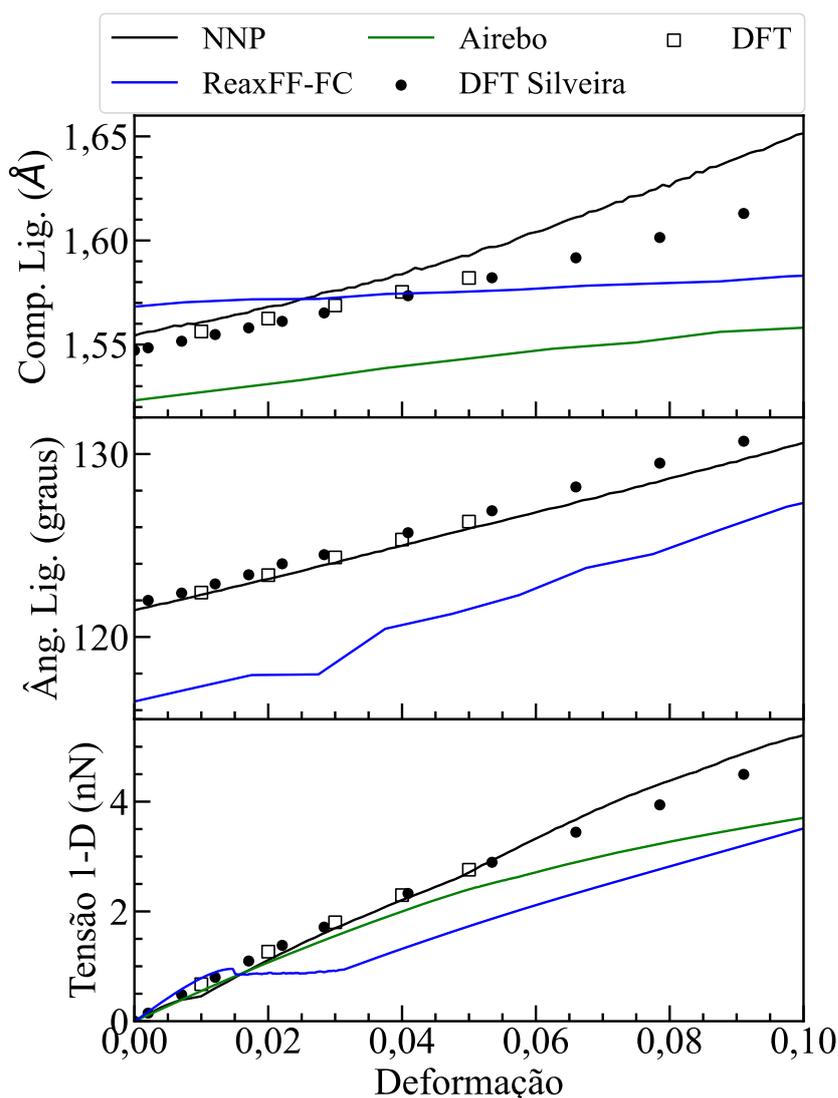


FIGURA 4.11. Comprimento de ligação característico, tensão unidimensional e ângulo característico em função da deformação aplicada para o nanofilamento 153624. Foram comparados os resultados obtidos pelo NNP, DFT deste trabalho, DFT do estudo de Silveira e Muniz (2017) e os potenciais clássicos AIREBO e ReaxFF-FC..

com maior concordância com os dados de referência, sendo que em mais baixas deformações, os resultados foram de excelente qualidade, sendo desvios mais significativos observados somente em maiores deformações.

A tabela 4.2 apresenta os valores do módulo de Young calculados para todos os modelos estudados. Estes estão dispostos verticalmente pela ordem dos seus módulos de Young conforme apresentado em Xu et al. (2015). Os cálculos foram realizados de duas diferentes formas, conforme mencionado na seção 3.4.2.2. A tabela completa

(Tabela D.1) está disponível no Apêndice D. A coluna Y_{NNP} expõem os resultados do presente trabalho, enquanto que a coluna Err_{ONNP} mostra os erros percentuais relativos aos resultados do estudo de Xu et al. (2015) e Demingos e Muniz (2019), resumidos na coluna Y_{Ref} . Como mencionado, também na seção 3.4.2.2, o módulo de Young é calculado através de regressão linear levando em consideração, somente a parte inicial das curvas (até 2%, em regime elástico linear). Os resultados calculados através da energia potencial foram bastante similares aos apresentados na Tabela 4.2, conforme visto no Apêndice D.

TABELA 4.2. Módulos de Young calculados e erros percentuais associados em relação aos reportados em Xu et al. (2015) e Demingos e Muniz (2019).

NT id	Y_{Ref} (nN)	Y_{NNP} (nN)	Err_{ONNP} (%)
<u>123456</u>	177,7	183,2	3,1
<u>143652</u>	150,6	148,5	-1,4
<u>143562</u>	146,1	127,6	-12,6
<u>135462</u>	130,7	113,1	-13,5
<u>135462</u>	129,6	132,7	2,4
<u>143562</u>	122,7	104,1	-15,1
<u>136254</u>	111,6	128,5	15,1
<u>136425</u>	92,8	76,0	-18,1
<u>135462</u>	92,0	90,0	-2,1
<u>153624</u>	85,0	53,3	-37,3
<u>136524</u>	53,6	63,6	18,7
<u>132546</u>	52,7	74,6	41,6
<u>135246</u>	45,3	45,7	0,9
<u>145263</u>	28,9	51,8	79,5
<u>134562</u>	12,8	27,3	113,2
<i>anti</i>	60,9	86,7	42,4
<i>syn-anti</i>	40,0	50,9	27,2
<i>syn-anti-sat</i>	55,4	41,8	-24,5

De forma geral, observaram-se estruturas que apresentaram valores muito próximos desta propriedade (cinco estruturas apresentaram desvios inferiores a 6%), outras que apresentaram desvios mais significativos (a maioria entre 10 e $\approx 40\%$), e duas que destoaram significativamente. De modo geral, o potencial ajustado a partir do algoritmo de redes neurais obteve um erro percentual médio que ficou em torno de 26%. Comparando apenas os modelos 123456 (*tube* (3,0)), 135462 (*polymer* I), 135462 e 153624, com o estudo de Silveira e Muniz (2017) (em que estes quatro modelos foram investigados), o NNP obteve um erro de 14,08%, frente a um erro de 33,59% para o

AIREBO, 15,57% para o ReaxFF-CHO e 27,86% para o ReaxFF-FC.

Não foi observado um perfil estrutural específico para os modelos nos quais o NNP obteve as melhores previsões (123456, 135462, 143652, 135246 e 135462). Os modelos 123456 e 135462, por exemplo, são aquirais, enquanto os modelos 143652 e 135462, e 135246, são quirais rígidos e quirais flexíveis, respectivamente.

Importante observar também que o ordenamento dos módulos de Young calculados pela rede (do mais para o menos rígido) não se alinhou perfeitamente com o exposto no trabalho de Xu. No entanto, os dois mais rígidos (123456 e 143652) foram preditos com excelente acurácia. Por outro lado, também não foi possível observar uma correlação entre as características de cada modelo e a magnitude dos erros percentuais. Observou-se erros consideráveis tanto para as células unitárias mais simples, quanto para as mais complexas. No que se refere aos parcialmente saturados e derivados, foi verificado um erro médio de, aproximadamente, 31%, indicando um desvio significativo em relação à referência.

Os módulos de Young obtidos com o NNP também foram comparados com os mesmos resultantes dos cálculos DFT realizados em diferentes graus de deformação com alguns modelos selecionados (conferir Seção 3.2.4). A Tabela 4.3 mostra a comparação feita entre os módulos de Young preditos pelo NNP em relação aos calculados a partir dos dados obtidos via DFT (entretanto, com um número reduzido de pontos na região de comportamento elástico linear). Comparando a acurácia do NNP em re-

TABELA 4.3. Módulos de Young calculados e erros percentuais associados aos cálculos DFT realizados no presente estudo (Seção 3.2.4).

NT id	Y_{DFT} (nN)	Y_{NNP} (nN)	Err_{NNP} (%)
<u>123456</u>	164,2	183,2	11,6
<u>143652</u>	147,4	148,5	0,7
<u>143562</u>	141,7	127,6	-9,9
<u>135462</u>	129,0	113,1	-12,3
<u>135462</u>	125,9	132,7	5,4
<u>143562</u>	116,8	104,1	-10,9
<u>136254</u>	111,6	128,5	15,0
<u>136425</u>	92,8	76,0	-7,6
<u>135462</u>	98,3	90,0	-8,4
<u>153624</u>	61,5	53,3	-13,4

lação aos dados da literatura (Tabela 4.2), com a acurácia observada em relação aos dados de DFT, a maior parte dos modelos apresentou uma diminuição do erro percentual, enquanto três modelos apresentaram erros percentuais maiores (123456, 135462 e 135462).

Estes resultados sugerem que a base de dados para geração da rede neural deve ser revisada, de modo a incluir mais estruturas tensionadas referentes aos isômeros que tiveram previsões mais distantes das esperadas.

4.3.3 Simulações em Temperatura Ambiente

Na etapa de aquecimento à temperatura ambiente (300 K), alguns modelos tiveram a sua estrutura colapsada devido às instabilidades ocasionadas pelo aumento da temperatura. Os modelos que colapsaram foram o 135462, 135462, 136254, 143562, 145263 e 143562. Na tentativa de compensar tais instabilidades, reduziu-se o passo de tempo das simulações destes modelos pela metade (de 1 para 0,5 fs). Através destas correções, foi possível realizar as simulações dos modelos 135462, 135462, 145263 e 143562. Os outros dois modelos, mesmo com estas mudanças, seguiram colapsando durante o aquecimento.

A principal causa observada do colapso das estruturas, foram eventuais quebras de ligação ocorridas durante o aquecimento. A Figura 4.12 mostra o momento em que uma ligação C-C se desfez, causando o posterior colapso generalizado da estrutura do nanofilamento. Estes eventos foram detectados pela rede na forma de extrapolações, o que posteriormente, após um possível acúmulo de erros no cálculo das forças, causou o colapso. Estes eventos também foram observados em estruturas que tiveram sua célula unitária flexionada durante o aquecimento. Estes eventos também podem ser mais um provável fator causador de instabilidades, uma vez que não existem configurações dispostas neste estado na base de dados.

Para algumas estruturas que se mantiveram estáveis a 300 K, testes de deformação uniaxial foram aplicados. As figuras 4.13 e 4.14 mostram curvas de comprimento de ligação características e tensão em função da deformação para os nanofilamentos *tube* (3,0) e *polytwistano* em temperatura próxima a ambiente (300 K). Para as duas es-

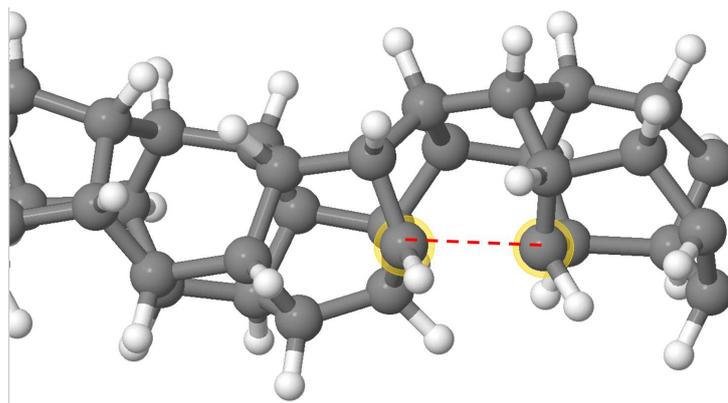


FIGURA 4.12. Momento da quebra de uma das ligações do modelo 136254 durante a rampa de aquecimento, causado por extrapolações do NNP, que ocasionou o posterior colapso generalizado da estrutura.

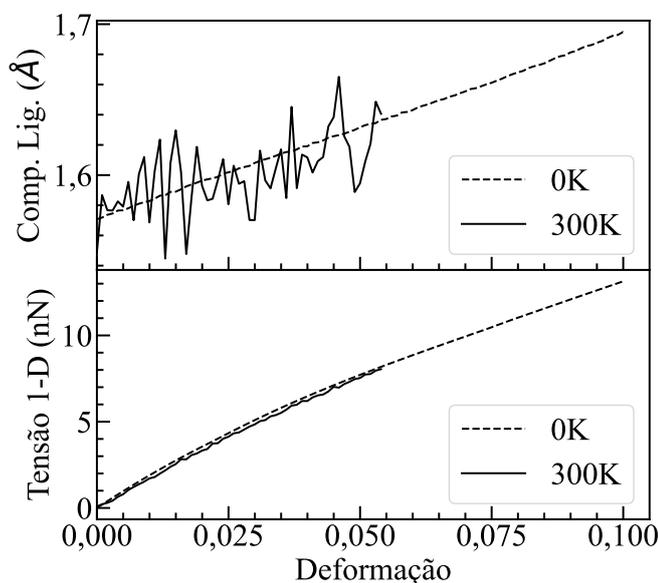


FIGURA 4.13. Comprimento de ligação característica e tensão unidimensional em função da deformação para o nanofilamento *tube* (3,0), obtidas a 0,1 e 300 K.

truturas, a curva da tensão em 300 K manteve o mesmo comportamento que em 0,1 K, inclusive quantitativamente, com um leve decréscimo na tensão. Os comprimentos de ligação, apesar das oscilações causadas pelas flutuações térmicas, também se mantiveram, em média, em torno dos comprimentos observados em 0,1 K. Adicionalmente, é possível observar que as curvas do modelo *tube* (3,0), em 300 K, atingiram a deformação máxima de, aproximadamente, 50 %, colapsando sua estrutura a partir deste estágio. Já a estrutura do modelo *polytwistano* resistiu até o mesmo grau de deformação que a mesma em 0,1 K.

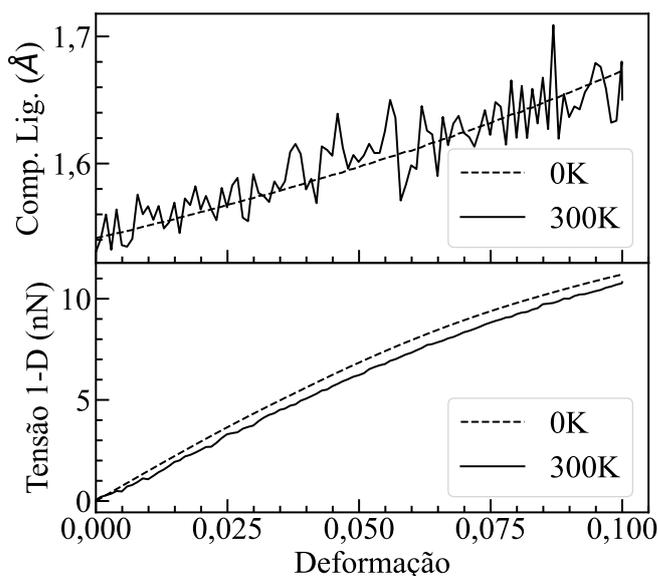


FIGURA 4.14. Comprimento de ligação característica e tensão unidimensional em função da deformação para o *polytwistano*, obtidas a 0,1 e 300 K.

4.3.4 Simulações com Nanofilamentos de Estrutura Mista

Nesta seção, serão apresentados os resultados de simulações MD de modelos de nanofilamentos de estrutura mista, tanto em baixa temperatura (0,1 K), quanto em rampas de aquecimento até temperaturas mais altas. Em baixa temperatura, foram obtidas as curvas de comprimento de ligação C-C e tensão 1-D, em função da deformação, que foram comparadas com as curvas modelos constituintes puros. Posteriormente, foram analisadas as conformações estruturais atingidas pelos modelos mistos em temperaturas finitas. Buscou-se compor cada modelo misto através da combinação entre estruturas rígidas e flexíveis, de forma a observar uma maior variedade de comportamentos e fenômenos ligados a essas interações.

4.3.4.1 Resultados em Baixa Temperatura

As figuras 4.15, 4.16 e 4.17 mostram as curvas de comprimento de ligação e de tensão em função da deformação para os nanofilamentos de estrutura mista, conforme introduzidos na Seção 3.4.2.4. A Figura 4.15 mostra resultados para diferentes modelos de nanofilamentos de estrutura mista compostos pela combinação de dois nanofilamentos convencionais, estudados nas seções anteriores (*tube (3,0)*, *Polymer I*, etc.). A

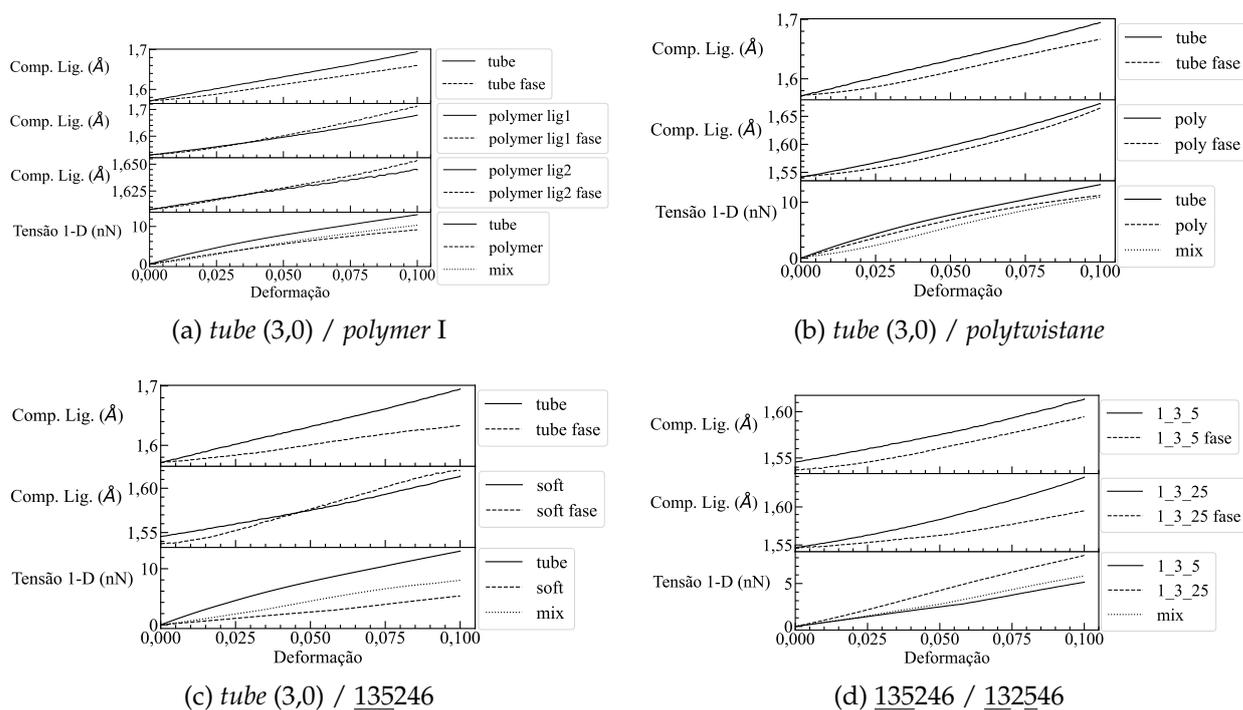


FIGURA 4.15. Curvas de comprimento de ligação C-C característico e de tensão em função da deformação para nanofilamentos de estrutura mista. As duas primeiras curvas (de cima para baixo, três, no caso da Figura a) mostram os comprimentos de ligação calculados para cada subdomínio do nanofilamento misto, comparado com os previamente obtidos para os nanofilamentos puros de mesma estrutura. Já as últimas curvas de cada gráfico mostram a comparação das tensões previstas para o nanofilamento misto em relação às tensões previstas para os nanofilamentos puros. Para as ligações, as curvas contínuas se referem aos modelos puros, enquanto as tracejadas se referem ao modelo misto. Para as tensões, as curvas contínua e tracejada, referem-se aos modelos puros, enquanto a curva pontilhada refere-se ao modelo misto.

Figura 4.16 mostra as curvas obtidas para um nanofilamento *tube* (3,0) com dois defeitos *Stone-Wales* (SW), conforme mencionado na Seção 2.4.1. Por fim, a Figura 4.17 apresenta os resultados para um nanofilamento composto por três estruturas individuais distintas (*tube* (3,0), *polytwistane* e 135246), assim como para cada subdomínio constituinte do nanofilamento.

Conforme mostrado nas Figuras 4.15 e 4.17, a diferença de rigidez entre as diferentes fases presentes acarretou em uma alteração na resposta mecânica em relação aos nanofilamentos de estrutura única equivalentes. Nos diagramas de tensão *vs* deformação, é possível observar que as curvas obtidas para os nanofilamentos mistos localizam-se de forma intermediária em relação as curvas dos nanofilamentos indivi-

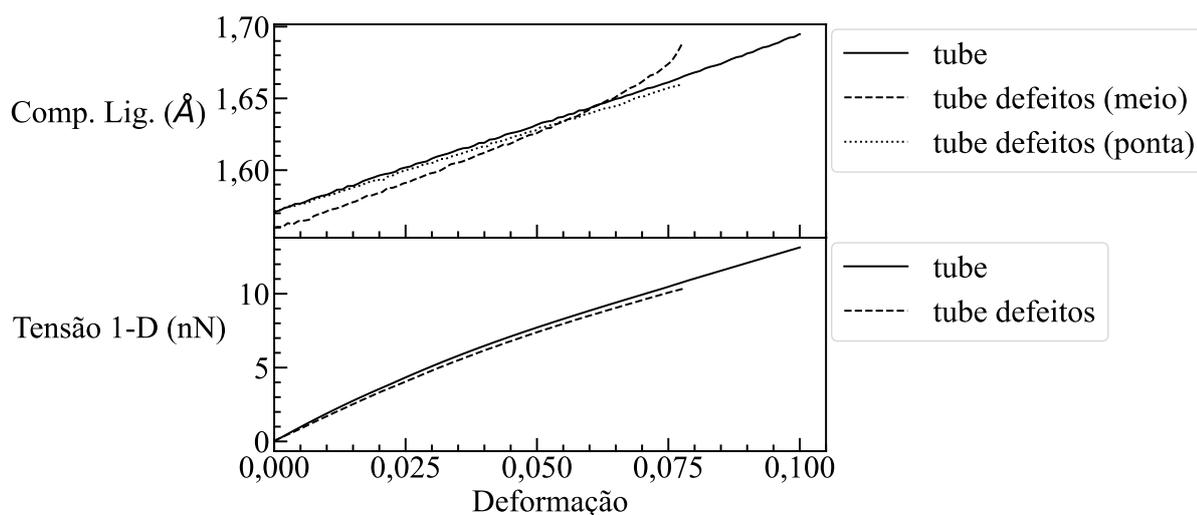


FIGURA 4.16. Curvas de comprimento de ligação C-C característico e de tensão em função da deformação para o nanofilamento *tube* (3,0) com defeitos *Stone-Wales*. Na curva do comprimento de ligação, a curva sólida corresponde ao nanofilamento sem defeitos, enquanto que as tracejadas e pontilhadas correspondem às regiões individuais separadas pelos defeitos (central e em uma das extremidades) no nanofilamento com defeitos (ver Figura 3.5). No diagrama de tensão X deformação, as curvas sólida e tracejada correspondem aos nanofilamentos com e sem defeitos, respectivamente.

duais, tendendo a se aproximar mais da curva daquele menos rígido. Uma única exceção foi observada no caso modelo *tube* (3,0) / *polytwistane*, onde a curva localizou-se abaixo das duas referentes aos modelos puros.

Também comparou-se as propriedades mecânicas dos nanofilamentos mistos em relação aos nanofilamentos puros constituintes. A metodologia utilizada nestes cálculos foi a mesma empregada na determinação das propriedades dos nanofilamentos puros. A Tabela 4.4 compara os módulos de Young preditos para as estruturas mistas e puras.

Nota-se que em modelos onde as duas estruturas originais possuem um caráter rígido (*tube* (3,0) / *polymer I* e *tube* (3,0) / *polytwistane*) o módulo de Young da estrutura mista ficou abaixo dos observados nas estruturas puras. Já nos casos onde existia uma diferença significativa de rigidez (*tube* (3,0) / 135246 e *tube* (3,0) / *polytwistane* / 135246), o valor do módulo de Young encontrava-se entre os valores dos originais puros, tendendo ao mais flexível. No caso do modelo 135246 / 132546, embora os dois modelos constituintes tenham módulos de Young próximos, o resultado do modelo misto também encontrou-se em um patamar intermediário aos dois, também tendendo

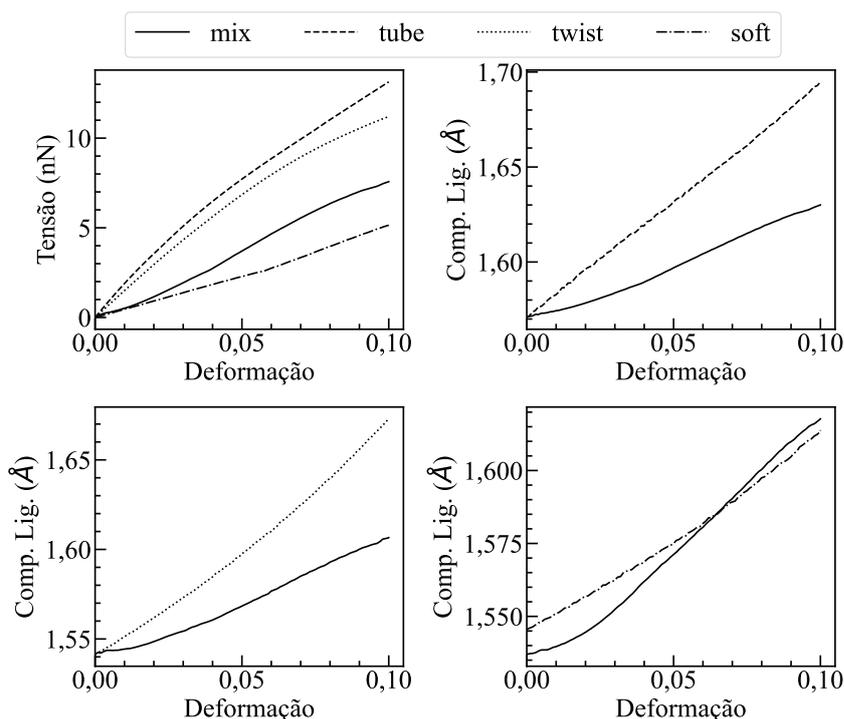


FIGURA 4.17. Curvas de comprimento de ligação C-C característico e de tensão em função da deformação para o nanofilamento misto derivado dos modelos *tube* (3,0), *polytwistane* e 135246. As curvas sólidas representam o nanofilamento misto, e as demais representam resultados para os nanofilamentos de estrutura única equivalentes aos que compõe a estrutura mista.

TABELA 4.4. Módulos de Young preditos pelo NNP para os nanofilamentos de estrutura mista e com defeitos SW. Os valores para os nanofilamentos que formam cada fase (quando puros) são também apresentados, e seguem a ordem expressa nos rótulos da primeira coluna.

Modelo Misto	Y_{misto} (nN)	Y_{puro1} (nN)	Y_{puro2} (nN)	Y_{puro3} (nN)
<i>tube</i> (3,0) / <i>polymer</i> I	90,92	183,19	113,06	X
<i>tube</i> (3,0) / <i>polytwistane</i>	84,50	183,197	148,52	X
<i>tube</i> (3,0) / <u>135246</u>	74,11	183,19	45,76	X
<u>135246</u> / <u>132546</u>	48,68	45,76	74,65	X
<i>tube</i> (3,0) / <i>polytwistane</i> / <u>135246</u>	54,91	183,19	148,52	45,76
<i>tube</i> (3,0) + defeitos SW	168,32	183,19	X	X

ao 135246, que é o mais flexível.

Observou-se também, que de forma geral, a fase mais rígida teve uma menor variação do seu comprimento característico de ligação com a deformação em relação ao modelo puro. Em contra partida, observou-se uma maior variação deste para a fase menos rígida. Esta tendência faz sentido, visto que para uma mesma tensão aplicada,

um material mais rígido apresenta menores variações nas suas dimensões comparado a outro menos rígido. Estas diferentes variações no comprimento de ligação característico de cada fase sob dada deformação leva às diferenças observadas nas curvas de tensão-deformação discutidas nos parágrafos anteriores. No caso de nanofilamentos que apresentam valores similares de rigidez, como o *tube* (3,0) e o *polytwistane* (Figura 4.15b), e 135246 e 132546 (Figura 4.15d), a variação nos comprimentos de ligação de ambos ficaram abaixo dos mesmos nos modelos puros.

Quanto ao modelo de *tube* (3,0) com dois defeitos SW, não foram observadas mudanças significativas no comprimento de ligação, assim como também para o módulo de Young, que ficou relativamente próximo do valor referente ao nanofilamento sem defeitos. Estas observações corroboram os resultados da literatura, como já visto no trabalho de Zhan et al. (2016b), onde só observou-se uma mudança significativa nas propriedades dos nanofilamentos constituídos por vários defeitos SW.

4.3.4.2 Resultados em maiores temperaturas

Os modelos mistos também foram submetidos a simulações com rampa de aquecimento até 300 K, porém a maior parte teve sua estrutura colapsada durante o aquecimento. Estes incidentes ocorreram, majoritariamente, nos pontos de junção entre os modelos, de forma similar à observada e discutida na Seção 4.3.3. Da mesma forma que observado na Figura 4.12, após uma dada temperatura, as perturbações promovidas pelo estiramento das ligações e pelo movimento ondulatório da estrutura causaram a quebra de um dado par de carbonos localizados na junção entre os modelos constituintes, que acabou causando o colapso generalizado da estrutura a alguns passos posteriores.

As instabilidades causadas pela perturbação promovida em temperaturas mais elevadas mostraram que o NNP ainda não se mostra plenamente robusto nas condições simuladas. Estes resultados apontam para a necessidade do enriquecimento da base de dados com mais configurações estruturais fora do equilíbrio.

Ainda sim foi possível observar o comportamento estrutural de todas as estruturas propostas em temperaturas intermediárias. Como convenção, foi escolhida a

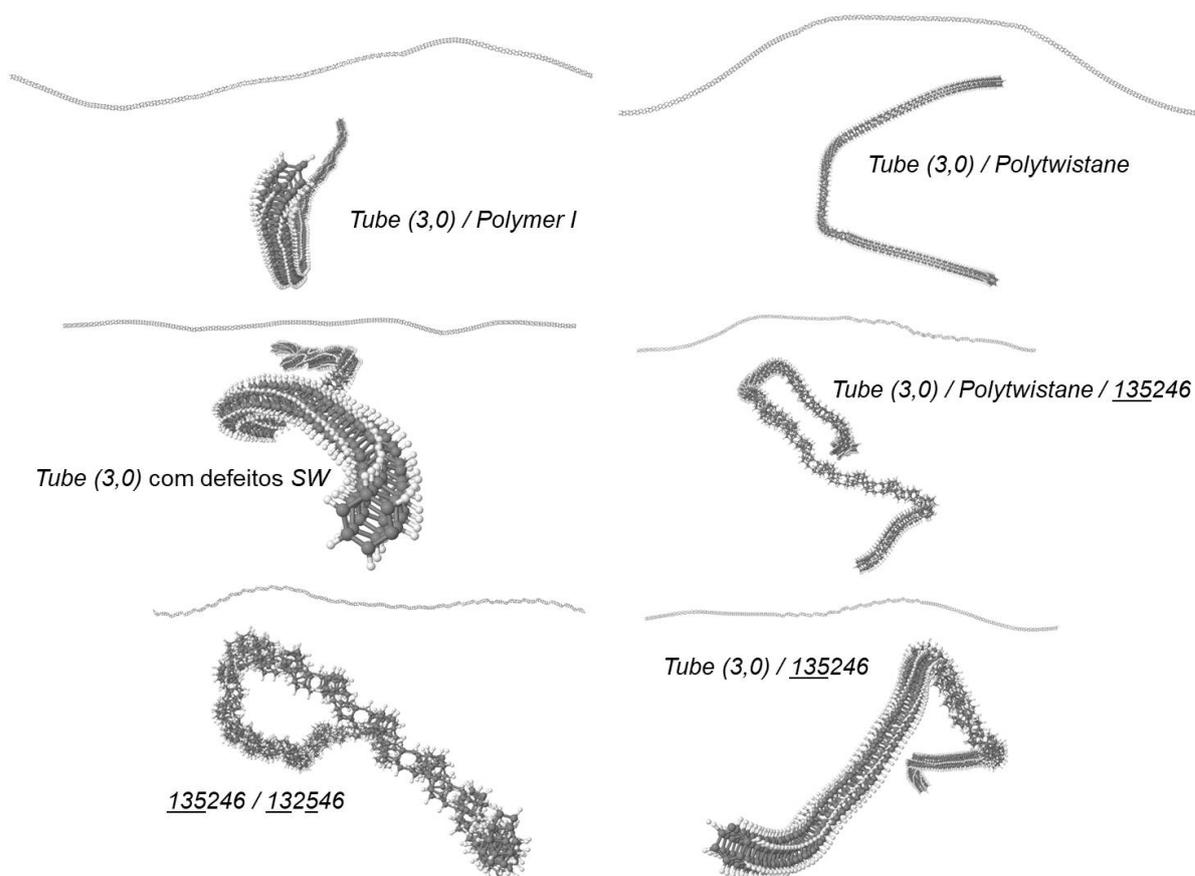


FIGURA 4.18. Imagens respresentativas de nanofilamentos de estrutura mista após simulações de relaxação a 100 K. As imagens superiores de cada figura mostram uma vista lateral completa de cada nanofilamento, enquanto que as imagens inferiores mostram uma vista ortogonal ao eixo do comprimento. Estas estruturas correspondem aos modelos mostrados na Figura 3.5.

temperatura de 100 K para realizar as observações das estruturas mistas. A Figura 4.18 mostra as vistas lateral e frontal de diversos modelos de nanofilamentos de estrutura mista propostos após equilibração em temperatura finita.

Em todos os casos é possível observar que a estrutura dos nanofilamentos tendem a sofrer deformações através da flexão e torção da supercélula, desviando de uma estrutura perfeitamente retilínea. As estruturas constituídas de modelos mais rígidos (*tube (3,0) / polymer* e *tube (3,0) / polytwistane*) mostraram um comportamento menos tortuoso em comparação às constituídas de modelos menos rígidos, apresentando maior flexibilidade. Esta tortuosidade demonstrada nos modelos teóricos, com destaque aos modelos menos rígidos, é observada em trabalhos experimentais, como o de Fitzgibbons et al. (2015) (Figura 2.20), onde é possível verificar o caráter sinuoso dos

nanofilamentos em imagens de microscopia eletrônica de transmissão, e a presença de trechos onde há mudanças significativas na direção dos nanofilamentos, associados às junções vistas nas Figuras 2.20a e b.

Estes resultados demonstram a capacidade do NNP em prever não somente a estrutura de nanofilamentos de estrutura única, em supercélulas pequenas (Seção 4.3.1), mas de estruturas maiores e mais realísticas contendo múltiplos domínios e junções. Entretanto, como já comentado, uma aprimoramento do potencial é necessário para lidar com esses sistemas em temperaturas mais próxima à ambiente.

4.3.5 Simulações com Feixes de Nanofilamentos

Conforme discutido na Seção 3.4.2.5, simulações com feixes de nanofilamentos em paralelo (todos de mesma estrutura ou de estrutura variada) foram conduzidas de forma similar às discutidas nas seções anteriores.

Devido a proximidade, o sistema onde as supercélulas estavam com espaçamento de 0,65 nm (Figura 3.6) colapsou, mostrando a incapacidade da rede de reconhecer ambientes atômicos compostos por átomos de diferentes estruturas, quando muito próximas. A Figura 4.19, ilustra o momento do colapso do sistema.

O comportamento dos sistemas com espaçamento de 21 nm foi semelhante ao observados pelos nanofilamentos isolados, tanto estruturalmente, quanto na questão do comportamento mecânico observado, nas curvas obtidas através das simulações MD, para todas as combinações de modelos. Isso se deve ao fato dos nanofilamentos estarem distantes entre si, e não interferirem com os vizinhos, como poderia ocorrer em um feixe real. Comparando as curvas de tensão X deformação do sistema frente aos modelos isolados, não foi observada nenhuma diferença residual relevante entre o primeiro e a combinação linear dos modelos individuais. A Figura 4.20 mostra um exemplo representativo da comparação do sistema composto por três supercélulas de *tube* (3,0) e duas de *polymer* I (3T/2P), com a combinação linear dos valores das curvas do modelos individuais.

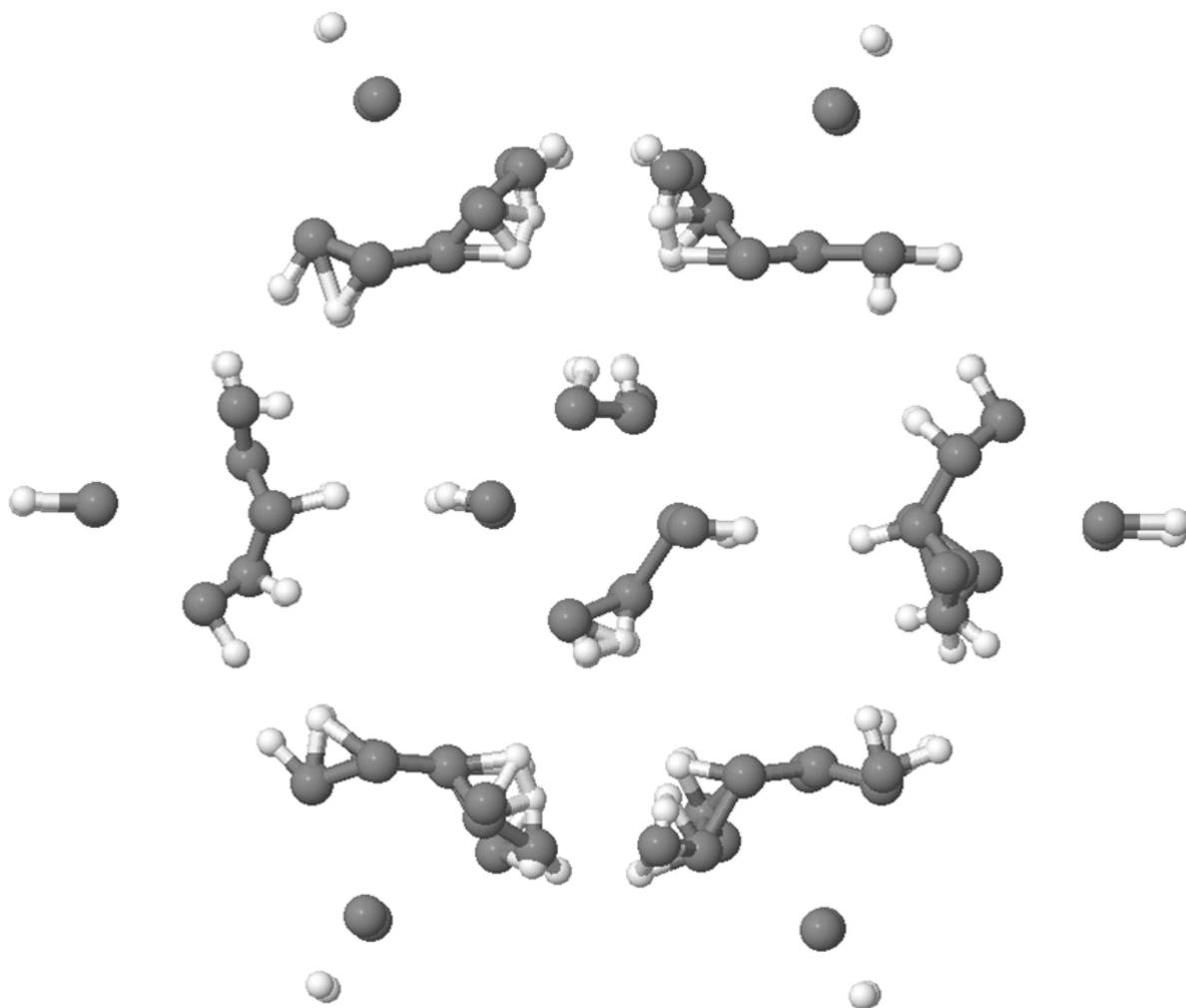


FIGURA 4.19. Momento do colapso do sistema de 7 nanofilamentos com espaçamento de 0,65 nm.

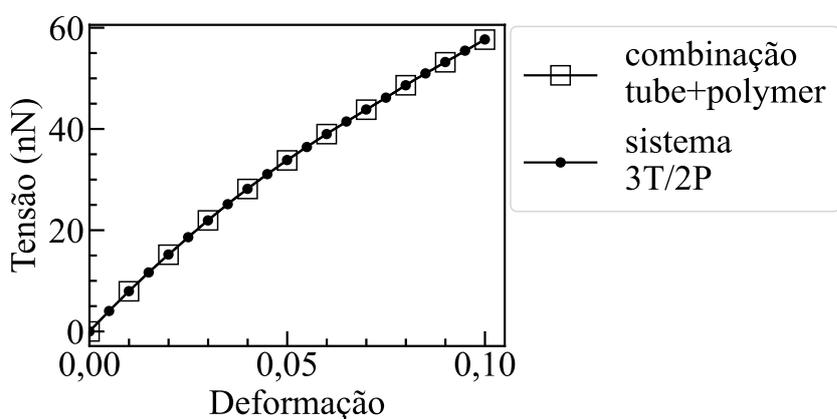


FIGURA 4.20. Comparação das curvas de tensão X deformação do sistema composto por três supercélulas de *tube* (3,0) e duas de *polymer* I, com a combinação linear das curvas dos mesmos modelos individuais, ou seja, a soma das tensões do *tube* (3,0) multiplicados por 3 com as do *polymer* I multiplicados por 2.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

Utilizando os pacotes N2P2 e LAMMPS, foi possível desenvolver um potencial interatômico baseado em um algoritmo de redes neurais (HDNNP) especialmente voltado para a descrição das interações presentes em nanofilamentos de carbono, uma nova classe de nanomateriais 1-D, cujo arranjo atômico não é bem descrito pelos potenciais interatômicos e parametrizações tradicionais. Através deste potencial foi possível realizar simulações de dinâmica molecular com acurácia próxima a cálculos de química quântica, porém em escalas de tempo na mesma ordem de grandeza que potenciais clássicos. Foi possível reproduzir, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, o comportamento mecânico de nanofilamentos de carbono em simulações de deformação uniaxial em baixa temperatura, e obter melhores estimativas de propriedades como o módulo de *Young*. Também foi possível simular modelos de nanofilamentos de estrutura mista, de caráter mais realístico, conforme observado em trabalhos experimentais. Em simulações a temperatura ambiente, o potencial apresentou instabilidades devido à necessidade de extrapolações da rede, causando o colapso de algumas estruturas durante o aquecimento. Isso se deve ao surgimento de configurações atômicas de maior curvatura em sistemas de maior dimensão, que não foram incluídas na base de treino. Uma outra adversidade confrontada foi a impossibilidade de, através das forças obtidas com o HDNNP, calcular as tensões por átomo gerando mapas de distribuição de tensão ao longo dos materiais, que permitiria um melhor entendimento do seu comportamento mecânico. Isso se deve ao fato do pacote N2P2 não ter implementada esta funcionalidade na sua interface com o LAMMPS. O cálculo destas tensões atômicas por sua vez, também é necessária para determinar outras propriedades, como espectro de fônons, condutividade térmica, entre outras.

Para futuros trabalhos, serão abordadas novas estratégias para a geração da base de dados, tendo em vista uma cobertura mais eficiente da superfície de energia potencial. Estas novas estratégias, buscarão a inserção de configurações, tanto mais próximas, quanto mais distantes do equilíbrio, promovendo uma maior robustez ao potencial. Os valores, assim como a quantidade, dos parâmetros das funções de simetria também passarão por um processo de revisão, no qual se levará em conta a especificidade da topologia dos nanofilamentos de carbono. Por fim, objetivamos a adição de configurações compostas por oxigênio, nitrogênio, entre outros heteroátomos para diversificar a aplicabilidade do potencial HDNNP, visto que outros precursores aromáticos vêm sendo usados na síntese de nanofilamentos.

Referências Bibliográficas

- AGRAWAL, P. M.; SUDALAYANDI, B. S.; RAFF, L. M.; KOMANDURI, R. A comparison of different methods of young's modulus determination for single-wall carbon nanotubes (swcnt) using molecular dynamics (md) simulations. *Computational materials science*, Elsevier, v. 38, n. 2, p. 271–281, 2006.
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford university press, 2017.
- ASHTON, M.; PAUL, J.; SINNOTT, S. B.; HENNIG, R. G. Topology-scaling identification of layered solids and stable exfoliated 2d materials. *Physical review letters*, APS, v. 118, n. 10, p. 106101, 2017.
- BADILLO, S.; BANFAI, B.; BIRZELE, F.; DAVYDOV, I. I.; HUTCHINSON, L.; KAMTHONG, T.; SIEBOURG-POLSTER, J.; STEIERT, B.; ZHANG, J. D. An introduction to machine learning. *Clinical pharmacology & therapeutics*, Wiley Online Library, v. 107, n. 4, p. 871–885, 2020.
- BARTÓK, A. P.; KONDOR, R.; CSÁNYI, G. On representing chemical environments. *Physical Review B*, APS, v. 87, n. 18, p. 184115, 2013.
- BARTÓK, A. P.; PAYNE, M. C.; KONDOR, R.; CSÁNYI, G. Gaussian approximation potentials: The accuracy of quantum mechanics, without the electrons. *Physical review letters*, APS, v. 104, n. 13, p. 136403, 2010.
- BEHLER, J. Atom-centered symmetry functions for constructing high-dimensional neural network potentials. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 134, n. 7, p. 074106, 2011.
- BEHLER, J. Representing potential energy surfaces by high-dimensional neural network potentials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 26, n. 18, p. 183001, 2014.
- BEHLER, J. Constructing high-dimensional neural network potentials: a tutorial review. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 115, n. 16, p. 1032–1050, 2015.
- BEHLER, J. Four generations of high-dimensional neural network potentials. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 121, n. 16, p. 10037–10072, 2021.

- BEHLER, J.; PARRINELLO, M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Physical review letters*, APS, v. 98, n. 14, p. 146401, 2007.
- BERENDSEN, H. J.; POSTMA, J. v.; GUNSTEREN, W. F. V.; DINOLA, A.; HAAK, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- BLANK, T. B.; BROWN, S. D.; CALHOUN, A. W.; DOREN, D. J. Neural network models of potential energy surfaces. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 103, n. 10, p. 4129–4137, 1995.
- BORYSOV, S.; GEILHUFÉ, R.; BALATSKY, A. *PLoS One* 12, e0171501 (2017).
- BRENNER, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical review B*, APS, v. 42, n. 15, p. 9458, 1990.
- BRENNER, D. W.; SHENDEROVA, O. A.; HARRISON, J. A.; STUART, S. J.; NI, B.; SINNOTT, S. B. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 4, p. 783, 2002.
- BURKOV, A. The hundred-page machine learning book. andriy burkov. *Expert Systems*, v. 5, n. 2, p. 132–150, 2019.
- CHEN, B.; HOFFMANN, R.; ASHCROFT, N.; BADDING, J.; XU, E.; CRESPI, V. Linearly polymerized benzene arrays as intermediates, tracing pathways to carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 137, n. 45, p. 14373–14386, 2015.
- CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. V.; GODDARD, W. A. Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 112, n. 5, p. 1040–1053, 2008.
- CHMIELA, S.; SAUCEDA, H. E.; POLTAVSKY, I.; MÜLLER, K.-R.; TKATCHENKO, A. sgdml: Constructing accurate and data efficient molecular force fields using machine learning. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 240, p. 38–45, 2019.
- CHOUDHARY, K.; CHEON, G.; REED, E.; TAVAZZA, F. Elastic properties of bulk and low-dimensional materials using van der waals density functional. *Physical Review B*, APS, v. 98, n. 1, p. 014107, 2018.
- CHOUDHARY, K.; KALISH, I.; BEAMS, R.; TAVAZZA, F. High-throughput identification and characterization of two-dimensional materials using density functional theory. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–16, 2017.
- COMANICIU, D.; MEER, P. Mean shift: a robust approach toward feature space analysis. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, v. 24, n. 5, p. 603–619, 2002.

- CUBUK, E. D.; MALONE, B. D.; ONAT, B.; WATERLAND, A.; KAXIRAS, E. Representations in neural network based empirical potentials. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC, v. 147, n. 2, p. 024104, 2017.
- CURTAROLO, S.; SETYAWAN, W.; HART, G. L.; JAHNATEK, M.; CHEPULSKII, R. V.; TAYLOR, R. H.; WANG, S.; XUE, J.; YANG, K.; LEVY, O. et al. Aflow: An automatic framework for high-throughput materials discovery. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 58, p. 218–226, 2012.
- DEMINGOS, P. G.; MUNIZ, A. R. Electronic and mechanical properties of partially saturated carbon and carbon nitride nanothreads. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 123, n. 6, p. 3886–3891, 2019.
- DUAN, P.; LI, X.; WANG, T.; CHEN, B.; JUHL, S. J.; KOEPLINGER, D.; CRESPI, V. H.; BADDING, J. V.; SCHMIDT-ROHR, K. The chemical structure of carbon nanothreads analyzed by advanced solid-state nmr. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 140, n. 24, p. 7658–7666, 2018.
- DUIN, A. C. V.; DASGUPTA, S.; LORANT, F.; GODDARD, W. A. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001.
- FITZGIBBONS, T. C.; GUTHRIE, M.; XU, E.-s.; CRESPI, V. H.; DAVIDOWSKI, S. K.; CODY, G. D.; ALEM, N.; BADDING, J. V. Benzene-derived carbon nanothreads. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 14, n. 1, p. 43–47, 2015.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. [S.l.]: Elsevier (formerly published by Academic Press), 2002. 1–638 p.
- GASTEGGER, M.; SCHWIEDRZIK, L.; BITTERMANN, M.; BERZSENYI, F.; MARQUETAND, P. wacsf—weighted atom-centered symmetry functions as descriptors in machine learning potentials. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC, v. 148, n. 24, p. 241709, 2018.
- GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCCIONI, M.; DABO, I. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- GRAŽULIS, S.; CHATEIGNER, D.; DOWNS, R. T.; YOKOCHI, A.; QUIRÓS, M.; LUTTEROTTI, L.; MANAKOVA, E.; BUTKUS, J.; MOECK, P.; BAIL, A. L. Crystallography open database—an open-access collection of crystal structures. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 42, n. 4, p. 726–729, 2009.
- HACHMANN, J.; OLIVARES-AMAYA, R.; ATAHAN-EVRENK, S.; AMADOR-BEDOLLA, C.; SÁNCHEZ-CARRERA, R. S.; GOLD-PARKER, A.; VOGT, L.; BROCKWAY, A. M.; ASPURU-GUZIŁ, A. The harvard clean energy project: large-scale computational screening and design of organic photovoltaics on the world

- community grid. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 2, n. 17, p. 2241–2251, 2011.
- HELLENBRANDT, M. The inorganic crystal structure database (icsd)—present and future. *Crystallography Reviews*, Taylor & Francis, v. 10, n. 1, p. 17–22, 2004.
- HILL, J.; MANNODI-KANAKKITHODI, A.; RAMPRASAD, R.; MEREDIG, B. Materials data infrastructure and materials informatics. In: *Computational Materials System Design*. [S.l.]: Springer, 2018. p. 193–225.
- IMBALZANO, G.; ANELLI, A.; GIOFRÉ, D.; KLEES, S.; BEHLER, J.; CERIOTTI, M. Automatic selection of atomic fingerprints and reference configurations for machine-learning potentials. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC, v. 148, n. 24, p. 241730, 2018.
- JAIN, A.; ONG, S. P.; HAUTIER, G.; CHEN, W.; RICHARDS, W. D.; DACEK, S.; CHOLIA, S.; GUNTER, D.; SKINNER, D.; CEDER, G. et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, American Institute of PhysicsAIP, v. 1, n. 1, p. 011002, 2013.
- JIANG, B.; QI, C.; YANG, H.; WU, X.; YANG, W.; ZHANG, C.; LI, S.; WANG, L.; LI, Y. Recent advances of carbon-based electromagnetic wave absorption materials facing the actual situations. *Carbon*, v. 208, p. 390–409, 2023. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622323002312>>.
- JONES, J. E. On the determination of molecular fields.—i. from the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 106, n. 738, p. 441–462, 1924.
- KAMATH, A.; VARGAS-HERNÁNDEZ, R. A.; KREMS, R. V.; JR, T. C.; MANZHOS, S. Neural networks vs gaussian process regression for representing potential energy surfaces: A comparative study of fit quality and vibrational spectrum accuracy. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing LLC, v. 148, n. 24, p. 241702, 2018.
- KELLEHER, J. D.; NAMEE, B. M.; D'ARCY, A. *Fundamentals of machine learning for predictive data analytics: algorithms, worked examples, and case studies*. [S.l.]: MIT press, 2020.
- LANDIS, D. D.; HUMMELSHØJ, J. S.; NESTOROV, S.; GREELEY, J.; DUŁAK, M.; BLI-GAARD, T.; NØRSKOV, J. K.; JACOBSEN, K. W. The computational materials repository. *Computing in Science & Engineering*, IEEE, v. 14, n. 6, p. 51–57, 2012.
- LAWEN, H.; BEN-COHEN, A.; PROTTER, M.; FRIEDMAN, I.; ZELNIK-MANOR, L. Attention network robustification for person reid. *arXiv preprint arXiv:1910.07038*, 2019.
- LEACH, A. R.; LEACH, A. R. *Molecular modelling: principles and applications*. [S.l.]: Pearson education, 2001.

- LI, C.; WEI, H.; ZHAN, H.; BAI, J.; KOU, L.; GU, Y. Tensile performance of polymer nanocomposites with randomly dispersed carbon nanofibers. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 54, n. 24, p. 11486–11496, 2021.
- MAŹDZIARZ, M. Comment on ‘the computational 2d materials database: high-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals’. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 6, n. 4, p. 048001, 2019.
- MIKSCH, A. M.; MORAWIETZ, T.; KÄSTNER, J.; URBAN, A.; ARTRITH, N. Strategies for the construction of machine-learning potentials for accurate and efficient atomic-scale simulations. *Machine Learning: Science and Technology*, IOP Publishing, v. 2, n. 3, p. 031001, 2021.
- MORAWIETZ, T.; ARTRITH, N. Machine learning-accelerated quantum mechanics-based atomistic simulations for industrial applications. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, Springer, v. 35, n. 4, p. 557–586, 2021.
- MOUNET, N.; GIBERTINI, M.; SCHWALLER, P.; CAMPI, D.; MERKYS, A.; MARRAZZO, A.; SOHIER, T.; CASTELLI, I. E.; CEPELLOTTI, A.; PIZZI, G. et al. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 13, n. 3, p. 246–252, 2018.
- MUELLER, J. E.; DUIN, A. C. V.; III, W. A. G. Development and validation of reaxff reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 114, n. 11, p. 4939–4949, 2010.
- MUELLER, J. P.; MASSARON, L. *Machine learning for dummies*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2021.
- MURPHY, K. P. *Machine learning: a probabilistic perspective*. [S.l.]: MIT press, 2012.
- PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995.
- RAPAPORT, D. C.; RAPAPORT, D. C. R. *The art of molecular dynamics simulation*. [S.l.]: Cambridge university press, 2004.
- RAVICHANDIRAN, S. *Hands-On Deep Learning Algorithms with Python: Master deep learning algorithms with extensive math by implementing them using TensorFlow*. [S.l.]: Packt Publishing Ltd, 2019.
- ROMAN, R. E.; KWAN, K.; CRANFORD, S. W. Mechanical properties and defect sensitivity of diamond nanofibers. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 3, p. 1585–1590, 2015.
- SAAL, J. E.; KIRKLIN, S.; AYKOL, M.; MEREDIG, B.; WOLVERTON, C. Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: the open quantum materials database (oqmd). *Jom*, Springer, v. 65, n. 11, p. 1501–1509, 2013.

- SCHLEDER, G. R.; FAZZIO, A. Machine learning na física, química, e ciência de materiais: Descoberta e design de materiais. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Sociedade Brasileira de Física, v. 43, p. e20200407, 2021. ISSN 1806-1117. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2020-0407>>.
- SCHLEDER, G. R.; PADILHA, A. C.; ACOSTA, C. M.; COSTA, M.; FAZZIO, A. From dft to machine learning: recent approaches to materials science—a review. *Journal of Physics: Materials*, IOP Publishing, v. 2, n. 3, p. 032001, 2019.
- SCHÜTT, K. T.; CHMIELA, S.; LILIENFELD, O. A. von; TKATCHENKO, A.; TSUDA, K.; MÜLLER, K.-R. Machine learning meets quantum physics. *Lecture Notes in Physics*, Springer, 2020.
- SENFTLE, T. P.; HONG, S.; ISLAM, M. M.; KYLASA, S. B.; ZHENG, Y.; SHIN, Y. K.; JUNKERMEIER, C.; ENGEL-HERBERT, R.; JANIK, M. J.; AKTULGA, H. M. et al. The reaxff reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 1, p. 1–14, 2016.
- SHAPEEV, A. V. Moment tensor potentials: A class of systematically improvable interatomic potentials. *Multiscale Modeling & Simulation*, SIAM, v. 14, n. 3, p. 1153–1173, 2016.
- SILVEIRA, J. F.; MUNIZ, A. R. First-principles calculation of the mechanical properties of diamond nanothreads. *Carbon*, Elsevier, v. 113, p. 260–265, 2017.
- SINGH, S. K.; SRINIVASAN, S. G.; NEEK-AMAL, M.; COSTAMAGNA, S.; DUIN, A. C. V.; PEETERS, F. Thermal properties of fluorinated graphene. *Physical Review B*, APS, v. 87, n. 10, p. 104114, 2013.
- SINGRABER, A.; BEHLER, J.; DELLAGO, C. Library-based lammmps implementation of high-dimensional neural network potentials. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 15, n. 3, p. 1827–1840, 2019.
- SINGRABER, A.; MORAWIETZ, T.; BEHLER, J.; DELLAGO, C. Parallel multistream training of high-dimensional neural network potentials. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 15, n. 5, p. 3075–3092, 2019.
- STOJKOVIC, D.; ZHANG, P.; CRESPI, V. H. Smallest nanotube: breaking the symmetry of sp³ bonds in tubular geometries. *Physical review letters*, APS, v. 87, n. 12, p. 125502, 2001.
- STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000.
- SUN, H.; MUMBY, S. J.; MAPLE, J. R.; HAGLER, A. T. An ab initio cff93 all-atom force field for polycarbonates. *Journal of the American Chemical society*, ACS Publications, v. 116, n. 7, p. 2978–2987, 1994.
- TERSOFF, J. New empirical model for the structural properties of silicon. *Physical review letters*, APS, v. 56, n. 6, p. 632, 1986.

- TERSOFF, J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, APS, v. 61, n. 25, p. 2879, 1988.
- THOMPSON, A. P.; SWILER, L. P.; TROTT, C. R.; FOILES, S. M.; TUCKER, G. J. Spectral neighbor analysis method for automated generation of quantum-accurate interatomic potentials. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 285, p. 316–330, 2015.
- UNKE, O. T.; CHMIELA, S.; SAUCEDA, H. E.; GASTEGGER, M.; POLTAVSKY, I.; SCHUTT, K. T.; TKATCHENKO, A.; MULLER, K.-R. Machine learning force fields. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 121, n. 16, p. 10142–10186, 2021.
- WEN, X.-D.; HOFFMANN, R.; ASHCROFT, N. Benzene under high pressure: a story of molecular crystals transforming to saturated networks, with a possible intermediate metallic phase. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 133, n. 23, p. 9023–9035, 2011.
- XU, E.-s.; LAMMERT, P. E.; CRESPI, V. H. Systematic enumeration of sp³ nanothreads. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 8, p. 5124–5130, 2015.
- ZHAN, H.; ZHANG, G.; BELL, J. M.; GU, Y. The morphology and temperature dependent tensile properties of diamond nanothreads. *Carbon*, Elsevier, v. 107, p. 304–309, 2016.
- ZHAN, H.; ZHANG, G.; BELL, J. M.; TAN, V. B.; GU, Y. High density mechanical energy storage with carbon nanothread bundle. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2020.
- ZHAN, H.; ZHANG, G.; TAN, V. B.; CHENG, Y.; BELL, J. M.; ZHANG, Y.-W.; GU, Y. Diamond nanothread as a new reinforcement for nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 26, n. 29, p. 5279–5283, 2016.
- ZHAN, H.; ZHANG, G.; TAN, V. B.; CHENG, Y.; BELL, J. M.; ZHANG, Y.-W.; GU, Y. From brittle to ductile: a structure dependent ductility of diamond nanothread. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 21, p. 11177–11184, 2016.
- ZHAN, H.; ZHANG, G.; TAN, V. B.; GU, Y. The best features of diamond nanothread for nanofibre applications. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 1, p. 14863, 2017.
- ZHAN, H.; ZHOU, Y.; ZHANG, G.; ZHU, J.; ZHANG, W.; LÜ, C.; GU, Y. Carbon nanothreads enable remarkable enhancement in the thermal conductivity of polyethylene. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 14, p. 6934–6943, 2021.
- ZHANG, L.; JI, W.; LIEW, K. Mechanical properties of diamond nanothread reinforced polymer composites. *Carbon*, Elsevier, v. 132, p. 232–240, 2018.
- ZHU, T.; ERTEKIN, E. Phonons, localization, and thermal conductivity of diamond nanothreads and amorphous graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 16, n. 8, p. 4763–4772, 2016.

ZUO, Y.; CHEN, C.; LI, X.; DENG, Z.; CHEN, Y.; BEHLER, J.; CSÁNYI, G.; SHAPEEV, A. V.; THOMPSON, A. P.; WOOD, M. A. et al. Performance and cost assessment of machine learning interatomic potentials. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 124, n. 4, p. 731–745, 2020.

Apêndice A

Parâmetros das funções de simetria

TABELA A.1. Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o carbono

#	e_1	e_2	η (\AA^{-2})	r_s (\AA)	λ	ζ	r_c (\AA)
<i>G^{radial}</i>							
1	H	-	0,3667	4,349	-	-	6,0
2	C	-	0,3667	4,349	-	-	6,0
3	H	-	0,6981	3,152	-	-	6,0
4	C	-	0,6981	3,152	-	-	6,0
5	H	-	1,329	2,284	-	-	6,0
6	C	-	1,329	2,284	-	-	6,0
7	H	-	2,530	1,656	-	-	6,0
8	C	-	2,530	1,656	-	-	6,0
9	H	-	4,816	1,200	-	-	6,0
10	C	-	4,816	1,200	-	-	6,0
<i>G^{angn}</i>							
11	H	H	0,02778	0,0	-1	1,0	6,0
12	H	C	0,02778	0,0	-1	1,0	6,0
13	C	C	0,02778	0,0	-1	1,0	6,0
14	H	H	0,02778	0,0	1	1,0	6,0
15	H	C	0,02778	0,0	1	1,0	6,0
16	C	C	0,02778	0,0	1	1,0	6,0
17	H	H	0,02778	0,0	-1	6,0	6,0
18	H	C	0,02778	0,0	-1	6,0	6,0
19	C	C	0,02778	0,0	-1	6,0	6,0
20	H	H	0,02778	0,0	1	6,0	6,0
21	H	C	0,02778	0,0	1	6,0	6,0
22	C	C	0,02778	0,0	1	6,0	6,0
23	H	H	0,05556	0,0	-1	1,0	6,0
24	H	C	0,05556	0,0	-1	1,0	6,0
25	C	C	0,05556	0,0	-1	1,0	6,0
26	H	H	0,05556	0,0	1	1,0	6,0
27	H	C	0,05556	0,0	1	1,0	6,0
28	C	C	0,05556	0,0	1	1,0	6,0

TABELA A.1. Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o carbono

#	e_1	e_2	η (\AA^{-2})	r_s (\AA)	λ	ζ	r_c (\AA)
29	H	H	0,05556	0,0	-1	6,0	6,0
30	H	C	0,05556	0,0	-1	6,0	6,0
31	C	C	0,05556	0,0	-1	6,0	6,0
32	H	H	0,05556	0,0	1	6,0	6,0
33	H	C	0,05556	0,0	1	6,0	6,0
34	C	C	0,05556	0,0	1	6,0	6,0
35	H	H	0,1111	0,0	-1	1,0	6,0
36	H	C	0,1111	0,0	-1	1,0	6,0
37	C	C	0,1111	0,0	-1	1,0	6,0
38	H	H	0,1111	0,0	1	1,0	6,0
39	H	C	0,1111	0,0	1	1,0	6,0
40	C	C	0,1111	0,0	1	1,0	6,0
41	H	H	0,1111	0,0	-1	6,0	6,0
42	H	C	0,1111	0,0	-1	6,0	6,0
43	C	C	0,1111	0,0	-1	6,0	6,0
44	H	H	0,1111	0,0	1	6,0	6,0
45	H	C	0,1111	0,0	1	6,0	6,0
46	C	C	0,1111	0,0	1	6,0	6,0
G^{angu}							
47	H	H	0,02778	0,0	-1	1,0	6,0
48	H	C	0,02778	0,0	-1	1,0	6,0
49	C	C	0,02778	0,0	-1	1,0	6,0
50	H	H	0,02778	0,0	1	1,0	6,0
51	H	C	0,02778	0,0	1	1,0	6,0
52	C	C	0,02778	0,0	1	1,0	6,0
53	H	H	0,02778	0,0	-1	6,0	6,0
54	H	C	0,02778	0,0	-1	6,0	6,0
55	C	C	0,02778	0,0	-1	6,0	6,0
56	H	H	0,02778	0,0	1	6,0	6,0
57	H	C	0,02778	0,0	1	6,0	6,0
58	C	C	0,02778	0,0	1	6,0	6,0
59	H	H	0,05556	0,0	-1	1,0	6,0
60	H	C	0,05556	0,0	-1	1,0	6,0
61	C	C	0,05556	0,0	-1	1,0	6,0
62	H	H	0,05556	0,0	1	1,0	6,0
63	H	C	0,05556	0,0	1	1,0	6,0
64	C	C	0,05556	0,0	1	1,0	6,0
65	H	H	0,05556	0,0	-1	6,0	6,0
66	H	C	0,05556	0,0	-1	6,0	6,0
67	C	C	0,05556	0,0	-1	6,0	6,0
68	H	H	0,05556	0,0	1	6,0	6,0
69	H	C	0,05556	0,0	1	6,0	6,0
70	C	C	0,05556	0,0	1	6,0	6,0

TABELA A.1. Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o carbono

#	e_1	e_2	η (\AA^{-2})	r_s (\AA)	λ	ζ	r_c (\AA)
71	H	H	0,1111	0,0	-1	1,0	6,0
72	H	C	0,1111	0,0	-1	1,0	6,0
73	C	C	0,1111	0,0	-1	1,0	6,0
74	H	H	0,1111	0,0	1	1,0	6,0
75	H	C	0,1111	0,0	1	1,0	6,0
76	C	C	0,1111	0,0	1	1,0	6,0
77	H	H	0,1111	0,0	-1	6,0	6,0
78	H	C	0,1111	0,0	-1	6,0	6,0
79	C	C	0,1111	0,0	-1	6,0	6,0
80	H	H	0,1111	0,0	1	6,0	6,0
81	H	C	0,1111	0,0	1	6,0	6,0
82	C	C	0,1111	0,0	1	6,0	6,0

TABELA A.2. Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o hidrogênio

#	e_1	e_2	η (\AA^{-2})	r_s (\AA)	λ	ζ	r_c (\AA)
<i>G^{radial}</i>							
1	H	-	0,3667	4,349	-	-	6,0
2	C	-	0,3667	4,349	-	-	6,0
3	H	-	0,6981	3,152	-	-	6,0
4	C	-	0,6981	3,152	-	-	6,0
5	H	-	1,329	2,284	-	-	6,0
6	C	-	1,329	2,284	-	-	6,0
7	H	-	2,530	1,656	-	-	6,0
8	C	-	2,530	1,656	-	-	6,0
9	H	-	4,816	1,200	-	-	6,0
10	C	-	4,816	1,200	-	-	6,0
<i>G^{angn}</i>							
11	H	H	0,02778	0,000	-1	1,0	6,0
12	H	C	0,02778	0,000	-1	1,0	6,0
13	C	C	0,02778	0,000	-1	1,0	6,0
14	H	H	0,02778	0,000	1	1,0	6,0
15	H	C	0,02778	0,000	1	1,0	6,0
16	C	C	0,02778	0,000	1	1,0	6,0
17	H	H	0,02778	0,000	-1	6,0	6,0
18	H	C	0,02778	0,000	-1	6,0	6,0
19	C	C	0,02778	0,000	-1	6,0	6,0
20	H	H	0,02778	0,000	1	6,0	6,0
21	H	C	0,02778	0,000	1	6,0	6,0
22	C	C	0,02778	0,000	1	6,0	6,0
23	H	H	0,05556	0,000	-1	1,0	6,0
24	H	C	0,05556	0,000	-1	1,0	6,0

TABELA A.2. Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o hidrogênio

#	e_1	e_2	η (\AA^{-2})	r_s (\AA)	λ	ζ	r_c (\AA)
25	C	C	0,05556	0,000	-1	1,0	6,0
26	H	H	0,05556	0,000	1	1,0	6,0
27	H	C	0,05556	0,000	1	1,0	6,0
28	C	C	0,05556	0,000	1	1,0	6,0
29	H	H	0,05556	0,000	-1	6,0	6,0
30	H	C	0,05556	0,000	-1	6,0	6,0
31	C	C	0,05556	0,000	-1	6,0	6,0
32	H	H	0,05556	0,000	1	6,0	6,0
33	H	C	0,05556	0,000	1	6,0	6,0
34	C	C	0,05556	0,000	1	6,0	6,0
35	H	H	0,1111	0,000	-1	1,0	6,0
36	H	C	0,1111	0,000	-1	1,0	6,0
37	C	C	0,1111	0,000	-1	1,0	6,0
38	H	H	0,1111	0,000	1	1,0	6,0
39	H	C	0,1111	0,000	1	1,0	6,0
40	C	C	0,1111	0,000	1	1,0	6,0
41	H	H	0,1111	0,000	-1	6,0	6,0
42	H	C	0,1111	0,000	-1	6,0	6,0
43	C	C	0,1111	0,000	-1	6,0	6,0
44	H	H	0,1111	0,000	1	6,0	6,0
45	H	C	0,1111	0,000	1	6,0	6,0
46	C	C	0,1111	0,000	1	6,0	6,0
G^{angu}							
47	H	H	0,02778	0,000	-1	1,0	6,0
48	H	C	0,02778	0,000	-1	1,0	6,0
49	C	C	0,02778	0,000	-1	1,0	6,0
50	H	H	0,02778	0,000	1	1,0	6,0
51	H	C	0,02778	0,000	1	1,0	6,0
52	C	C	0,02778	0,000	1	1,0	6,0
53	H	H	0,02778	0,000	-1	6,0	6,0
54	H	C	0,02778	0,000	-1	6,0	6,0
55	C	C	0,02778	0,000	-1	6,0	6,0
56	H	H	0,02778	0,000	1	6,0	6,0
57	H	C	0,02778	0,000	1	6,0	6,0
58	C	C	0,02778	0,000	1	6,0	6,0
59	H	H	0,05556	0,000	-1	1,0	6,0
60	H	C	0,05556	0,000	-1	1,0	6,0
61	C	C	0,05556	0,000	-1	1,0	6,0
62	H	H	0,05556	0,000	1	1,0	6,0
63	H	C	0,05556	0,000	1	1,0	6,0
64	C	C	0,05556	0,000	1	1,0	6,0
65	H	H	0,05556	0,000	-1	6,0	6,0
66	H	C	0,05556	0,000	-1	6,0	6,0

TABELA A.2. Parâmetros utilizados nas funções de simetria para o hidrogênio

#	e_1	e_2	$\eta (\text{\AA}^{-2})$	$r_s (\text{\AA})$	λ	ζ	$r_c (\text{\AA})$
67	C	C	0,05556	0,000	-1	6,0	6,0
68	H	H	0,05556	0,000	1	6,0	6,0
69	H	C	0,05556	0,000	1	6,0	6,0
70	C	C	0,05556	0,000	1	6,0	6,0
71	H	H	0,1111	0,000	-1	1,0	6,0
72	H	C	0,1111	0,000	-1	1,0	6,0
73	C	C	0,1111	0,000	-1	1,0	6,0
74	H	H	0,1111	0,000	1	1,0	6,0
75	H	C	0,1111	0,000	1	1,0	6,0
76	C	C	0,1111	0,000	1	1,0	6,0
77	H	H	0,1111	0,000	-1	6,0	6,0
78	H	C	0,1111	0,000	-1	6,0	6,0
79	C	C	0,1111	0,000	-1	6,0	6,0
80	H	H	0,1111	0,000	1	6,0	6,0
81	H	C	0,1111	0,000	1	6,0	6,0
82	C	C	0,1111	0,000	1	6,0	6,0

Apêndice B

Testes de Convergência

A Figura B.1 mostra a variação da energia potencial relativa em função da energia de corte das autofunções, referente a duas estruturas representativas dentre as estudadas. Os valores foram normalizados pelo número de átomos e relativizados através da subtração pelo maior valor da série. A partir da análise de ambas as curvas, que se mostraram muito semelhantes, decidiu-se utilizar o valor de 50 Ry nas simulações de todas as estruturas.

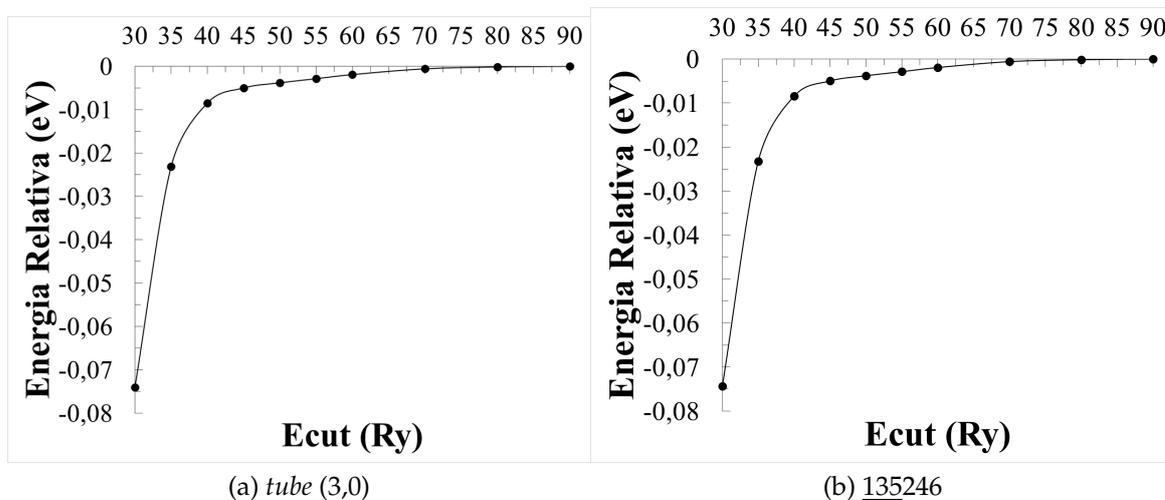


FIGURA B.1. Curvas de energia potencial em função da energia de corte para as autofunções para duas estruturas representativas.

A Figura B.2 mostra a variação da energia potencial em função das diferentes quantidades de *kpoints*. A partir da análise das curvas, convencionou-se utilizar 8 *kpoints* para a estrutura *tube* (3,0) e 3 para a estrutura 135246. Os valores para o restante das estruturas foram definidos de forma proporcional ao número de átomos segundo a Tabela B.1.

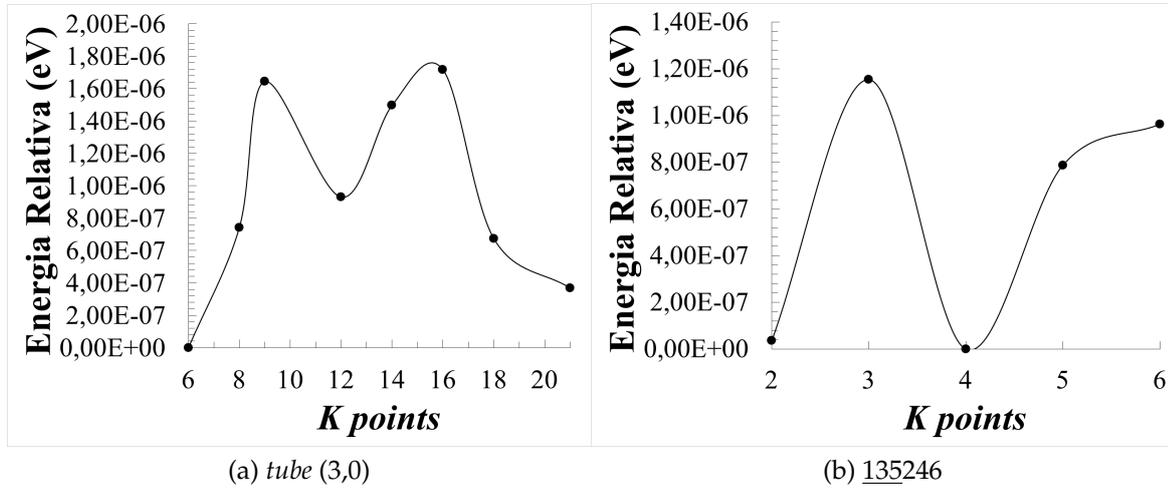


FIGURA B.2. Curvas de energia potencial em função do número de *kpoints* para duas estruturas representativas.

TABELA B.1. Quantidade de *kpoints* utilizados para cada estrutura.

Estrutura	<i>kpoints</i>
<u>123456</u>	8
<u>143652</u>	1
<u>143562</u>	3
<u>135462</u>	8
<u>135462</u>	4
<u>143562</u>	8
<u>136254</u>	1
<u>136425</u>	1
<u>135462</u>	2
<u>153624</u>	4
<u>136524</u>	1
<u>132546</u>	1
<u>135246</u>	3
<u>145263</u>	1
<u>134562</u>	1
<i>anti</i>	8
<i>syn-anti</i>	4
<i>syn-anti-sat</i>	4

Apêndice C

Curvas de RMSE obtidas para os NNP's treinados a partir das diferentes bases de dados

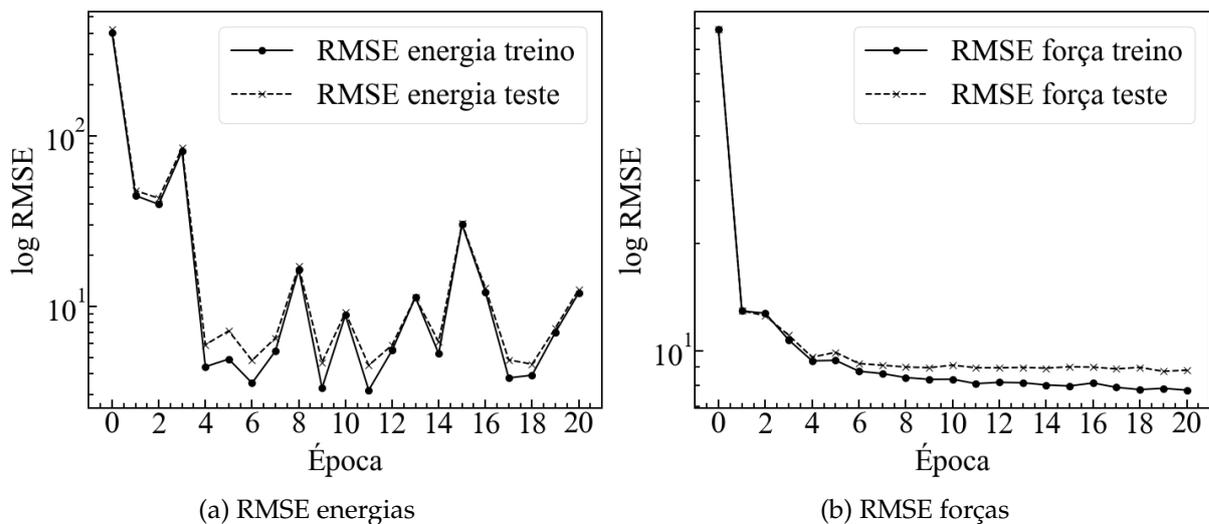


FIGURA C.1. RMSE dos conjuntos de treino/teste, oriundos da base com 100% de estruturas deformadas, referentes às energias (a) e forças (b).

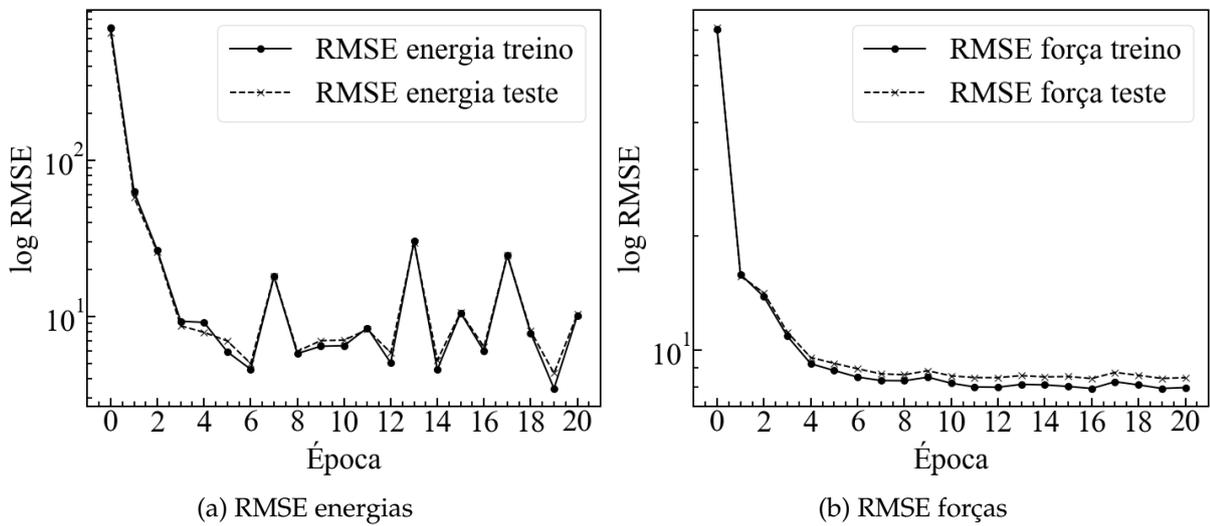


FIGURA C.2. RMSE dos conjuntos de treino/teste, oriundos da base com 50% de estruturas deformadas, referentes às energias (a) e forças (b).

Apêndice D

Propriedades Mecânicas dos Nanofilamentos de Carbono

TABELA D.1. Módulos de Young calculados de duas diferentes formas e erros percentuais associados em relação aos dados dos estudos de Xu et al. (2015) e Demingos e Muniz (2019). Os módulos de Young calculados a partir dos diagramas de tensão/-deformação, utilizando regressão linear, encontram-se na coluna Y_{NNP}^{Reglin} . Os mesmos calculados a partir dos diagramas de energia/deformação, encontram-se na coluna $Y_{NNP}^{Energia}$.

NT id	Y_{Ref}	Y_{NNP}^{Reglin} (nN)	$Erro_{NNP}^{Reglin}$ (%)	$Y_{NNP}^{Energia}$ (nN)	$Erro_{NNP}^{Energia}$ (%)
<u>123456</u>	178	183	3,1	180	1,0
<u>143652</u>	151	148	-1,4	148	-2,0
<u>143562</u>	146	128	-12,6	127	-13,0
<u>135462</u>	131	113	-13,5	112,7	-13,8
<u>135462</u>	130	133	2,4	132	1,5
<u>143562</u>	123	104	-15,1	104	-15,1
<u>136254</u>	112	128	15,1	127	13,9
<u>136425</u>	93	76	-18,1	77	-17,3
<u>135462</u>	92	90	-2,1	87	-5,0
<u>153624</u>	85	53	-37,3	54	-36,0
<u>136524</u>	54	64	18,7	64	19,4
<u>132546</u>	53	75	41,6	76	44,0
<u>135246</u>	45	46	0,9	46	1,0
<u>145263</u>	29	52	79,5	51	78,0
<u>134562</u>	13	27	113,2	28	118,2
<i>anti</i>	61	87	42,4	87	42,4
<i>syn-anti</i>	40	51	27,2	50	25,5
<i>syn-anti-sat</i>	55	42	-24,5	42	-23,9