



Universidade de Brasília
Instituto de Física

**Desenvolvimento de Potenciais
Interatômicos Baseado em Machine
Learning para o Estudo das
Propriedades Mecânicas do
DHQ-Grafeno**

Hugo Xavier Rodrigues

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
GRADUAÇÃO - FÍSICA

Brasília
2025

Universidade de Brasília
Instituto de Física

**Desenvolvimento de Potenciais
Interatômicos Baseado em Machine
Learning para o Estudo das Propriedades
Mecânicas do DHQ-Grafeno**

Hugo Xavier Rodrigues

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Física da Universidade de Bra-
sília.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Júnior

Brasília
2025

CIP - Catalogação na Publicação

X696d Xavier Rodrigues, Hugo.
Desenvolvimento de Potenciais Interatômicos Baseado em Machine Learning para o Estudo das Propriedades Mecânicas do DHQ-Grafeno / Hugo Xavier Rodrigues;
Orientador Luiz Antônio Ribeiro Júnior; coorientador Marcelo Lopes Pereira Júnior. -- Brasília, 2025.
70 p.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação - Física) -- Universidade de Brasília, 2025.
1. Dinâmica Molecular. 2. Potenciais Inteatômicos de Aprendizado de Máquina. 3. Propriedades Mecânicas. 4. DHQ-Grafeno.
I. Ribeiro Júnior, Luiz Antônio, orient. II. Lopes Pereira Júnior, Marcelo, coorient. III. Título.

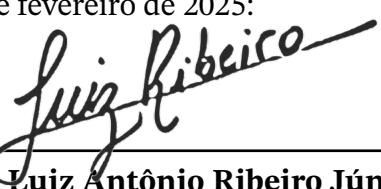
Universidade de Brasília
Instituto de Física

**Desenvolvimento de Potenciais Interatômicos Baseado em
Machine Learning para o Estudo das Propriedades Mecânicas
do DHQ-Grafeno**

Hugo Xavier Rodrigues

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Física da Universidade de Bra-
sília.

Trabalho Aprovado. Brasília, 18 de fevereiro de 2025:


Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior,
UnB/IF

Orientador


Prof. Dr. Alexandre Cavalheiro Dias,
UnB/IF

Examinador interno


Prof. Dr. Fábio Ferreira Monteiro,
UnB/IF

Examinador interno

Resumo

Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades mecânicas do DHQ-grafeno, um alótropo de carbono bidimensional com anéis de 10, 6 e 4 átomos, utilizando, para isso, de potenciais interatômicos desenvolvidos com técnicas de aprendizado de máquina (MLIP do inglês machine learning interatomic potentials). Através de simulações de dinâmica molecular (MD, do inglês molecular dinamics) e cálculos ab initio a partir da teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory), foram obtidos dados sobre a deformação elástica e plástica do DHQ, bem como suas constantes elásticas, como módulo de Young e razão de Poisson. Estes dados mostraram o comportamento quebradiço do DHQ-Grafeno e resistividade mecânica com constantes elásticas ligeiramente próximas ao do grafeno. Além disso, comparações entre potenciais clássicos mostram que o MLIP oferece maior precisão na previsão do comportamento mecânico do DHQ-grafeno, estando de acordo com as simulações via DFT, embora possa ser simulado em largas escalas de tempo e tamanho, além de não suprimir os efeitos térmicos. As simulações também indicam que a aplicação de ML na parametrização de potenciais interatômicos melhora a previsão de tensões e deformações, facilitando na descrição mecânica deste tipo de material.

Palavras-chave: Dinâmica Molecular; Potenciais Inteatômicos de Aprendizado de Máquina; Propriedades Mecânicas; DHQ-Grafeno.

Abstract

This study aims to investigate the mechanical properties of DHQ-graphene, a two-dimensional carbon allotrope with 10-, 6-, and 4-membered rings, using interatomic potentials developed with machine learning techniques (MLIP – machine learning interatomic potentials). Through molecular dynamics (MD) simulations and ab initio calculations based on density functional theory (DFT), data were obtained on the material's elastic and plastic deformation, as well as its elastic constants, such as Young's modulus and Poisson's ratio. These results revealed the brittle behavior of DHQ-graphene and its mechanical strength, with elastic constants slightly close to those of graphene. Additionally, comparisons between classical potentials show that MLIP offers greater accuracy in predicting the mechanical behavior of DHQ-graphene, aligning with DFT simulations, while also enabling simulations at larger time and length scales without suppressing thermal effects. The simulations also indicate that the application of machine learning in the parameterization of interatomic potentials enhances the prediction of stresses and strains, facilitating the mechanical description of this type of material.

Keywords: Molecular Dynamics; Machine Learning Interatomic Potentials; Mechanical Properties; DHQ-Graphene.

Listas de figuras

Figura 2.1	Diferentes hibridizações do carbono: a) Estado Fundamental; b) Primeiro estado excitado; c) hibridização sp^3 ; d) hibridização sp^2 ; e) hibridização sp .	14
Figura 2.2	Diferentes alótropos de carbono surgindo do grafeno.	15
Figura 2.3	Folha e célula unitária do DHQ-Grafeno.	17
Figura 2.4	Folha do Grafeno.	17
Figura 2.5	Criação do DHQ a partir do naftaleno.	18
Figura 3.1	Termos ligados da energia potencial. a) Energia angular; b) Energia de Torção; c) Energia de inversão.	24
Figura 3.2	Tensão perpendicular a y na direção x no plano perpendicular a x , denominada X_x e tensão de cisalhamento na direção x no plano perpendicular a y , denominada X_y .	29
Figura 3.3	Gráfico de tensão e deformação no regime linear.	30
Figura 3.4	Gráfico de tensão e deformação para materiais dúcteis e quebradiços.	32
Figura 3.5	Gráfico de tensão e deformação de acordo com a tenacidade do material.	32
Figura 4.1	Gráfico de fonons do BC_2N com MLIP e VASP.	37
Figura 5.1	Termalização do DHQ com campos paramétricos	39
Figura 5.2	Termalização do DHQ com o AIREBO; a) Visão frontal; b) Visão lateral; c) Visão horizontal	40
Figura 5.3	Termalização do DHQ com o ReaxFF; a) Visão frontal; b) Visão lateral; c) Visão horizontal	40
Figura 5.4	Termalização do DHQ com o Tersoff; a) Visão frontal; b) Visão lateral; c) Visão horizontal	41
Figura 5.5	Tensão-Deformação no DHQ na direção x com Tersoff a) visualização frontal; (b) visualização lateral.	41
Figura 5.6	Tensão-Deformação no DHQ na direção x com AIREBO a) visualização frontal; b) visualização lateral.	42
Figura 5.7	Tensão-Deformação no DHQ na direção x com Reaxff a) visualização frontal; b) visualização lateral.	42
Figura 5.8	Dispersão de fonons.	43
Figura 5.9	Termalização do DHQ com o MLIP; a) Visão frontal; b) Visão lateral; c) Visão horizontal	44
Figura 5.10	Tensão-Deformação para os 4 campos de força na direção x .	45
Figura 5.11	Módulo de Young a) e Razão de Poisson b) para monocamadas como função da deformação angular.	46
Figura 5.12	Tensão-Deformação utilizando o campo de força gerado com MLIP.	47

Lista de tabelas

Tabela 5.1 Dados das constantes elásticas obtidas por Wang <i>et al.</i> (2019) e realizadas pelo VASP	46
Tabela 5.2 Dados do módulo de Young dos diferentes campos de força e com DFT em GPa.	46
Tabela 5.3 Dados da razão de Poisson com DFT e MLIP	48

Lista de abreviaturas e siglas

γ -GY	do inglês, γ -Grafino (<i>γ-Graphyne</i>)
2D-C ₆₀	Rede de Fulereno
AIMD	Dinâmica Molecular <i>Ab initio</i> (do inglês <i>Ab initio Molecular Dynamics</i>)
AIREBO	Potencial Intermolecular Adaptativo Empírico Reativos de Ordem de Ligação (<i>do inglês, adaptive intermolecular reactive empirical bond-order potential</i>)
BEBO	Ordem de energia e Ordem de Ligação (<i>do inglês, Bond Energy Bond-Order</i>)
BPN	Rede de Bifeníleno (do inglês, <i>biphenylene network</i>)
CHARMM	Química em Harvard Mecânica Macromolecular (do inglês, <i>Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics</i>)
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (<i>do inglês, Density Functional Theory</i>)
GGA	Gradiente de Aproximação Generalizado (do inglês, <i>Generalized Gradient Approximation</i>)
HGY	Grafino Perfurado (do inglês, <i>holey graphyne</i>)
LAMMPS	Simulador Massivamente Paralelo de Átomos/Moléculas em Grande Escala (<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>)
MD	Dinâmica Molecular (do inglês, <i>Molecular Dynamics</i>)
ML	Aprendizado de máquina (do inglês, <i>Machine Learning</i>)
MLIP	Potenciais Interatônicos de Aprendizado de Máquina (do inglês, <i>Machine Learning Interatomic Potentials</i>)
MTP	Potenciais de Tensor de Momento (<i>do inglês, Moment Tensor Potentials</i>)
PAW	Método de Onda Aumentada Projetada (do inglês, <i>Projected Augmented Wave</i>)
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof
ReaxFF	Campo de Força Reativo (do inglês, <i>Reactive Force-Field</i>)
REBO	Potenciais Empíricos Reativos de Ordem de Ligação (do inglês, <i>Reactive Empirical Bond-Order</i>)
RMM-DIIS	Método de Minimização Residual com Inversão Direta no Subespaço Iterativo (<i>do inglês Residual Minimization Method with Direct Inversion in the Iterative Subspace</i>)
VASP	Pacote Vienna de Simulações <i>Ab initio</i> (do inglês <i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>)
VMD	Dinâmica Molecular Visual (do inglês, <i>Visual Molecular Dynamics</i>)

Sumário

1	Introdução	11
2	Revisão Bibliográfica	13
2.1	Alótropos de Carbono	13
2.2	O Grafeno e o DHQ-Grafeno	15
3	Referêncial Teórico	19
3.1	Dinâmica Molecular	19
3.1.1	Método <i>Velocity Verlet</i>	20
3.1.2	<i>Ensembles</i>	21
3.1.3	Termostato de Nôse-Hoover	21
3.1.4	Campos de Força	22
3.2	Propriedades Mecânicas dos Materiais	28
3.2.1	Deformação Elástica	28
3.2.2	Deformação Plástica	31
4	Metodologia	34
4.1	Cálculos <i>ab initio</i>	34
4.1.1	Constantes Elásticas	34
4.1.2	Tensão-Deformação <i>ab initio</i>	35
4.1.3	Dinâmica Molecular <i>ab initio</i> (AIMD)	35
4.1.4	Treinamento e Validação do Campo de Força	36
4.2	Simulação de Dinâmica Molecular Clássica	37
5	Resultados	39
	Conclusão	50
	Referências	51
	Anexos	56

1 Introdução

Nos últimos anos, a ciência dos materiais tem experimentado avanços significativos no desenvolvimento de nanomateriais, especialmente aqueles baseados em carbono. Entre esses materiais, o grafeno se destacou devido às suas propriedades únicas, como elevada resistência mecânica, excelente condutividade elétrica e alta condutividade térmica (Segundo; Vilar, 2016). Sintetizado pela primeira vez por Novoselov *et al.* (2004), o grafeno é uma monocamada de átomos de carbono organizados em uma estrutura bidimensional hexagonal, formando o alicerce de diversos outros alótropos de carbono. Sua elevada resistência à tração, com uma tensão máxima de aproximadamente 130 GPa, e seu módulo de Young de cerca de 1 TPa, fazem dele um material promissor para uma ampla gama de aplicações, desde eletrônica até materiais compósitos e dispositivos biomédicos (Papageorgiou; Kinloch; Young, 2017).

Assim, a versatilidade do carbono permite a criação de novos alótropos com propriedades adaptadas a diferentes finalidades. Um destaque pode ser dado aos quatro sistemas 2D que foram sintetizados recentemente, como a rede de bifeníleno (BPN, do inglês *biphenylene network*) (Fan *et al.*, 2021), a rede de fulereno (2D-C₆₀) (Hou *et al.*, 2022), o grafino perfurado (HGY, do inglês *holey graphyne*) (Liu *et al.*, 2022) e o γ -Grafino (γ -GY, do inglês γ -*Graphyne*) (Ouyang *et al.*, 2013), que assim como o grafeno foram estudados teoricamente antes de serem sintetizados.

E dentre os vários materiais propostos teoricamente o DHQ-grafeno se destaca por ser um material derivado do naftaleno (Paz *et al.*, 2019), com características estruturais modificadas que resolvem alguns dos problemas encontrados no grafeno convencional, como a baixa resistência à corrosão (Wang *et al.*, 2019). O DHQ-grafeno é estruturado com anéis de carbono com diferentes números de átomos, com seu nome derivado da quantidade de átomos de carbono em cada anel (D - *Decagonal*, H - *Hexagon*, Q - *Quadrilateral*), formando uma rede que teoricamente oferece maior resistência química, além de propriedades mecânicas e térmicas promissoras (Wang *et al.*, 2019).

Neste contexto, o estudo das propriedades mecânicas de novos alótropos, como o DHQ-grafeno, é fundamental para a compreensão de suas possíveis aplicações. Embora métodos tradicionais, como na teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), sejam amplamente utilizados para prever o comportamento desses materiais, eles apresentam limitações, especialmente ao lidar com grandes estruturas atômicas e longos períodos de simulação. Para superar essas limitações, técnicas mais recentes, como o uso dos potenciais interatônicos de aprendizado de máquina (MLIPs, do inglês *Machine Learning Interatomic Potentials*), vêm sendo desenvolvidas.

O uso de MLIPs oferecem uma ótima abordagem ao combinar a precisão dos métodos quânticos com a eficiência dos cálculos clássicos de dinâmica molecular. Esses potenciais

são treinados com dados obtidos de simulações *ab initio*, como as realizadas com a DFT, e são capazes de generalizar o comportamento destes materiais em diferentes condições como a deformação e variação de temperatura. Além disso, os MLIPs são particularmente úteis para superar as limitações de tempo e escala associadas aos métodos quânticos tradicionais, permitindo a análise de sistemas maiores e a exploração de fenômenos mecânicos em escalas de tempo mais longas ([Mortazavi et al., 2023](#)).

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver e aplicar um MLIP para o estudo das propriedades mecânicas do DHQ-grafeno, analisando sua deformação elástica e plástica, bem como sua resistência à tração e comportamento através de diferentes campos de força. Para isso, serão utilizadas simulações de dinâmica molecular (MD, do inglês *Molecular Dynamics*) e cálculos *ab initio* com a DFT, além de uma comparação entre potenciais clássicos, como o proposto por Jerry Tersoff, cunhado Tersoff pela comunidade científica, o potencial intermolecular adaptativo empíricos reativos de ordem de ligação (AIREBO, do inglês *adaptive intermolecular reactive empirical bond-order potential*) e o campo de força reativo (ReaxFF, do inglês *Reactive Force-Field*), com o potencial desenvolvidos via aprendizado de máquina (ML, do inglês *machine learning*). A combinação desses métodos permitirá uma avaliação detalhada do comportamento mecânico do DHQ-grafeno e seu potencial para aplicações industriais e tecnológicas que demandam materiais leves, resistentes e com alta estabilidade química e térmica.

Este estudo, portanto, visa não apenas fornecer uma melhor compreensão das propriedades mecânicas do DHQ-grafeno, mas também demonstrar como o uso de aprendizado de máquina pode contribuir na descrição de novos materiais. Onde a combinação da alta resistividade mecânica, característica de alguns alótropos de carbono, a leveza, rota de síntese e a resistência a corrosão, característica particular do DHQ-grafeno, permitirá o uso deste material no desenvolvimento de diversas tecnologias.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Alótropos de Carbono

Em 1985, durante experimentos de vaporização do grafite por laser, a fim de estudar a formação de longas cadeias de carbono, foi produzido o primeiro alótropo de carbono artificial, o fulereno C₆₀ (Kroto *et al.*, 1985). Na época, a teoria da hibridização era bastante conhecida, tendo sido introduzida por Linus Pauling e John C. Slater em 1931, em dois trabalhos independentes (Park, 2000).

Através da teoria da hibridização, que foi nomeada posteriormente por Robert S. Mulliken e J. H. Van Vleck, foi mostrado como o carbono conseguia realizar 4 ligações idênticas, mesmo que 3 sejam através de orbitais *p* e 1 do orbital *s*, uma vez que, quando excitado, um elétron do orbital 2*s* é promovido para o orbital 2*p*, levando ao estado excitado 1*s*²2*s*¹2*p*³ (Park, 2000). Essa teoria permitiu explicar o formato tetraédrico do metano e foi primordial para se entender os alótropos de carbono que viriam a seguir.

O termo alótropo foi cunhado por Jöns Jacob Berzelius em 1841, para explicar um novo tipo de isomeria, fenômeno no qual uma substância de mesma fórmula química apresenta diferentes propriedades (Jensen, 2006). Essa nova isomeria, que não conseguia ser descrita pelas categorias pré-existentes, referia-se a uma mudança nas propriedades devido aos diferentes arranjos estruturais dos átomos (Jensen, 2006).

Nos alótropos de carbono, por exemplo, devido à hibridização, que pode ser *sp*, *sp*² ou *sp*³, é possível a formação de diferentes geometrias a partir da mesma substância, levando a novas propriedades físico-químicas.

A hibridização *sp*³ no carbono diz respeito à combinação de 4 orbitais atômicos, um orbital 2*s* e 3 orbitais 2*p*, levando à formação de 4 orbitais híbridos *sp*³ com um elétron cada, formando uma geometria tetraédrica com 4 ligações σ (Torres; Roche; Charlier, 2020).

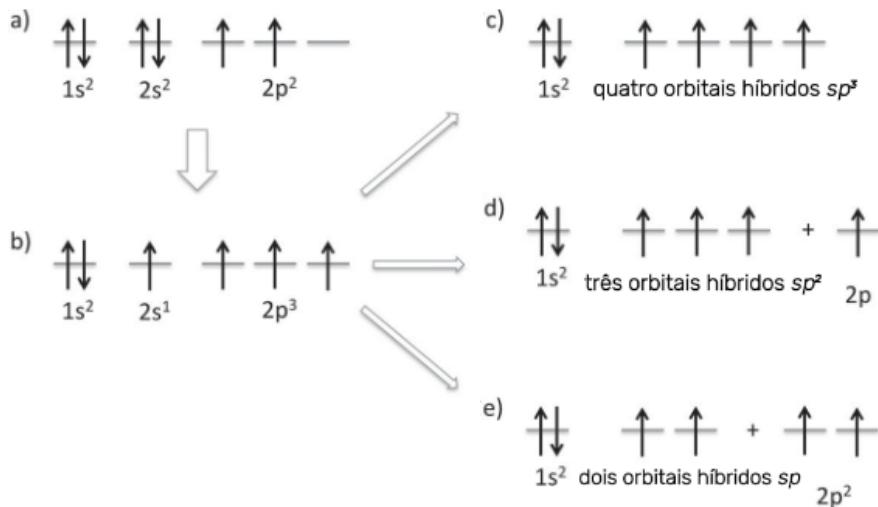
Já na hibridização *sp*² há a combinação de um orbital 2*s* com 2 orbitais 2*p*, formando 3 orbitais híbridos *sp*² preenchidos com um elétron. Isso leva a uma geometria trigonal plana com os orbitais híbridos formando ligações σ , e uma sobreposição do orbital puro *p* formando ligação π , representando a ligação dupla entre carbonos (Torres; Roche; Charlier, 2020).

Por fim, a hibridização *sp* é a combinação de um orbital 2*s* com um orbital 2*p*, levando à formação de 2 orbitais híbridos *sp* preenchidos por um elétron cada. Essa configuração leva a uma geometria linear, com ângulos de 180° entre as ligações. Os orbitais *p* que não se misturam com o *s* são perpendiculares entre si, assim os dois orbitais formam ligações σ , sobrepondo os outros orbitais que formam ligações π entre os átomos de carbono, levando a

uma ligação tripla entre eles (Torres; Roche; Charlier, 2020).

Na figura 2.1, pode-se observar como se dá cada uma destas hibridizações.

Figura 2.1 – Diferentes hibridizações do carbono: a) Estado Fundamental; b) Primeiro estado excitado; c) hibridização sp^3 ; d) hibridização sp^2 ; e) hibridização sp .



Fonte: Adaptado de Torres, Roche e Charlier (2020).

Essas hibridizações permitem que o carbono tenha várias configurações ao se ligar entre si, conferindo-lhe propriedades e dimensionalidades distintas. O fulereno C₆₀, por exemplo, é um tipo de alótropo 0D, com o formato de um icosaedro truncado, possuindo 60 vértices e 32 faces, onde em cada aresta da estrutura há um átomo de carbono com ligações sp^3 e sp^2 (Torres; Roche; Charlier, 2020).

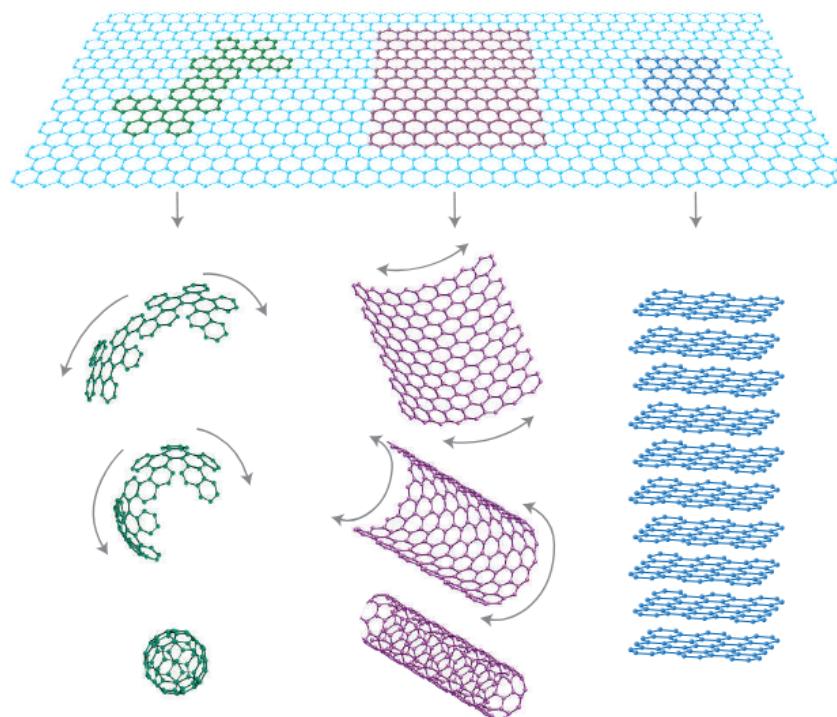
Já os nanotubos de carbono, embora já tenham sido explorados na forma de fibras de carbono (Oberlin; Endo; Koyama, 1976), surgiram em 1991 através de um método semelhante ao do fulereno (Iijima, 1991), com nanotubos de parede única surgindo alguns anos depois (Bethune *et al.*, 1993). Estes são materiais 1D em formato cilíndrico, cujas paredes têm 1 átomo de carbono de espessura e uma relação entre comprimento e diâmetro que pode chegar a 10⁸ (Zheng *et al.*, 2004 apud Torres; Roche; Charlier, 2020).

Por fim, para estruturas 2D, temos o grafeno. Embora sua existência tenha sido proposta em 1947 por P. R. Wallace, foi apenas em 2004 que este material pôde ser sintetizado, que rendeu o prêmio nobel de física de 2010 para os cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov (Novoselov *et al.*, 2004). O grafeno é a estrutura base das outras mencionadas anteriormente, uma vez que consiste em uma estrutura planar com 1 átomo de espessura e átomos com ligações sp^2 , formando anéis hexagonais em uma rede cristalina chamada favo de mel (*Honeycomb*) (Wallace, 1947; Torres; Roche; Charlier, 2020).

O grafite, por exemplo, é composto por uma cadeia de folhas de grafeno empilhadas de

maneira ordenada; já os nanotubos são folhas de grafeno enroladas em formato cilíndrico, e os fulerenos são formados pela ligação das bordas de uma folha de grafeno. A descoberta e síntese do grafeno foram de grande importância para a ciência básica e para a tecnologia, uma vez que permitiram a observação de fenômenos nunca vistos antes e possibilitaram aplicações em várias áreas, incluindo a nanotecnologia (Torres; Roche; Charlier, 2020). Na figura abaixo, podemos observar como alguns alótropos mencionados surgem a partir do grafeno.

Figura 2.2 – Diferentes alótropos de carbono surgindo do grafeno.



Fonte: Geim e Novoselov (2007).

Além disso, a partir do grafeno abriu-se um leque de oportunidades para se trabalhar com estruturas 2D, que nunca tinham sido exploradas antes, não sendo necessariamente materiais de carbono. No que diz respeito a estes, o grafeno permitiu, através das várias configurações que o carbono pode assumir, a criação de novos alótropos com propriedades distintas, como o DHQ-Grafeno, um alótropo de carbono que surge para resolver um problema do óxido de grafeno, com algumas propriedades próximas às do grafeno e que, teoricamente, possuiria resistência à corrosão (Wang *et al.*, 2019).

2.2 O Grafeno e o DHQ-Grafeno

O grafeno, uma estrutura aproximadamente bidimensional, é uma monocamada de átomos de carbono organizados em anéis hexagonais, com hibridização sp^2 . Ou seja, há um

elétron livre no orbital $2p$, o que confere ao grafeno várias propriedades físicas interessantes.

Ainda antes de ser sintetizado, estudos teóricos já indicavam que, devido ao seu formato e simetria, o grafeno apresentava o que foi chamado de Cone de Dirac, onde as energias da banda de valência e da banda de condução formam cones que se encontram no nível de Fermi (Torres; Roche; Charlier, 2020).

Essa característica resulta em alta condutividade elétrica e mobilidade eletrônica, cerca de 100 vezes maior que a do silício. Além disso, o grafeno é extremamente resistente, com um módulo de Young de aproximadamente $Y = 1,0 \pm 0,1$ TPa, para uma espessura de 0,335 nm, sendo um dos materiais mais resistentes atualmente (Papageorgiou; Kinloch; Young, 2017).

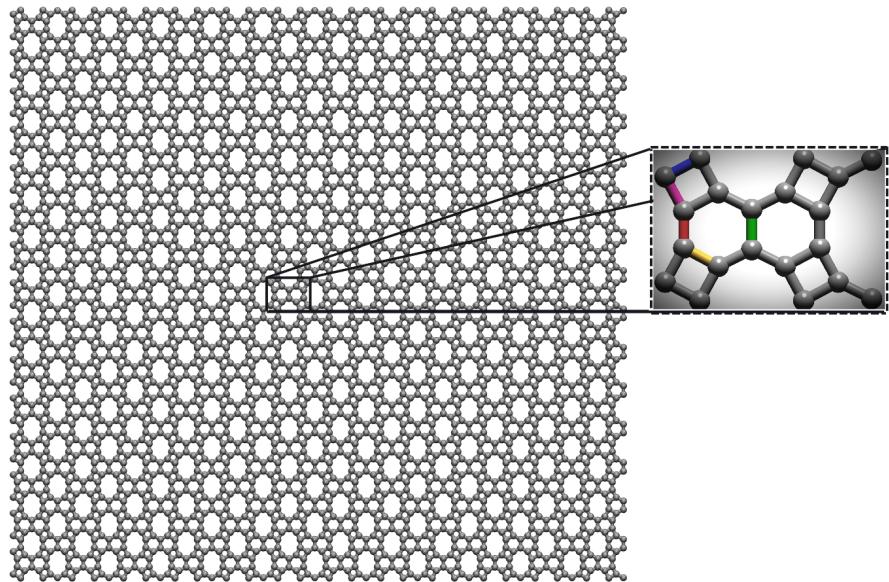
O grafeno também apresenta uma resistência intrínseca de aproximadamente 130 GPa e uma condutividade térmica próxima a 5000 W/m.K, mais de 10 vezes maior que a do cobre (Segundo; Vilar, 2016).

A partir do grafeno, diversas outras estruturas surgiram. Uma delas é o óxido de grafeno, que possui excelente estabilidade química e térmica, impermeabilidade à difusão de íons e uma inércia química que o torna um ótimo candidato para revestimento anticorrosão em metais (Wang *et al.*, 2019).

Entretanto, o grafeno apresenta baixa atividade superficial, e a adsorção não-estequiométrica do óxido de grafeno pode levar a variações no grau de oxidação, dificultando o controle estrutural preciso, o que prejudica sua resistência à corrosão (Wang *et al.*, 2019).

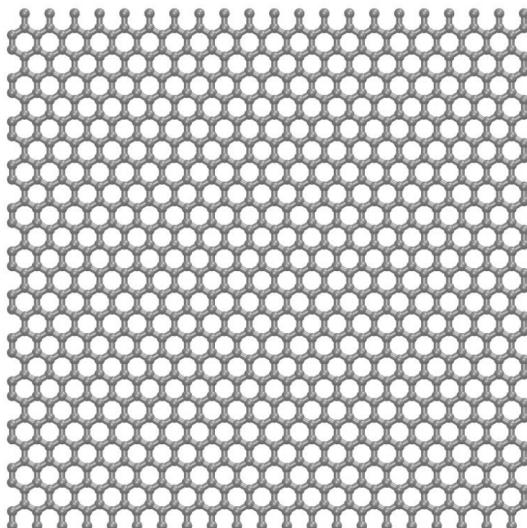
Em contraponto a esses problemas, Wang *et al.* (2019), concomitantemente com (Paz *et al.*, 2019), propõem um novo alótropo de carbono, baseado no controle facilitado da adsorção em anéis de carbono com mais de 6 átomos, chamado de DHQ-Graphene, cuja folha e célula unitária proposta pode ser visto na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Folha e célula unitária do DHQ-Grafeno.



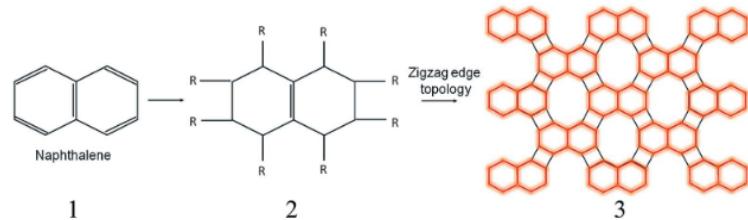
Onde, no caso do DHQ-Grafeno nesta disposição, a direção *Armchair* é também indicada como direção *y*, e a *Zigzag* como *x*, que é contrária a do grafeno, que possui a orientação *Armchair* em *x* e *Zigzag* como *y*, conforme pode ser observado na figura 2.4.

Figura 2.4 – Folha do Grafeno.



O DHQ-Graphene é baseado na região com carbonos do naftaleno, conforme a Figura 2.5, sendo replicado de forma a criar anéis com 10, 6 e 4 átomos.

Figura 2.5 – Criação do DHQ a partir do naftaleno.



Fonte: [Wang et al. \(2019\)](#).

Essa estrutura resulta em ligações cujo comprimento é bastante próximo ao do grafeno, em que a distância das ligações, indicadas pelas cores na Figura 2.3, são tais que a vermelha mede $d_1 = 1,375\text{\AA}$, a amarela $d_2 = 1,400\text{\AA}$, a rosa $d_3 = 1,457\text{\AA}$, a azul $d_4 = 1,463\text{\AA}$ e a mais longa, que é a verde, mede $d_5 = 1,507\text{\AA}$, sendo todas caracterizadas como ligações sp^2 . Mesmo que sua energia total por átomo seja aproximadamente 1,06 vezes maior que a do grafeno, essa ainda é uma estrutura estável, tanto termicamente quanto mecanicamente, conforme os cálculos realizados por [Wang et al. \(2019\)](#).

3 Referêncial Teórico

Os cálculos utilizados para estudar as propriedades do DHQ-Grafeno empregaram a DFT, que analisa as estruturas à luz da mecânica quântica por meio da Equação de Schrödinger, em uma escala da poucas ordens do tamanho da célula unitária.

Entretanto, embora esse método tenha alta acurácia e reprodutibilidade, ele é limitado a pequenas estruturas, com desempenho teórico otimizado em sistemas com até 1000 átomos (Pan, 2021). Além disso, negligencia os efeitos de temperatura ao estudar as propriedades mecânicas dos materiais (Mortazavi *et al.*, 2023).

Portanto, para investigar as propriedades mecânicas do DHQ-Grafeno com precisão e em escalas de tempo e tamanho mais próximas da realidade, como no caso das folhas bidimensionais, é necessário utilizar métodos clássicos por meio da dinâmica molecular.

3.1 Dinâmica Molecular

A MD é um método que utiliza as equações clássicas de Newton, Lagrange e Hamilton para estudar o movimento de partículas, moléculas e estruturas, com o objetivo de prever as posições e velocidades desses sistemas através da integração das equações de movimento ao longo do tempo (Sharma, 2019).

Assim, por meio de uma simulação de MD, é possível estudar várias propriedades e fenômenos tanto no equilíbrio quanto fora do equilíbrio (Sharma, 2019). Para isso, as equações de Hamilton são fundamentais. Dado um sistema com N partículas, se não houver uma dependência explícita do tempo nas coordenadas e se as forças forem conservativas, então a Hamiltoniana H será igual à energia total E do sistema (Goldstein, 2011)

$$H = \dot{q}p - L = K + V = E, \quad (3.1)$$

onde q são as coordenadas generalizadas, p o momento generalizado, L a lagrangiana, K a energia cinética e V a energia potencial.

Portanto, as equações de Hamilton, dadas por

$$\frac{dp}{dt} = \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad \text{e} \quad \frac{dq}{dt} = \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad (3.2)$$

e poderão descrever a trajetória das partículas usando as equações de movimento. Existem várias formas de realizar isso, mas a utilizada pelo Simulador Massivamente Paralelo de Átomos/Moléculas em Grande Escala (LAMMPS, do inglês *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) (Plimpton, 1995), ferramenta empregada para a descrição das propriedades mecânicas do DHQ-Grafeno, é o método *Velocity Verlet*.

3.1.1 Método Velocity Verlet

Seja a massa da partícula i denominada m_i , sua posição \mathbf{r}_i e a força que age sobre ela \mathbf{f}_i , pelas equações de movimento de Newton, cuja força pode ser determinada através da Equação 3.2, temos que

$$\mathbf{f}_i = m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2}. \quad (3.3)$$

Para um sistema de várias partículas, é impossível realizar o cálculo das equações de movimento de forma analítica, assim é necessário utilizar de métodos aproximativos. O método *Velocity Verlet* faz uso de uma aproximação através da expansão da série de Taylor das coordenadas espaciais da partícula até termos de segunda ordem, onde, para um passo de tempo h , a coordenada $r_i(t + h)$ pode ser expandida na forma (Sharma, 2019)

$$\mathbf{r}_i(t + h) = \mathbf{r}_i(t) + h \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2}, \quad (3.4)$$

onde a primeira derivada da posição é a velocidade $v_i(t)$ e a segunda a aceleração, portanto, pela Equação 3.3, podemos reescrever como

$$\mathbf{r}_i(t + h) = \mathbf{r}_i(t) + h\mathbf{v}_i(t) + \frac{h^2}{2m_i}\mathbf{f}_i(t). \quad (3.5)$$

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

$$\mathbf{v}_i(t + h) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{h}{m_i}\mathbf{f}_i(t), \quad (3.6)$$

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

$$\mathbf{v}_i(t + h) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{h}{2m_i}(\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + h)). \quad (3.7)$$

Assim, através da velocidade e posição inicial de cada partícula, com a força de interação a cada passo, é possível determinar suas respectivas trajetórias. Em uma simulação de MD usando esse método, é usado o seguinte algoritmo (Sharma, 2019):

1. São fornecidas as posições e velocidades iniciais das partículas.
2. É calculada as forças que agem nas partículas.
3. Estima-se as posições das partículas depois de um passo de tempo, através da Equação 3.5.
4. Estima-se as velocidades das partículas depois de um passo de tempo, através da Equação 3.7.
5. Verifica se alcançou a quantidade de passos ou tempo requerido, em caso positivo finaliza a simulação do contrário repete-se a partir da etapa 2.

Através deste método, é possível determinar essas grandezas microscópicas fundamentais para descrever as propriedades mecânicas de um material, mas e quanto às grandezas macroscópicas, como Temperatura, Pressão e Volume?

3.1.2 Ensembles

Para o estudo das propriedades termodinâmicas do sistema, que são fundamentais para entender com precisão o comportamento de um sistema grande, é necessário abrir mão das grandezas de cada partícula individualmente ao longo do tempo e partir para medidas das médias dessas grandezas.

Para isso, em vez de se preocupar em como elas se desenvolvem ao longo do tempo, utiliza-se o teorema ergódico e replica-se o sistema em uma grande quantidade de cópias, calculando a média dos valores a partir dessas replicações (Sharma, 2019).

O teorema ergódico afirma que o valor médio calculado nesta situação, em que o sistema é replicado várias vezes, é exatamente igual à média calculada ao longo do tempo no sistema original. Assim, cada um desses *ensembles* de cada célula do sistema levará às grandezas desejadas, sendo necessário, em sistemas em equilíbrio, fixar algumas variáveis macroscópicas do *ensemble* (Sharma, 2019).

Para cálculos de propriedades mecânicas, o *ensemble* canônico (NVT), onde o número de partículas (N) o volume (V) e a temperatura (T) do sistema são fixos, é normalmente o utilizado. No entanto, para manter a temperatura fixa, evitando efeitos indesejados, é necessário que haja um procedimento antes de começar a simulação das propriedades que se pretende analisar, a fim de que o sistema, que pode estar inicialmente a uma temperatura maior ou menor que a desejada, passe por um tratamento térmico para se manter na temperatura desejada ao longo da simulação, sendo utilizados para isso os termostatos, com o mais conhecido e usado nas simulações deste trabalho, para grandes escalas, sendo o termostato de Nosé-Hoover (Sharma, 2019).

3.1.3 Termostato de Nôse-Hoover

No termostato de Nôse-Hoover, é adicionado ao sistema um grau de liberdade que age como um reservatório de calor, a fim de controlar a temperatura do sistema, que vai flutuar em torno do valor fixo desejado (Sharma, 2019). Para isso, um banho térmico é criado a partir da adição de uma variável artificial s , associada a uma massa $Q > 0$ e velocidade \dot{s} , de forma a mudar a forma da Lagrangiana e, consequentemente, a Hamiltoniana do sistema, a fim de acelerar ou desacelerar as partículas até a temperatura desejada (Sharma, 2019).

A partir disso, a Lagrangiana do sistema fica na forma

$$L = \sum \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - V(\mathbf{r}) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - gk_b T \ln s, \quad (3.8)$$

e a Hamiltoniana

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \frac{p_s^2}{2Q} + V(r) + gk_b T \ln s, \quad (3.9)$$

onde g é o número de graus de liberdade do sistema, T é a temperatura que se quer atingir, k_b é a constante de Boltzmann e as variáveis com subíndice s são referentes a variável artificial.

Assim, o termo associado à energia cinética adicional com Q estará relacionado ao nível de acoplamento do sistema com o reservatório, onde valores muito grandes de Q levam a um baixo acoplamento e um controle fraco da temperatura, podendo levar ao caso do *ensemble* microcanônico (NVE), onde a energia, o volume e a quantidade de partículas são fixos (Sharma, 2019).

Por outro lado, um valor muito pequeno de Q leva a um acoplamento rígido que pode causar muitas oscilações na temperatura do sistema, que pode estar fora da ressonância com as frequências do sistema real, levando a mudanças leves na energia cinética (Sharma, 2019).

Já o termo adicional da energia potencial $gk_bT \ln s$ garantirá um maior controle da temperatura, aumentando e diminuindo as velocidades dessas variáveis fictícias s , que afetam o grau com que as partículas são aceleradas ou freadas (Sharma, 2019).

Assim, sabendo desse novo formato da Hamiltoniana, como ela retorna às equações de movimento e como, a partir destas, se obtêm, pelo método de *Velocity Verlet*, as posições e velocidades em cada passo, onde a média das velocidades nos dá a medida de temperatura do sistema, ainda é necessário saber como se dá a interação entre as partículas, ou seja, qual é o formato da energia potencial $U(r)$ que irá descrever quais os tipos de interações que irão contribuir para a energia total para o cálculo que se deseja realizar, uma vez que dada a energia potencial podemos calcular a força F , e consequentemente aceleração \ddot{v} , velocidade \dot{x} e posição das partículas x através da equação

$$F = -\frac{dU(r)}{dr} = ma = m\dot{v} = m\ddot{x}. \quad (3.10)$$

Esses potenciais que incluem a forma da energia potencial e os parâmetros dessas funções são chamados de campos de força.

3.1.4 Campos de Força

Os campos de força referem-se à forma e aos parâmetros da energia potencial das partículas interagentes na dinâmica molecular. A forma das funções e seus parâmetros derivam tanto de medidas experimentais quanto de cálculos quânticos, também chamados de cálculos *ab initio*. Esses campos podem ser classificados em relação a vários critérios, como se são paramétricos ou não paramétricos, reativos ou não reativos, se possuem interação de Van der Waals, e como classificam os parâmetros para cada tipo distinto de átomo, dentre outros.

Cada campo de força, mesmo aqueles que pertencem ao mesmo grupo, cujo formato da função matemática que define a energia potencial é o mesmo, é distinto, uma vez que define parâmetros diferentes para cada tipo de interação entre os átomos do sistema. Sua forma pode ser dividida em dois termos principais: a energia associada aos termos ligados E_{ligado} , que diz respeito às ligações químicas entre os átomos, e os termos não ligados $E_{não-ligado}$,

que incluem interações a longo alcance, como a energia eletrostática e as forças de Van der Waals, sendo a energia total dada por (Sharma, 2019)

$$E_{total} = E_{ligado} + E_{no-ligado}, \quad (3.11)$$

onde os termos associados à energia de ligação pode ser escrita na seguinte forma

$$E_{ligado} = E_{ligao} + E_{angular} + E_{diedral} + E_{diedral\ impr}, \quad (3.12)$$

em que E_{ligao} se refere à energia elástica de ligação, $E_{angular}$ à energia angular, $E_{diedral}$ à energia de torção (diedral próprio) e $E_{diedral\ impr}$ à energia de inversão (diedral impróprio). Além desses, alguns campos de força também incluem termos cruzados, que levam em conta as relações entre essas energias (Sharma, 2019).

Já os termos não ligados referem-se, em sua maioria, à energia de Van der Waals e à eletrostática, onde a primeira pode ser descrita por um potencial de Lennard-Jones ou de Morse, sendo dada por (Sharma, 2019)

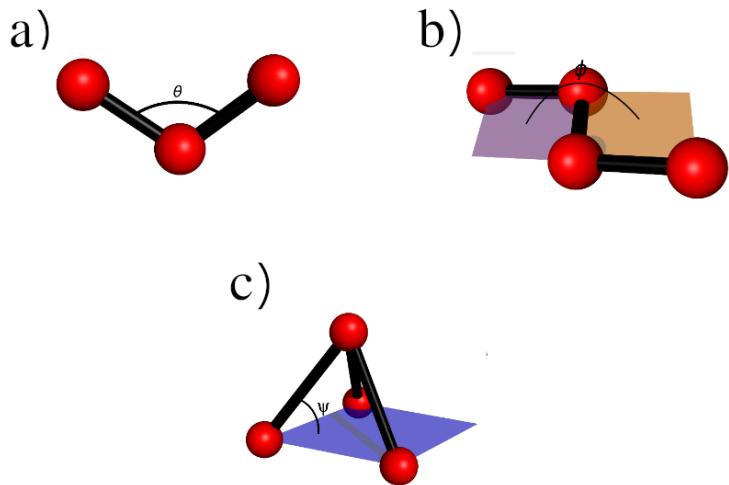
$$E_{no-ligado} = E_{vdw} + E_{eletrosttico}. \quad (3.13)$$

A energia de Van der Waals, em particular, quando presente, representa duas interações: primeiro, as forças dos dipolos formados pela simetria não esférica dos orbitais atômicos, associadas ao termo de atração do potencial; e segundo, o princípio de exclusão de Pauli, que impede que dois férmiões ocupem o mesmo espaço ao mesmo tempo, associado ao termo de repulsão do potencial (Kittel; McEuen, 2018).

Este potencial, portanto, adiciona à energia total termos que se referem a interações quânticas do sistema, que não podem ser facilmente alcançadas através de cálculos clássicos, sendo apenas representadas por meio desses potenciais.

Sobre os termos associados à energia angular de torção e de inversão, estes podem ser melhor visualizados através da Figura 3.1.

Figura 3.1 – Termos ligados da energia potencial. a) Energia angular; b) Energia de Torção; c) Energia de inversão.



Fonte: [Rocha \(2017\)](#).

Agora, com respeito à classificação dos campos de força, uma dessas classificações diz respeito a como eles reagem à formação e quebra de ligações. Os campos chamados de reativos são aqueles que incluem termos associados a E_{bonded} , que levam em conta as reações químicas com quebra, liberação de energia, e formação, acúmulo de energia, das ligações completas. Estes campos de força, que incluem o ReaxFF, AIREBO e o Tersoff, por incluírem esses termos, acabam sendo mais custosos computacionalmente. Logo, para simulações onde a composição química permanece constante, esses termos não fariam diferença na simulação. Portanto, campos não-reactivos, como o Química em Harvard Mecânica Macro-molecular (CHARMM, do inglês *Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics*), são mais recomendados nestes casos.

Os campos de força mencionados, ReaxFF, AIREBO e Tersoff, são muito utilizados para o estudo das propriedades mecânicas dos materiais, e se diferenciam tanto por sua reação quanto pela formação e quebra de ligações, assim como a forma com que são calculados os termos ligados da energia potencial.

O Tersoff, por exemplo, embora consiga computar mudanças nas ligações covalentes, de formação e dissociação, tendo sido construído para isso, ele falha ao caracterizar mudanças químicas completas, e seu potencial, associado aos termos ligados, é descrito na forma ([Tersoff, 1988](#))

$$V_{ij} = f_{ij}^C \left(a_{ij} f_{ij}^R - b_{ij} f_{ij}^A \right), \quad (3.14)$$

com

$$f_{ij}^R = A e^{-\lambda_1 r_{ij}} \text{ e } f_{ij}^A = B e^{-\lambda_2 r_{ij}}, \quad (3.15)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos i e j , f_{ij}^A e f_{ij}^B são os pares de atração e repulsão, a_{ij} é o termo associado ao limite do potencial de repulsão e f_{ij}^C é o termo de corte que garante a interação somente dos átomos vizinhos mais próximos. Já o b_{ij} representa a medida da ordem da ligação, sendo uma função decrescente em relação aos átomos i e j , onde dentro desta função há um termo associado ao ângulo de ligação θ_{ijk} , referente a E_{angle} , mas não inclui termos de quarta ordem ou mais, associados à interação de quatro átomos ou mais (Tersoff, 1988). Além disso, o Tersoff não inclui os termos não ligados $E_{nonbonded}$, não tendo dispersão de Van der Waals.

Já o potencial AIREBO faz parte dos potenciais empíricos reativos de ordem de ligação (REBO, do inglês *reactive empirical bond-order*), criados por Brenner, que incluem termos de efeitos não locais e corrigem ligações excessivas, sendo criados com base no Tersoff (Stuart; Tutein; Harrison, 2000a). Os potenciais REBO, que também não possuem os termos não ligados, são descritos através da seguinte equação

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^R - b_{ij}V_{ij}^A(r_{ij}), \quad (3.16)$$

bem parecida com a 3.14, em que V_{ij}^R e V_{ij}^A são funções dos f_{ij}^R e f_{ij}^A , tendo os mesmos significados do Tersoff, mas no REBO o b_{ij} também depende da posição e identidade química dos átomos próximos aos ligados $i-j$ (Stuart; Tutein; Harrison, 2000a).

O AIREBO conta também com termos relacionados à dispersão de Van der Waals, a partir do potencial de Lennard-Jones (6-12), dado por:

$$V_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right), \quad (3.17)$$

em que σ_{ij} é a distância na qual o potencial entre as partículas i e j é zero, e ϵ_{ij} é o poço de potencial da interação ij .

E um termo de interação torcional $E_{dihedral}$, fora do E_{ij}^{REBO} , com a energia sendo então dada por

$$E_{airebo} = E^{REBO} + E_{dihedral} + E_{vdw}, \quad (3.18)$$

com o campo de força, ao adicionar esses termos, com uma melhora na reatividade em comparação aos outros, permitindo uma descrição mais detalhada das propriedades dos materiais simulados.

Já o ReaxFF é também um campo reativo que, através do formalismo da ordem de ligação, também chamado de BEBO (do inglês *Bond Energy Bond-Order*), consegue descrever as reações químicas dos elementos na dinâmica molecular com boa precisão. A grande diferença do ReaxFF para os outros campos de força é sua capacidade de transferibilidade, onde a mesma fórmula matemática pode ser usada para diferentes formas de um mesmo conjunto de elementos. As energias envolvidas no ReaxFF incluem todas as descritas pela

equação 3.11 e também um termos da energia de valência, conjugados e de penalidade, dadas por (Senftle *et al.*, 2016)

$$\begin{aligned} E_{\text{sistema}} = & E_{\text{ligao}} + E_{\text{angular}} + E_{\text{diedral}} + E_{\text{diedral impr}} + E_{\text{sobreajuste}} \\ & + E_{\text{eletrosttico}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{específico}}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Todos estes campos mencionados anteriormente são chamados de campos empíricos, pois os dados que fornecem os parâmetros para os potenciais são obtidos através de um ajuste com dados experimentais e alguns com processos *ab initio*. Além destes, os campos de força também podem ser classificados como paramétricos ou não paramétricos, em que os empíricos se categorizam no primeiro grupo (Shapeev, 2015).

Os paramétricos são campos que possuem uma quantidade de parâmetros que é fixa, com sua acurácia não podendo ser melhorada uma vez criado o campo de força. Já o segundo caso trata dos campos que são treinados através de dados *ab initio* e que podem ser aperfeiçoados de acordo com os dados fornecidos para aprimorá-los. Estes campos de força não paramétricos incluem os treinados com ML, um método que utiliza dados de treino para achar os parâmetros que melhor se ajustam aos dados e podem ser estipulados erros, associados a estes ajustes, a fim de aprimorar o campo de força (Shapeev, 2015).

Estes campos não paramétricos são divididos em duas partes: os *descriptors*, que são representações matemáticas que dizem como se dá a interação dos átomos, sem descrever formas de interações específicas como os potenciais ligados e não ligados, e o modelo de regressão, que pode incluir técnicas de ajuste como o ML. Um destes *descriptors* inclui os tensores de momento que fazem parte dos potenciais de tensor de momento (MTPs, do inglês *Moment Tensor Potentials*), criados por Shapeev (2015), que obedecem a todos os tipos de simetria necessários para as interações interatômicas e são utilizados pelo MLIP (Novikov *et al.*, 2020), que neste ponto se refere a plataforma e não a categoria de potenciais, utilizado neste trabalho para simular as propriedades mecânicas do DHQ-Grafeno.

A fórmula matemática associada aos MTPs inclui a contração de um tensor que tem representações radiais e angulares, como as dos termos ligados, que são ajustados com base nos dados treinados a partir de simulações *ab initio*. A energia total associada ao MTP é dada por (Novikov *et al.*, 2020)

$$E^{MTP} = \sum_i V(n_i), \quad (3.20)$$

onde n_i são as vizinhanças atômicas e $V(n_i)$ é o potencial dado por (Novikov *et al.*, 2020)

$$V(n_i) = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} B_{\alpha}(n_i), \quad (3.21)$$

em que ξ_{α} são os parâmetros lineares que serão ajustados no treino. Já o B_{α} é a contração do

tensor, dado por (Novikov *et al.*, 2020)

$$B_\alpha(n_i) = \alpha \prod_{i=1}^k M_{\alpha_{ii}, \alpha'_i}(n_i), \quad (3.22)$$

onde

$$M_{\mu, \nu}(n_i) = \sum_j f_\mu(|r_{ij}|, z_i, z_j) r_{ij} \otimes \dots \otimes r_{ij}, \quad (3.23)$$

sendo \otimes os produtos de Kronecker dos vetores r_{ij} dos átomos i e j , ν representando a ordem da contração, podendo ser um produto interno $\nu = 1$ ou um produto de frobenius $\nu = 2$, e f_μ é dado por (Novikov *et al.*, 2020)

$$f_\mu(|r_{ij}|, z_i, z_j) = \sum_{\beta=1}^{N_Q} c_{\mu, z_i, z_j}^{(\beta)} Q^{(\beta)}(r_{ij}), \quad (3.24)$$

com $c_{\mu, z_i, z_j}^{(\beta)}$ sendo os parâmetros radiais que serão ajustados no treino, e $Q^{(\beta)}(r_{ij})$ é dado por (Novikov *et al.*, 2020)

$$Q^{(\beta)}(r_{ij}) = \begin{cases} \phi^\beta(|r_{ij}|)(R_{cut} - |r_{ij}|)^2 & |r_{ij}| < R_{cut} \\ 0 & |r_{ij}| \geq R_{cut} \end{cases}. \quad (3.25)$$

Aqui ϕ^β são os polinômios que podem ser escolhidos para serem ajustados, sendo os *Chebyshev polynomials* os utilizados pelo MLIP (Novikov *et al.*, 2020). Além disso, R_{cut} representa a distância de corte, onde acima desta distância não será computada a interação.

Assim, com os dados *ab initio* os MTPs serão treinados através do seguinte tipo de ajuste, usado pelo MLIP (Novikov *et al.*, 2020)

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^K [w_e(E^{\text{mtp}}(\text{cfg}_k; \theta) - E^{\text{qm}}(\text{cfg}_k))^2 + w_f \sum_{i=1}^{N_k} |f_i^{\text{mtp}}(\text{cfg}_k; \theta) - f_i^{\text{qm}}(\text{cfg}_k)|^2 \\ + w_s |\sigma^{\text{mtp}}(\text{cfg}_k; \theta) - \sigma^{\text{qm}}(\text{cfg}_k)|^2] \rightarrow \min, \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde cfg são as configurações associadas aos dados de treino, que vão de $k=1,..,K$, com K sendo o total de configurações do treino. Os sufixos mtp e qm se referem aos valores computados da energia E , força f e tensão σ , pelo MTP e pelo calculo quântico e $\theta = \{c_{\mu, z_i, z_j}^{(\beta)}, \xi_\alpha\}$ são os parâmetros que devem ser usados no problema de otimização, com os devidos pesos w_e , w_f e w_s que podem ser ajustados para um determinado calculo (Novikov *et al.*, 2020).

Os erros quadráticos médios associados a estes ajustes são calculados da seguinte forma (Novikov *et al.*, 2020)

$$RMSE(E)^2 = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \left(\frac{E^{\text{mtp}}(\text{cfg}_k; \theta)}{N^{(k)}} - \frac{E^{\text{qm}}(\text{cfg}_k)}{N^{(k)}} \right)^2, \quad (3.27)$$

$$RMSE(f)^2 = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \frac{1}{3N^{(k)}} \sum_{i=1}^{N_k} |f_i^{\text{mtp}}(\text{cfg}_k) - f_i^{\text{qm}}(\text{cfg}_k; \theta)|^2, \text{ e} \quad (3.28)$$

$$RMSE(\sigma)^2 = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \frac{1}{9} |\sigma^{\text{mtp}}(\text{cfg}_k; \theta) - \sigma^{\text{qm}}(\text{cfg}_k)|^2. \quad (3.29)$$

Assim, a partir deste método, foram realizados cálculos *ab initio*, que serão detalhados mais à frente, para obter dados de treino e validação para ajustar os MTPs usando o MLIP, a fim de obter um campo de força que descreva as propriedades mecânicas do DHQ através do LAMMPS.

3.2 Propriedades Mecânicas dos Materiais

3.2.1 Deformação Elástica

Um material é deformado em resposta à força externa aplicada. A força interna do corpo em resposta a essa deformação é chamada de tensão. Esta deformação da estrutura é chamada de elástica se, após a remoção da força aplicada, o material volta à sua forma original, caso contrário, é chamada de deformação plástica (Pal; Ray, 2020).

A lei de Hooke, para caracterizar o comportamento mecânico dos materiais na deformação elástica, pode representar a relação entre a tensão e a deformação no regime linear da curva tensão-deformação, e é dada por

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (3.30)$$

com σ sendo a tensão, dada em unidades de pressão, e ε a porcentagem de deformação, escrita como

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l}, \quad (3.31)$$

onde l_0 é o comprimento antes da deformação e l depois da deformação e não possui unidade de medida. Portanto, E , que é chamado de módulo de Young, é uma constante, dada em unidades de pressão, que determina a elasticidade do material. Quanto maior E , mais rígida será a estrutura, portanto, menor será sua deformação ao aplicar uma determinada tensão (Pal; Ray, 2020).

Essa relação linear da rigidez de um material também pode ser caracterizada pelas constantes elásticas $C_{\lambda\mu}$, que são componentes do tensor elástico. Ou seja, dizem respeito à resposta do material nas diferentes direções em que a força externa pode ser aplicada, sendo definida pela energia elástica U dada por (Kittel; McEuen, 2018)

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \tilde{C}_{\lambda\mu} \varepsilon_{\lambda} \varepsilon_{\mu} \quad (3.32)$$

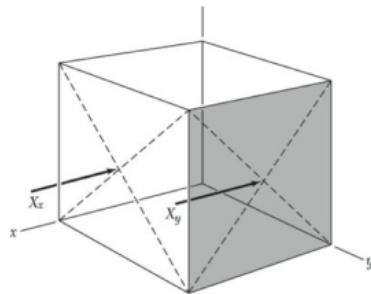
com

$$C_{\lambda\mu} = \frac{1}{2}\tilde{C}_{\lambda\mu}\tilde{C}_{\mu\lambda} = C_{\mu\lambda}, \quad (3.33)$$

e cada valor de λ e μ representa diferentes direções em que a força pode ser aplicada, em que $1 \equiv xx; 2 \equiv yy; 3 \equiv zz; 4 \equiv yz; 5 \equiv zx; 6 \equiv xy$.

Os termos cruzados referem-se ao cisalhamento, em que uma força é aplicada em uma direção cuja componente normal à área da estrutura onde está sendo aplicada é perpendicular a essa, como pode ser visto na Figura 3.2, em que X_y representa a tensão de cisalhamento e X_x a tensão uniaxial na direção x (Kittel; McEuen, 2018).

Figura 3.2 – Tensão perpendicular a y na direção x no plano perpendicular a x , denominada X_x e tensão de cisalhamento na direção x no plano perpendicular a y , denominada X_y .



Fonte: Kittel e McEuen (2018).

E a partir dessas constantes também se obtém o módulo de Young, uma vez que E representa a constante elástica uniaxial, dada, para a direção x , como (Kittel; McEuen, 2018)

$$E = \frac{X_x}{\varepsilon_{xx}}. \quad (3.34)$$

Para uma rede cúbica, essa relação pode ser reescrita em termos das constantes elásticas, como (Kittel; McEuen, 2018)

$$E = \frac{C_{11}^2 + C_{11}C_{12} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12}}. \quad (3.35)$$

Para uma estrutura 2D, como é o caso do DHQ-Grafeno, a relação, para a tensão nesta direção x , pode ser expressa como (Chen et al., 2006)

$$E = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{22}}, \quad (3.36)$$

em que para as demais direções o módulo de Young pode ser escrito como (Chen et al., 2006)

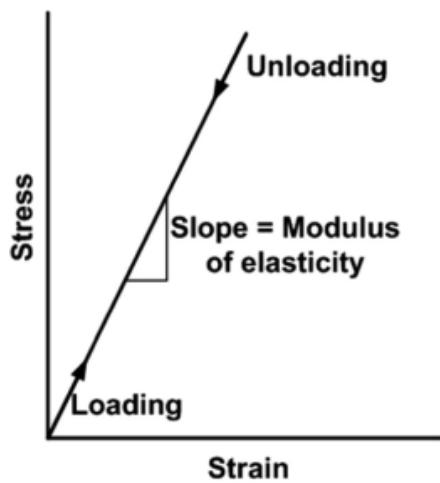
$$E = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}\alpha^4 + C_{22}\beta^4 + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{44}} - 2C_{12}\right)\alpha^2\beta^2}, \quad (3.37)$$

onde $\alpha = \sin \theta$ e $\beta = \cos \theta$, com θ sendo o ângulo da tensão aplicada.

Este módulo de Young pode ser calculado utilizando métodos de dinâmica molecular, tensão-deformação, com a estrutura grande o suficiente para evitar efeitos adversos, ou utilizando métodos *ab initio* para calculá-lo através das constantes elásticas, estas que são obtidas a partir do ajuste linear da relação dada pela equação 3.32. A tendência é que o resultado *ab initio* se aproxime do resultado da dinâmica, sendo o *ab initio*, que é mais preciso, um método para verificar se a dinâmica de tensão-deformação está resultando em valores condizentes.

Para analisar o módulo de Young por meio de cálculos de dinâmica tensão-deformação, é necessário examinar os gráficos resultantes. No gráfico da figura 3.3, pode-se observar a relação entre tensão e deformação do material no regime linear, que é antes de quaisquer mudanças irreversíveis na estrutura.

Figura 3.3 – Gráfico de tensão e deformação no regime linear.



Fonte: Pal e Ray (2020).

O módulo de Young, é caracterizado pela inclinação desta curva, que também pode ser estudada à luz da equação 3.30.

Outra propriedade que também pode ser calculada no regime linear diz respeito à razão de Poisson, ou coeficiente de Poisson, que mede o quanto a estrutura se deforma nas direções perpendiculares àquela em que a tensão está sendo aplicada.

Essa razão pode ser expressa como

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}, \quad (3.38)$$

para uma tensão na direção uniaxial x . Assim, é possível analisá-la por meio da relação entre as deformações no regime linear. Além disso, ela também pode ser descrita em termos das

constantes $C_{\lambda\mu}$, para diferentes direções de deformação, por

$$\nu(\theta) = \frac{C_{12}(\alpha^4 + \beta^4) - \left(C_{11} + C_{22} - \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} \right) \beta^2 \alpha^2}{C_{11}\alpha^4 + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12} \right) \beta^2 \alpha^2 + C_{22}\beta^4}, \quad (3.39)$$

em que, para valores da razão de Poisson próximos ao do grafeno, que é $\nu = 0,186$ (Liu; Ming; Li, 2007), o material é quebradiço. Para valores muito maiores, chegando até $\nu = 0,5$, o material é considerado rígido, uma vez que o módulo de compressibilidade de um material é definido por

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}. \quad (3.40)$$

Além do módulo de Young e da razão de Poisson, a relação entre tensão e deformação também pode caracterizar outras propriedades da estrutura, como a tensão máxima, a deformação na fratura, a tenacidade e se o material é dúctil ou quebradiço. No entanto, para determinar essas propriedades, é necessário ir além do regime linear (Pal; Ray, 2020).

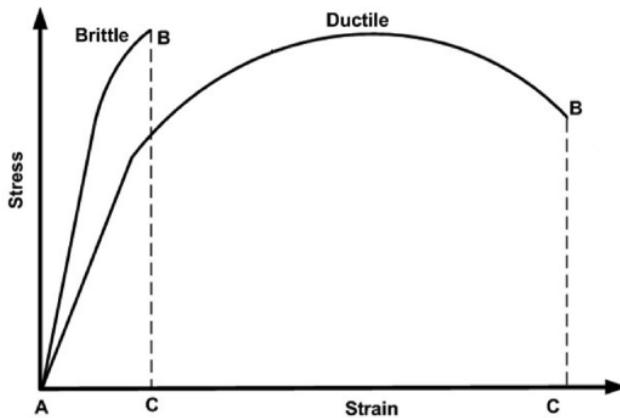
3.2.2 Deformação Plástica

Após atingir o ponto de escoamento, onde as deformações deixam de ter um caráter linear e passam a ser irreversíveis, há a formação de novas ligações e a quebra das antigas, sendo, portanto, essencial usar campos de forças como os mencionados anteriormente para analisar as propriedades a partir da curva de tensão-deformação.

Depois desse ponto, poderá haver um regime em que o material, sujeito a uma alta tensão, se deforma permanentemente até alcançar a tensão máxima. Após esse ponto, o material começa a se quebrar, separando as ligações e diminuindo a tensão até a fratura. Esse é o caso da maioria dos materiais chamados de dúcteis, que são aqueles que conseguem se deformar plasticamente antes de fraturar (Pal; Ray, 2020).

Por outro lado, há os materiais quebradiços, que possuem ou nenhuma ou uma pequena deformação plástica antes da fratura. Na Figura 3.4, é possível visualizar essa diferença entre materiais dúcteis e quebradiços através do gráfico de tensão-deformação, onde B é o ponto de fratura do material (Pal; Ray, 2020).

Figura 3.4 – Gráfico de tensão e deformação para materiais dúcteis e quebradiços.

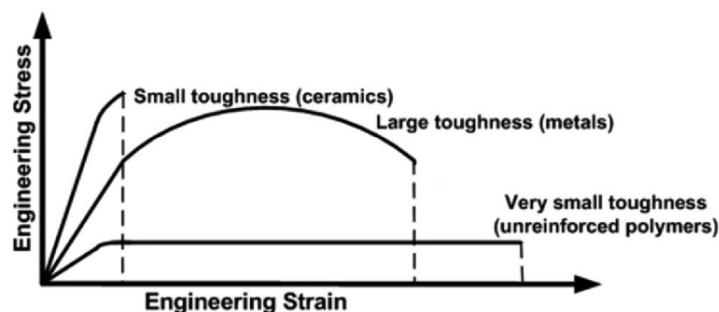


Fonte: Pal e Ray (2020).

Por fim, a tenacidade (do inglês *toughness*) é definida pela habilidade do material de absorver energia antes da fratura, sendo, portanto, a medida da área da curva de tensão-deformação. Materiais que absorvem mais energia ao longo da deformação conseguem ser submetidos a uma maior tensão, com materiais dúcteis normalmente apresentando maior tenacidade do que materiais quebradiços (Pal; Ray, 2020).

Abaixo, pode-se observar na Figura 3.5 a relação de tenacidade de diferentes materiais.

Figura 3.5 – Gráfico de tensão e deformação de acordo com a tenacidade do material.



Fonte: Pal e Ray (2020).

Além disso, a fim de analisar o processo de fratura do material, usando um mapa de cor, foi utilizado o tensor de Von Mises σ_{VM}^k para cada átomo K , que é calculado através da equação (Mises, 1913)

$$\sigma_{VM}^k = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(\sigma_{xx}^k - \sigma_{yy}^k)^2 + (\sigma_{yy}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + (\sigma_{xx}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + 6 \left((\tau_{xy}^k)^2 + (\tau_{yz}^k)^2 + (\tau_{zx}^k)^2 \right)}, \quad (3.41)$$

onde σ_{xx}^k , σ_{yy}^k , e σ_{zz}^k são as componentes normais da tensão, e τ_{xy}^k , τ_{yz}^k , e τ_{zx}^k são as componentes de cisalhamento. Esse tensor permite identificar os pontos de fratura da estrutura a fim de entender melhor este mecanismo.

4 Metodologia

A fim de analisar as propriedades mecânicas do DHQ-grafeno, foram realizadas simulações de dinâmica molecular clássica, com uma supercélula $14 \times 13 \times 1$, uma folha de dimensões aproximadamente $107,16\text{\AA}$ por $100,40\text{\AA}$, utilizando potenciais paramétricos e não paramétricos com o auxílio do LAMMPS (Plimpton, 1995). Os campos de força empregados incluem ReaxFF, AIREBO, Tersoff e MLIP. Os campos empíricos utilizados foram desenvolvidos por Chenoweth, Duin e Goddard (2008), Stuart, Tutein e Harrison (2000b) e Kınacı *et al.* (2012). A Dinâmica Molecular Visual (VMD, do inglês *Visual Molecular Dynamics*) (Humphrey; Dalke; Schulten, 1996) foi utilizada para visualizar os resultados das simulações e construir as condições de contorno periódicas. Além disso, a biblioteca *Tachyon ray tracing* (Stone, 1998) foi usada para gerar as imagens das simulações.

Para criar a base de dados utilizada, foi realizado um cálculo de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD, do inglês *Ab initio Molecular Dynamics*) através do pacote Vienna de simulações *ab initio* (VASP, do inglês *Vienna Ab initio Simulation Package*) (Kresse; Furthmüller, 1996; Kresse; Joubert, 1999). O VASP é uma ferramenta que realiza cálculos de DFT, solucionando as equações de onda por meio de uma base de ondas planas localizadas, combinando essas soluções com simulações dinâmicas para gerar os dados necessários ao treinamento do MLIP.

O VASP também foi utilizado para o cálculo das constantes elásticas, primeiramente com auxílio do VASPKIT (Wang *et al.*, 2021), em um procedimento semelhante ao anteriormente realizado por Wang *et al.* (2019), e depois através do gráfico de tensão-deformação, onde foi calculado o módulo de Young a partir do ajuste linear.

O procedimento realizado por Wang *et al.* (2019) foi repetido, uma vez que seria necessário um critério mais rigoroso para comparar os dados *ab initio* com os calculados via MD. Além disso, todos os cálculos *ab initio* foram feitos com a celula unitária, ou com uma pequena supercélula, que será explicitado de acordo.

4.1 Cálculos *ab initio*

4.1.1 Constantes Elásticas

Para determinar as constantes elásticas do DHQ-grafeno, a estrutura original foi submetida a uma relaxação inicial, uma vez que as configurações fornecidas por Wang *et al.* (2019) não resultaram em estabilidade mecânica nos cálculos com o VASP.

Nesta primeira etapa, foi utilizada uma malha *Monkhorst-Pack* $7 \times 9 \times 1$, com uma energia de corte foi de 700eV , o critério de convergência para o loop eletrônico autoconsistente

de 10^{-7} eV.

Em todos os cálculos, a troca e correlação foi descrita através de um gradiente de aproximação generalizado (GGA, do inglês *generalized gradient approximation*) com funcional Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). As interações elétron–íon tratadas pelo método de onda aumentada projetada (PAW, do inglês *Projected Augmented Wave*).

Após a estrutura ser relaxada, foram realizados os cálculos das constantes elásticas. Para isso, a estrutura foi submetida a deformações controladas nas direções necessárias, seguindo a equação 3.32. O ajuste da curva de energia por deformação permitiu determinar as constantes C_{11} , C_{12} , C_{22} e C_{66} , que são suficientes para a descrição do tensor elástico do DHQ-Grafeno, uma vez que se trata de uma rede retangular 2D.

As deformações aplicadas variaram de 0 até 3%, com incrementos de 0,05% para cada constante C_{nm} . Para esse cálculo, os parâmetros de entrada do VASP foram ajustados para manter o volume da célula constante, garantindo a correta computação da energia de deformação. A energia de corte foi aumentada para 800eV, o algoritmo de minimização eletrônica usado foi uma mistura do algoritmo de Davidson bloqueado (do inglês *Blocked-Davidson algorithm*) e o método de minimização residual com inversão direta no subespaço iterativo (RMM-DIIS, do inglês *Residual Minimization Method with Direct Inversion in the Iterative Subspace*). O critério de parada no loop da relaxação iônica foi definido 10^{-6} e uma malha Monkhorst–Pack $6 \times 7 \times 1$, com critério de convergência da norma das forças de 10^{-6} .

Após relaxar as estruturas deformadas, a energia de deformação foi obtida e ajustada utilizando o VASPKIT para determinar as constantes elásticas, posteriormente comparadas com os valores obtidos via dinâmica molecular clássica, por meio do módulo de Young e da razão de Poisson.

4.1.2 Tensão-Deformação *ab initio*

Para obter a relação entre as constantes elásticas através de um método mais parecido com o utilizado na dinâmica clássica, foi realizada a deformação da estrutura, de 0 até 5%, com incrementos de 0,05% de deformação.

A estrutura foi relaxada para cada deformação, utilizando os mesmos critérios empregados na determinação das constantes C_{mn} , mas com um critério que convergência da norma das forças de 10^{-7} , permitindo uma análise mais precisa das tensões na estrutura.

Os dados obtidos foram ajustados linearmente, de acordo com a equação 3.30, para determinar o módulo de Young da estrutura e compará-lo com os dados da MD.

4.1.3 Dinâmica Molecular *ab initio* (AIMD)

Para gerar os dados necessários ao treinamento do campo de força, foram realizadas simulações de AIMD com o VASP, gerando os dados de energia, força, tensão e posição dos

átomos. Esses dados foram ajustados conforme descrito pela equação 3.26.

A fim de garantir um conjuntos de dados suficientemente diverso e representativo das configurações da MD, foram realizadas deformações de 5% em 5% até atingir 20% de deformação, garantindo que a estrutura atingisse o regime de fratura.

As simulações foram conduzidas no *ensemble* NPT, mas com a tag LATTICE_CONSTRAINTS para manter fixa a direção alongada, enquanto as demais podiam variar, incluindo a perpendicular ao plano da folha.

Uma variação de temperatura, de 300 até 1000 K, também foi adicionada para aumentar o conjunto de configurações possíveis para o treino, mas utilizada em um treino separado das demais. Nessa etapa, a estrutura foi aumentada em uma supercélula $2 \times 2 \times 1$, a fim de melhorar a precisão dos cálculos de dinâmica, utilizando uma malha Monkhorst-Pack $2 \times 2 \times 1$, usando uma energia de corte de 500 eV, critério de convergência para o loop eletrônico autoconsistente de 10^{-5} eV, termostato de Langevin, que permite uma maior exploração do espaço configuracional, com coeficiente de fricção de 1 ps^{-1} para os graus de liberdade atômicos e o mesmo coeficiente de fricção para os graus de liberdade da rede, uma vez que o *ensemble* permite a variação dos mesmos. Além disso, o passo de tempo da MD foi de 1 fs, com número máximo de passos iônicos de 500.

Foi adicionada uma correção de dispersão de Van der Waals utilizando o método Grimme DFT-D3, conforme Mortazavi *et al.* (2023), permitindo uma melhor avaliação das interações na estrutura.

Após a geração dos dados de AIMD, o campo de força foi treinado utilizando o MLIP.

4.1.4 Treinamento e Validação do Campo de Força

Para o treinamento do campo de força com MLIP, foi inicialmente selecionado um dos MTPs não treinados, disponibilizados pelo MLIP. O modelo utilizado para este treino foi o 26.mtp, que foi o modelo que melhor se ajustou ao descrever as propriedades mecânicas. Com este, foi calculada a distância mínima entre os átomos da AIMD com comandos do MLIP e definida a distância de corte como $r_c = 5\text{\AA}$. Já o tamanho da base radial do polinômio de Chebyshev foi definido como 8.

Para o treino, os dados de saída do VASP foram convertidos em arquivos de configuração, através do MLIP, separados aleatoriamente em 80% configurações de treino e 20% de configurações de teste. Com este arquivo de treino, foi separado uma décima parte das configurações, aleatoriamente, para treinar o campo de força.

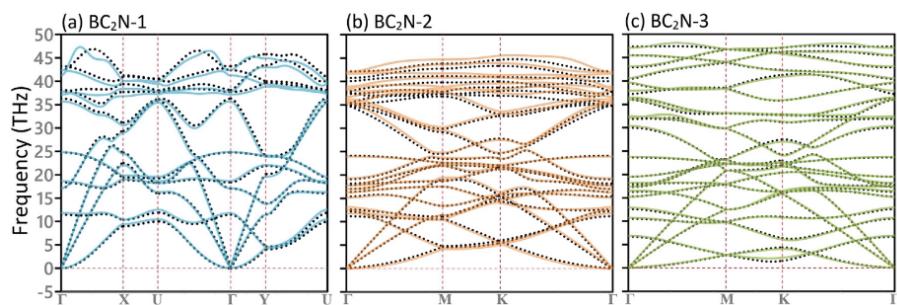
Após essa etapa, com o MLIP, foram selecionadas as configurações não correlatas às que foram usadas para o treino e concatenadas essas configurações ao primeiro arquivo de treino. Com essas novas configurações, o campo de força foi retreinado, obtendo-se o campo final que foi usado na MD.

Para validar o campo de força, foram calculados os erros quadráticos médios conforme as equações 3.27, 3.28 e 3.29, verificando a correspondência entre os valores ab initio e aqueles obtidos pelo campo treinado. Em seguida, foi realizada a análise da relação de dispersão de fônon, que é um cálculo bastante sensível e pode ser realizado através do campo de força e a partir de cálculos com DFT.

Além disso, a dispersão de fônon foi analisada, garantindo que não houvesse frequências imaginárias e que os resultados do MLIP estivessem alinhados com os cálculos de DFT, seguindo a abordagem de [Mortazavi, Novikov e Shapeev \(2022\)](#).

Um exemplo de como esse método pode ser utilizado para validação, é observado nos resultados da Figura 4.1, do [Mortazavi, Novikov e Shapeev \(2022\)](#), que fez o treino do campo de força para as estruturas mencionadas na figura.

Figura 4.1 – Gráfico de fonons do BC₂N com MLIP e VASP.



Fonte: [Mortazavi, Novikov e Shapeev \(2022\)](#).

Os dados de temperatura e pressão da estrutura ao longo das etapas de equilíbrio e termalização, na dinâmica molecular, também podem ser um fator a considerar para avaliar se o campo está adequado, uma vez que, para uma estrutura estável, a falta de estabilidade das variáveis mencionadas nessas etapas pode indicar um problema no campo de força.

Além disso, a comparação dos dados obtidos para o módulo de Young e a razão de Poisson com as constantes elásticas e por meio da dinâmica de tensão-deformação também é uma forma de validar a eficácia do campo de força.

4.2 Simulação de Dinâmica Molecular Clássica

Para a simulação de dinâmica molecular, foi utilizado o LAMMPS, onde foi configurada uma temperatura de 300 K, com um passo de tempo de 0,5 fs, taxa de strain de 0,001ps⁻¹ e um percentual de deformação de 50%.

Com esses parâmetros e registrando em um arquivo as trajetórias das partículas, foi realizada a dinâmica molecular com condições de contorno periódicas nas direções paralelas à folha e uma não periódica na direção transversal à folha.

Para a MD de tensão-deformação, foram seguidos os seguintes passos:

- Etapa de Minimização: As coordenadas dos átomos são alteradas até chegar a um estado de mínima energia. Para isso, foi utilizada uma tolerância para a energia e as forças de 10^{-5} , nas unidades eV e eV/Å, para o AIREBO, Tersoff e MLIP; e a mesma tolerância em kcal/mol e (kcal/mol)/Å para o ReaxFF, uma vez que a diferença de eV para kcal/mol é de menos de 10^2 .
- Equilíbrio: Com um termostato e um barostato, para manter a pressão constante, o método de Nose-Hoover é utilizado com um *ensemble* NPT, a fim de verificar se a estrutura consegue se manter estável isobaricamente.
- Termalização: Com o *ensemble* canônico, que será utilizado na dinâmica de tensão-deformação, é verificado se a estrutura consegue se manter à temperatura desejada.
- Deformação: A estrutura é deformada nas direções desejadas, levando em conta sua espessura, para o caso de materiais 2D, e a tensão que será aplicada a cada passo de tempo. Após a realização do cálculo de tensão-deformação, um arquivo com os dados de tensão e deformação é gerado.

A partir dos dados obtidos na deformação, foram calculadas as seguintes propriedades mecânicas do DHQ-grafeno:

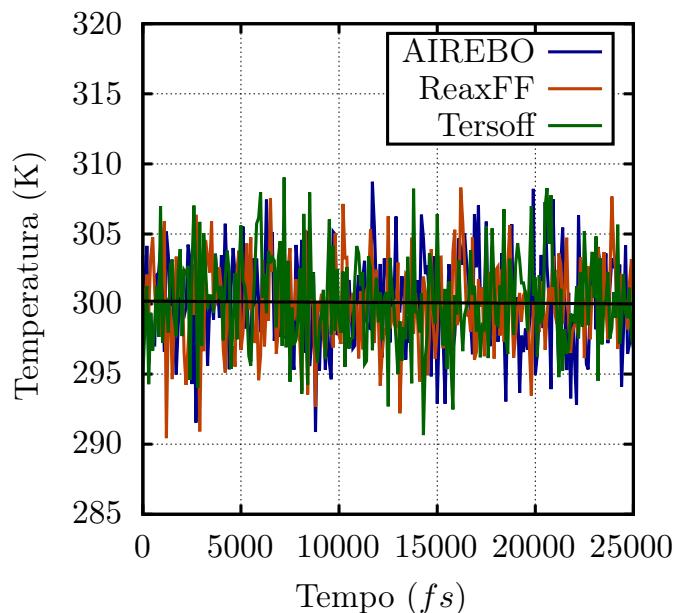
- Módulo de Young
- Tensão máxima suportada
- Razão de Poisson
- Deformação de Fratura
- Tenacidade

Com esses valores, foi possível classificar o material como dúctil ou quebradiço, e comparar seu comportamento sob diferentes campos de força.

5 Resultados

Após a equilíbrio, por meio da dinâmica molecular clássica com o LAMMPS, foi analisado o comportamento da estrutura na etapa de termalização. Com os campos paramétricos, foram obtidos os dados apresentados na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Termalização do DHQ com campos paramétricos



Nesta figura, onde foi realizada uma regressão dos dados de temperatura em função do tempo, observa-se que, para todos os campos, a temperatura média é de 300,2 K, representada pela curva em preto, com um desvio padrão de 0,4 K. Esse resultado é suficientemente preciso para caracterizar um ensemble canônico. Além disso, foi observado que o formato da estrutura permaneceu inalterado, como ilustrado nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4, o que indica um comportamento favorável dos campos de força analisados.

Figura 5.2 – Termalização do DHQ com o AIREBO; a) Visão frontal; b) Visão lateral; c) Visão horizontal

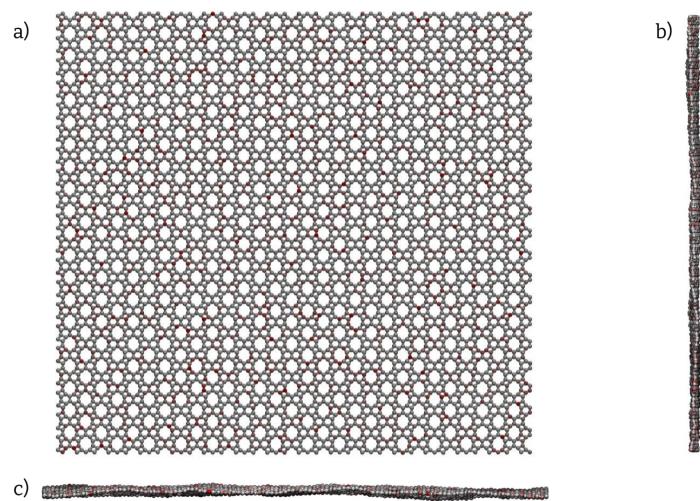


Figura 5.3 – Termalização do DHQ com o ReaxFF; a) Visão frontal; b) Visão lateral; c) Visão horizontal

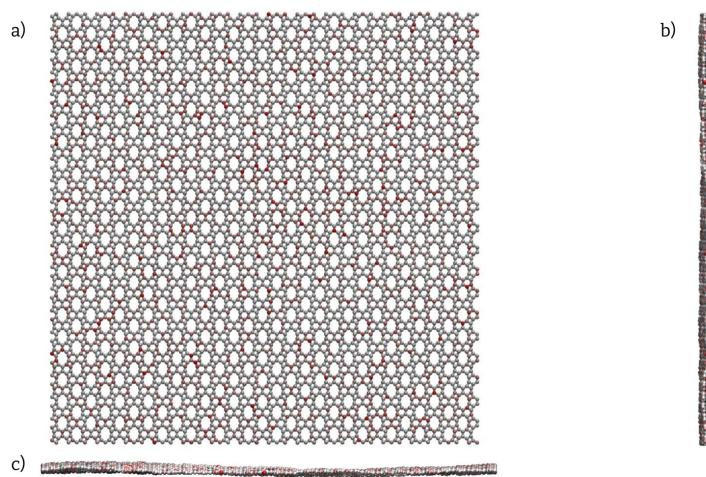
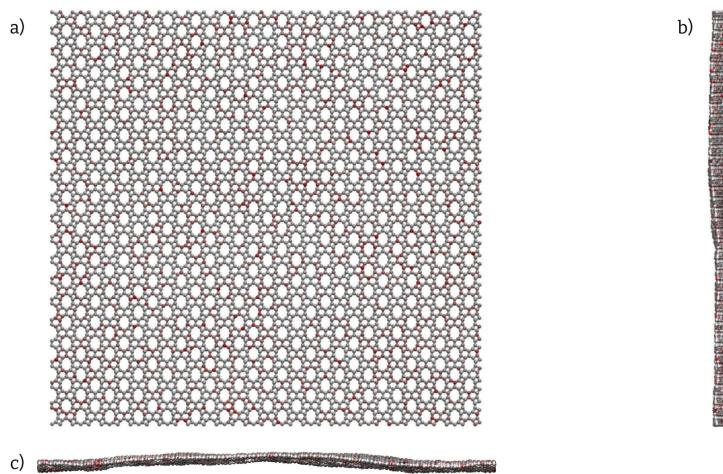
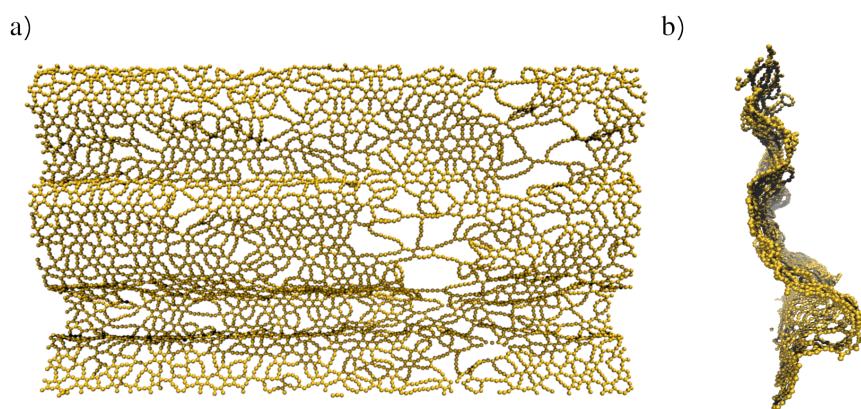


Figura 5.4 – Termalização do DHQ com o Tersoff; a) Visão frontal; b) Visão lateral; c) Visão horizontal



Entretanto, durante a etapa de deformação, após a termalização, na qual a estrutura foi deformada na direção x , é possível observar, através da Figura 5.5, o resultado da deformação com o campo de força Tersoff.

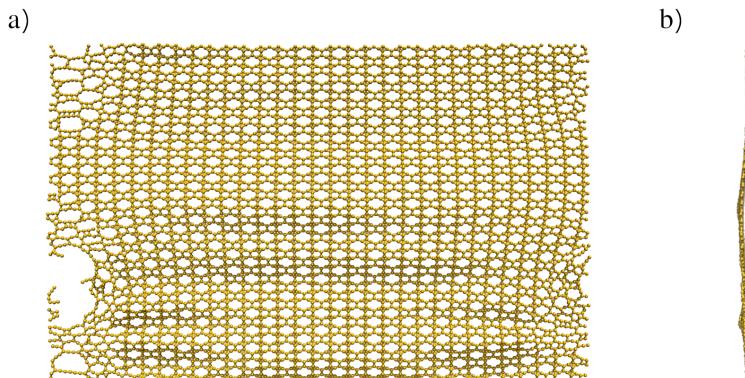
Figura 5.5 – Tensão-Deformação no DHQ na direção x com Tersoff a) visualização frontal; (b) visualização lateral.



A partir desta figura, observa-se que a estrutura, durante a deformação, ondula em um comportamento que não condiz com um padrão de deformação esperado. No entanto, padrões de fratura podem ser identificados com facilidade.

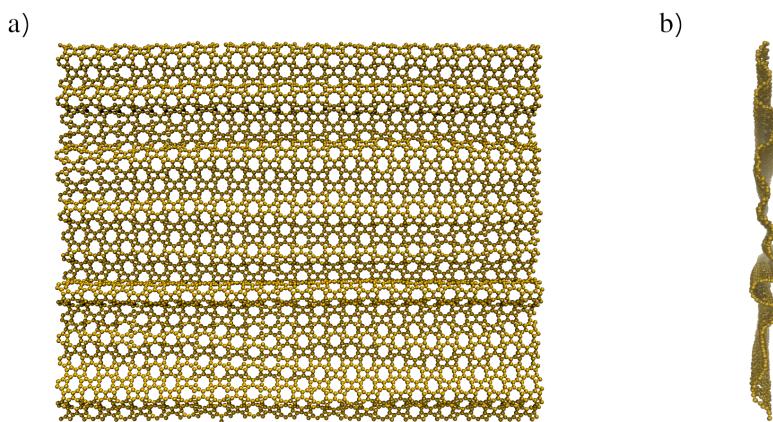
Já com o campo de força AIREBO, cujo padrão de fratura pode ser observado na Figura 5.6, nota-se que, no DHQ-Grafeno (Figura 2.3), ocorre uma mudança de fase, na qual a estrutura sofre um rearranjo atômico. Além disso, não se observa uma ondulação significativa como no Tersoff, e a fratura, no caso da semente selecionada, acontece nas bordas do material.

Figura 5.6 – Tensão-Deformação no DHQ na direção x com AIREBO a) visualização frontal; b) visualização lateral.



Por outro lado, com o campo de força ReaxFF, observa-se que a estrutura começa a ondular, conforme mostrado na Figura 5.7, e posteriormente colapsa, não representando adequadamente o comportamento mecânico do material sob deformação.

Figura 5.7 – Tensão-Deformação no DHQ na direção x com Reaxff a) visualização frontal; b) visualização lateral.



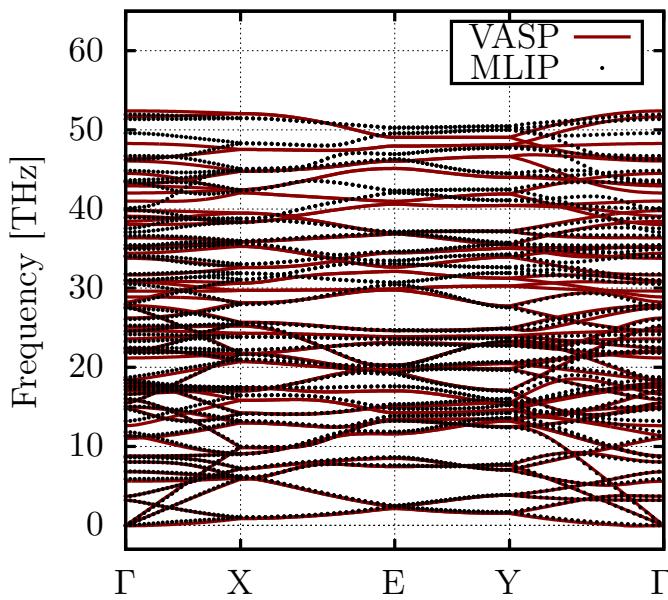
A análise da trajetória das partículas com o VMD, indica que o campo paramétrico que melhor descreve os testes de deformação na direção x do DHQ-Grafeno é o AIREBO, embora, como será demonstrado, as propriedades mecânicas não se aproximem do obtido pelos métodos *ab initio*.

Para o campo de força MLIP, foram primeiramente realizadas as simulações de AIMD e, com esses dados, treinado o campo de força. Após a geração do campo de força, os erros associados ao treinamento foram analisados, resultando nos seguintes erros quadráticos

médios: 0,16 eV para as energias, 0,15 eV/ para as forças e 0,07 GPa para as tensões. Para os dados de validação, os erros quadráticos médios foram: 0,17 eV para as energias, 0,15 eV/ para as forças e 0,07 GPa para as tensões. Esses valores indicam que os erros associados ao treinamento e à validação são pequenos, além de não haver discrepância significativa entre os conjuntos de dados, sugerindo que não houve sobreajuste e que o campo de força gerado consegue reproduzir bem os dados obtidos *ab initio*.

Após essa etapa foi realizado o teste de fônon com o VASP e com o campo gerado pelo MLIP, resultando no gráfico de dispersão apresentado na Figura 5.8.

Figura 5.8 – Dispersão de fonons.



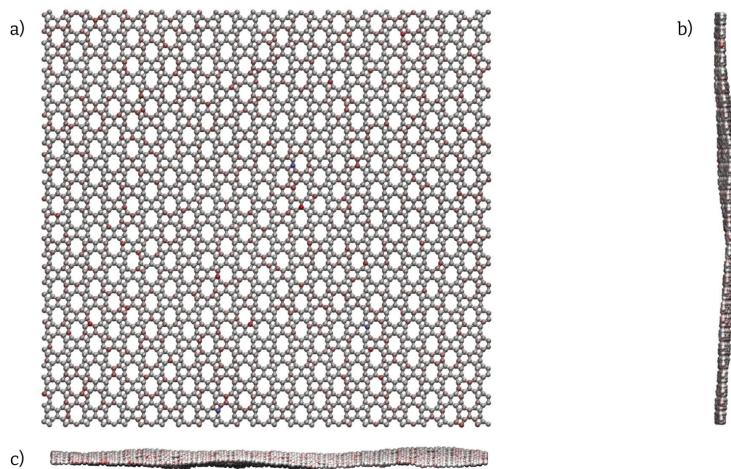
Fonte: Adaptado de [Rodrigues et al. \(2025\)](#)

Nesta figura, os pontos em preto representam os dados do MLIP e as linhas vermelhas correspondem aos resultados obtidos com o VASP. Nota-se que os primeiros ramos, conhecidos como acústicos, ajustam-se perfeitamente em ambos os métodos, com pequenas variações em outras regiões da rede. Embora essa imagem não seja idêntica à da Figura 4.1, representa uma boa aproximação, cujos resultados serão discutidos a seguir.

Com o campo de força treinado, foram realizadas as simulações de dinâmica molecular clássica com o MLIP. Este campo se ajusta bem para equilibrar a temperatura da estrutura, embora a temperatura média obtida seja ligeiramente inferior à definida no arquivo de entrada. No entanto, essa diferença está dentro da margem de erro, considerando o desvio padrão da média.

Na termalização a temperatura média foi de 299 K com desvio padrão de 1 K, dentro do valor requerido de 300 K, onde o formato do DHQ-grafeno permaneceu inalterado conforme mostrado na Figura 5.9.

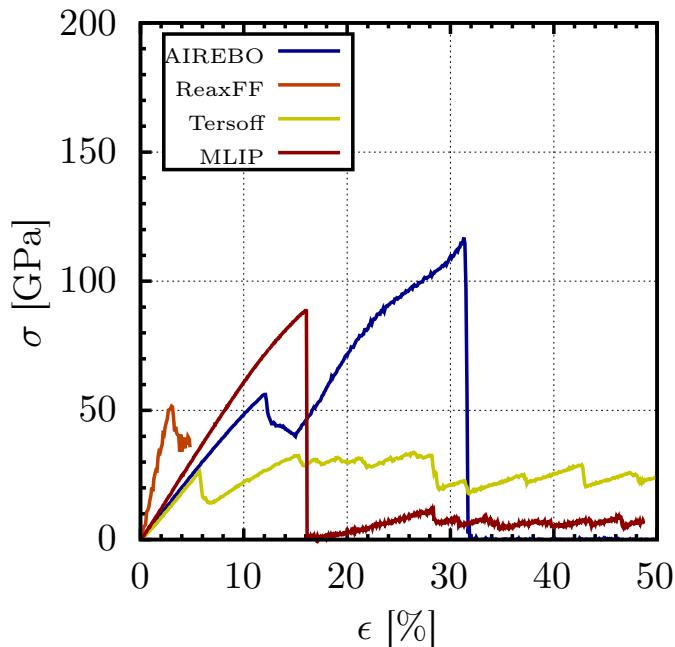
Figura 5.9 – Termalização do DHQ com o MLIP; a) Visão frontal; b) Visão lateral; c) Visão horizontal



Após verificar que o campo de força treinado se ajusta bem na termalização, foi analisado o seu padrão de fratura, mostrado na Figura 5.13. Embora a fratura ocorra em um ponto de deformação anterior ao observado para os outros campos, seu comportamento se assemelha ao do AIREBO, devido à forma como o rompimento estrutural acontece. No entanto, ao contrário do AIREBO, no MLIP não há uma mudança de fase significativa. Além disso, a estrutura não apresenta ondulações marcantes, como observado nos campos ReaxFF e Tersoff.

A partir do gráfico de tensão-deformação na direção x , foi analisada a relação entre os diferentes campos de força durante a deformação, conforme mostrado na Figura 5.10.

Figura 5.10 – Tensão-Deformação para os 4 campos de força na direção x .



Nesta figura, observa-se que, para o campo de força AIREBO, após o regime elástico, entre 10% e 15% de deformação, a tensão da estrutura diminui, mas logo depois, próximo a 15%, a tensão volta a aumentar. O mesmo comportamento é observado no Tersoff, embora de forma mais discreta. Esse fenômeno caracteriza uma mudança de fase na estrutura, uma vez que, no mesmo instante associado a essa deformação, tanto no Tersoff quanto no AIREBO, a estrutura começa a sofrer um rearranjo atômico.

Além disso, os campos ReaxFF, AIREBO e MLIP indicam uma tendência clara de fragilidade do DHQ-grafeno, evidenciada por sua baixa ductibilidade. Entretanto, no ReaxFF, a simulação foi interrompida antes do rompimento completo da estrutura, devido ao colapso da rede, como discutido na seção sobre o padrão de fratura.

A partir do gráfico da Figura 5.10, também foi possível analisar a tensão máxima da estrutura. O maior valor foi obtido com o campo de força MLIP, atingindo aproximadamente 89,1 GPa, seguido pelo AIREBO, que registrou uma tensão máxima de 56,2 GPa antes da mudança de fase. O campo ReaxFF apresentou uma tensão máxima de 51,4 GPa, enquanto o Tersoff obteve o menor valor, com 26,4 GPa.

O módulo de Young, nesta direção x , também foi analisado, mas antes disso, as constantes elásticas foram calculadas através do VASP e comparadas com as obtidas por Wang *et al.* (2019), uma vez que as propriedades mecânicas, como o módulo de Young, obtidos através da dinâmica clássica apresentaram diferenças significativas.

Os dados referentes às constantes elásticas, na direção x , obtidas pelo VASP e calculadas por Wang *et al.* (2019) são mostrados na Tabela 5.1.

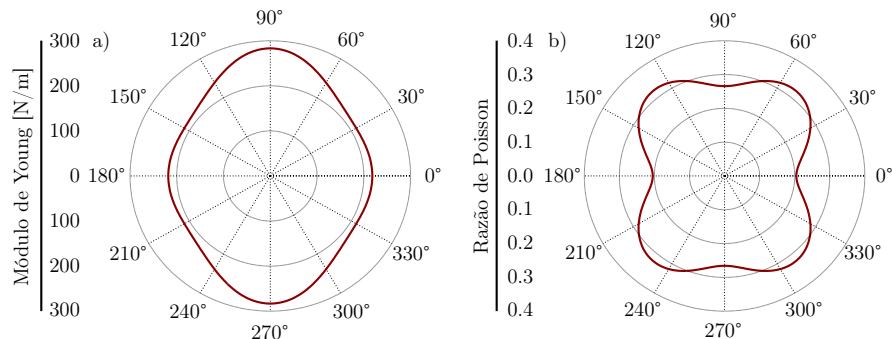
Tabela 5.1 – Dados das constantes elásticas obtidas por Wang *et al.* (2019) e realizadas pelo VASP

Constantes Elásticas	Wang <i>et al.</i> (2019) (GPa.nm)	VASP (GPa.nm)
C_{11}	279,60	230,66
C_{12}	81,04	61,26
C_{22}	290,67	299,43
C_{66}	27,05	82,73

Na Tabela 5.1, observa-se uma pequena discrepância entre as constantes C_{11} e C_{22} , enquanto as constantes C_{12} e C_{66} apresentam uma diferença mais significativa. Nos cálculos realizados neste trabalho com o VASP, foram utilizados critérios de convergência mais rigorosos do que os descritos por Wang *et al.* (2019), o que pode explicar parte dessas diferenças.

Utilizando essas constantes elásticas e as Equações 3.37 e 3.39, foram gerados os gráficos polares da Figura 5.11, que relacionam a direção da deformação com essas propriedades mecânicas.

Figura 5.11 – Módulo de Young a) e Razão de Poisson b) para monocamadas como função da deformação angular.



Fonte: Adaptado de Rodrigues *et al.* (2025).

Com essas constantes, foi comparado o módulo de Young para os diferentes campos de força e o VASP, nas tensões uniaxiais em x , conforme apresentado na Tabela 5.2

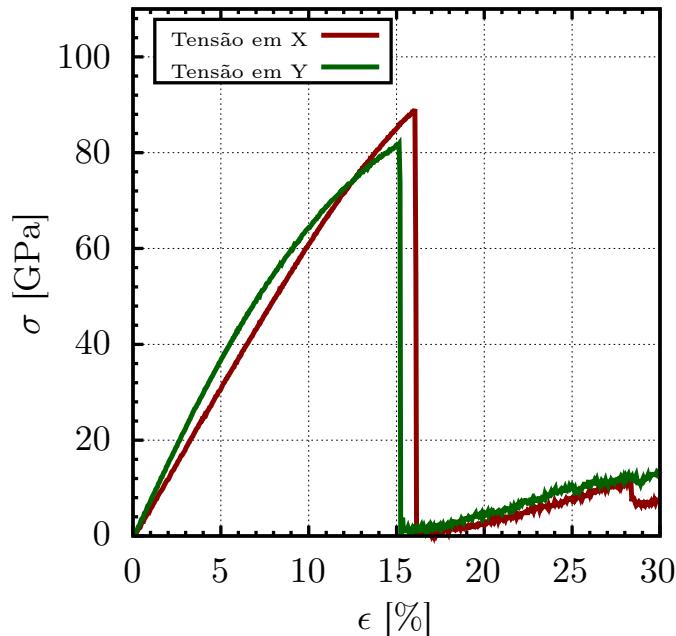
Tabela 5.2 – Dados do módulo de Young dos diferentes campos de força e com DFT em GPa.

	Tersoff	Airebo	Reaxff	MLIP	DFT
Módulo de Young	$431,8 \pm 6$	497 ± 4	1852 ± 48	$627,3 \pm 0,9$	651

Nesta tabela, observa-se que o campo de força treinado com MLIP é o que mais se aproxima do DFT, com erro percentual máximo de 3,5%. Isso indica que o MLIP é o campo de força que melhor descreve as propriedades mecânicas desse material.

E para comparação dos dados de tensão e deformação calculados através do MLIP, foram utilizados para obter a curva dada na figura 5.12.

Figura 5.12 – Tensão-Deformação utilizando o campo de força gerado com MLIP.

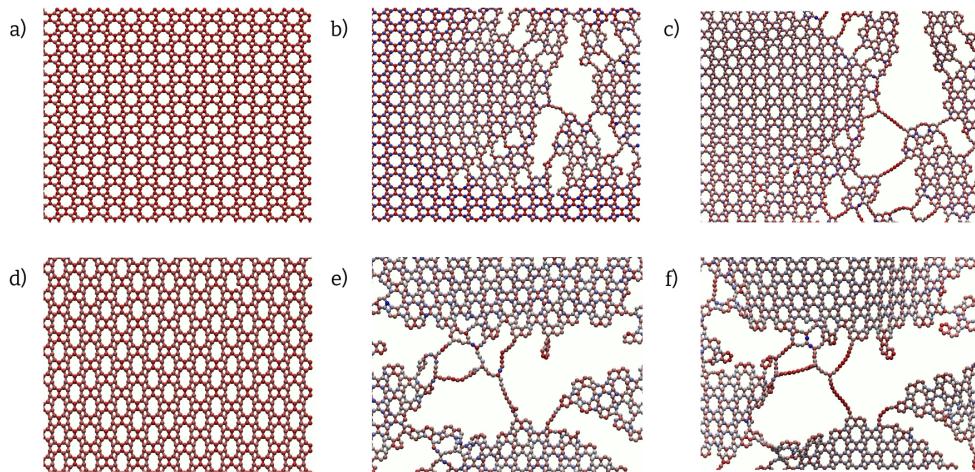


No regime linear, a inclinação das curvas determina os módulos de Young, resultando em $E_x = 627,3 \pm 0,9$ GPa, na direção x , e $E_y = 746 \pm 2$ GPa, na direção y . Esses valores são bastante próximos dos obtidos via DFT, que foi de $E_{\text{dft}_x} = 651$ GPa e $E_{\text{dft}_y} = 845,1$ GPa, com um erro percentual máximo de 11,5%, que pode ser associado aos efeitos de temperatura que não são computados no DFT. Esse resultado reforça a precisão do MLIP na descrição das propriedades mecânicas do DHQ-grafeno.

Além disso, observa-se que a fratura ocorre mais cedo na direção y , por volta de 15% de deformação, enquanto na direção x o rompimento acontece próximo a 16% de deformação. A tensão máxima também difere entre as direções, com a estrutura suportando até 81,82 GPa antes de se romper em y .

E a fim de analisar os padrões de fratura, a partir da equação 3.41, foi obtida das figuras 5.13, com o mapa de cor em azul, branco e vermelho (BWR) indicando do máximo ao mínimo do tensor na figura.

Figura 5.13 – Tensão-Deformação no DHQ na direção x e y com MLIP; a) 16,05% de deformação em x ; b) 16,10% de deformação em x ; c) 18,15% de deformação em x ; d) 15,15% de deformação em y ; (e) 15,25% de deformação em y ; (f) 17,45% de deformação em y .



Nessa figura podemos observar que a deformação máxima que o material aguenta na direção x é de aproximadamente 16,5%, antes de fraturar, com em y sendo de 15,15%. O mesmo comportamento é observado nas figuras de tensão-deformação, onde o material se rompe próximo a estas deformações.

Por fim, a razão de Poisson uniaxial também foi analisada, uma através do gráfico da figura 5.11 e outra com o MD a partir da razão dada pela equação 3.38, nas direções x e y , conforme mostrado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Dados da razão de Poisson com DFT e MLIP

Cálculo	ν_x	ν_y
DFT	0,2046	0,2656
MLIP	$0,172 \pm 0,003$	$0,205 \pm 0,002$

Na Tabela 5.3, observa-se uma discrepância entre os valores da razão de Poisson obtidos pelo DFT e pelo MLIP. O maior erro percentual médio foi de 23%, o que ainda está dentro de uma margem aceitável para simulações clássicas que computam efeitos térmicos, uma vez que o DFT é limitado pela temperatura (Mortazavi *et al.*, 2023).

Outra característica relevante do DHQ-grafeno, evidenciada tanto pelos dados de DFT quanto pelos cálculos com MLIP, é sua baixa razão de Poisson. Esse fator caracteriza o material como quebradiço, um comportamento que também pode ser observado no gráfico da Figura 5.12, onde, após atingir a tensão máxima, o material se rompe completamente.

Esse comportamento difere do observado nos gráficos da Figura 5.10, onde os campos de força AIREBO e Tersoff indicam rearranjos estruturais antes da fratura.

Conclusão

O estudo das propriedades mecânicas do DHQ-grafeno por meio de simulações de dinâmica molecular (MD) com aprendizado de máquina (ML) demonstrou o potencial desse método na criação de campos de força para a análise dessas propriedades. Os potenciais interatônicos desenvolvidos via ML mostraram-se mais precisos do que os métodos clássicos, proporcionando uma melhor compreensão das interações atômicas e permitindo a análise em escalas de tempo e tamanho maiores do que as que o DFT—método de maior precisão teórica—conseguiria simular. O uso desses potenciais pode ser expandido para o estudo de outros materiais com propriedades complexas, nos quais os potenciais reativos convencionais falham em capturar todos os aspectos do comportamento atômico.

A análise realizada indica que o DHQ-grafeno é um material quebradiço, devido à sua baixa tenacidade e pequena razão de Poisson, apresentando uma tensão máxima na direção x de aproximadamente 67% da tensão do grafeno, considerando o campo de força que obteve o melhor desempenho na dinâmica com MLIP.

Além disso, o DHQ-grafeno possui um módulo de Young correspondente a pouco mais de 70% do módulo do grafeno na direção y e pouco mais de 50% na direção x , evidenciando um comportamento mecanicamente anisotrópico. O material também se mostrou bastante estável à temperatura ambiente, tanto nas simulações *ab initio*, conforme demonstrado por Wang *et al.* (2019), quanto nas simulações de MD, para os campos de força analisados neste trabalho.

A partir disso, conclui-se que, a fim de analisar as propriedades mecânicas de novos alótropos de carbono, o uso dos campos de força MLIP é de grande ajuda, levando a dados que se aproximam muito dos obtidos por DFT, mas permitindo uma análise em largas escalas de tamanho e tempo.

Referências

- BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; VRIES, M. S. de; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993. DOI [10.1038/363605a0](https://doi.org/10.1038/363605a0). Citado na p. 14.
- CHEN, C.; SHI, Y.; ZHANG, Y. S.; ZHU, J.; YAN, Y. Size dependence of young's modulus in zno nanowires. **Physical review letters**, APS, v. 96, n. 7, p. 075505, 2006. Citado na p. 29.
- CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. T. van; GODDARD, W. A. Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. **The Journal of Physical Chemistry A**, American Chemical Society, v. 112, n. 5, p. 1040–1053, 2008. DOI [10.1021/jp709896w](https://doi.org/10.1021/jp709896w). Citado na p. 34.
- FAN, Q.; YAN, L.; TRIPP, M. W.; KREJČÍ, O.; DIMOSTHENOUS, S.; KACHEL, S. R.; CHEN, M.; FOSTER, A. S.; KOERT, U.; LILJEROTH, P. *et al.* Biphenylene network: A non-benzenoid carbon allotrope. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 372, n. 6544, p. 852–856, 2021. Citado na p. 11.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. DOI [10.1038/nmat1849](https://doi.org/10.1038/nmat1849). Citado na p. 15.
- GOLDSTEIN, H. **Classical mechanics**. [S.l.]: Pearson Education India, 2011. Citado na p. 19.
- HOU, L.; CUI, X.; GUAN, B.; WANG, S.; LI, R.; LIU, Y.; ZHU, D.; ZHENG, J. Synthesis of a monolayer fullerene network. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 606, n. 7914, p. 507–510, 2022. Citado na p. 11.
- HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, p. 33–38, 1996. Citado na p. 34.
- IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. DOI [10.1038/354056a0](https://doi.org/10.1038/354056a0). Citado na p. 14.
- JENSEN, W. B. The origin of the term allotrope. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 6, p. 838, 2006. DOI [10.1021/ed083p838](https://doi.org/10.1021/ed083p838). Citado na p. 13.
- KINACI, A.; HASKINS, J. B.; SEVIK, C.; ÇAĞIN, T. Thermal conductivity of bn-c nanostructures. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 86, p. 115–410, 2012. DOI [10.1103/PhysRevB.86.115410](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115410). Citado na p. 34.

- KITTEL, C.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics.** [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018. Citado nas pp. 23, 28 e 29.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 15–50, 1996. DOI [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0). Citado na p. 34.
- KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, p. 1758–1775, 1999. DOI [10.1103/PhysRevB.59.1758](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758). Citado na p. 34.
- KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985. DOI [10.1038/318162a0](https://doi.org/10.1038/318162a0). Citado na p. 13.
- LIU, F.; MING, P.; LI, J. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. **Phys. Rev. B**, v. 76, p. 064120, 2007. Citado na p. 31.
- LIU, X.; CHO, S. M.; LIN, S.; CHEN, Z.; CHOI, W.; KIM, Y.-M.; YUN, E.; BAEK, E. H.; LEE, H. *et al.* Constructing two-dimensional holey graphyne with unusual annulative π -extension. **Matter**, Elsevier, v. 5, n. 7, p. 2306–2318, 2022. Citado na p. 11.
- MISES, R. V. **Göttinger Nachrichten, math.-phys.** [S.l.]: Klasse, 1913. Citado na p. 32.
- MORTAZAVI, B.; NOVIKOV, I. S.; SHAPEEV, A. V. A machine-learning-based investigation on the mechanical/failure response and thermal conductivity of semiconducting bc₂n monolayers. **Carbon**, v. 188, p. 431–441, 2022. DOI <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.039>. Citado na p. 37.
- MORTAZAVI, B.; ZHUANG, X.; RABCZUK, T.; SHAPEEV, A. V. Atomistic modeling of the mechanical properties: the rise of machine learning interatomic potentials. **Mater. Horiz.**, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 1956–1968, 2023. DOI [10.1039/D3MH00125C](https://doi.org/10.1039/D3MH00125C). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D3MH00125C>. Citado nas pp. 12, 19, 36 e 48.
- NOVIKOV, I. S.; GUBAEV, K.; PODRYABINKIN, E. V.; SHAPEEV, A. V. The mlip package: moment tensor potentials with mpi and active learning. **Machine Learning: Science and Technology**, IOP Publishing, v. 2, n. 2, 2020. DOI [10.1088/2632-2153/abc9fe](https://doi.org/10.1088/2632-2153/abc9fe). Citado nas pp. 26 e 27.
- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. DOI [10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896). Citado nas pp. 11 e 14.

- OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 32, n. 3, p. 335–349, 1976. DOI [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90115-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90115-9). Citado na p. 14.
- OUYANG, T.; XIAO, H.; XIE, Y.; WEI, X.; CHEN, Y.; ZHONG, J. Thermoelectric properties of gamma-graphyne nanoribbons and nanojunctions. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 114, n. 7, 2013. Citado na p. 11.
- PAL, S.; RAY, B. C. **Molecular dynamics simulation of nanostructured materials: An understanding of mechanical behavior**. [S.l.]: CRC Press, 2020. Citado nas pp. 28, 30, 31 e 32.
- PAN, J. Scaling up system size in materials simulation. **Nature Computational Science**, v. 1, n. 2, p. 95–95, 2021. DOI [10.1038/s43588-021-00034-x](https://doi.org/10.1038/s43588-021-00034-x). Citado na p. 19.
- PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75–127, 2017. DOI <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>. Citado nas pp. 11 e 16.
- PARK, B. The contexts of simultaneous discovery: Slater, pauling, and the origins of hybridisation. **Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics**, v. 31, n. 4, p. 451–474, 2000. Theoretical chemistry in the making: appropriating concepts and. DOI [https://doi.org/10.1016/S1355-2198\(00\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S1355-2198(00)00027-7). Citado na p. 13.
- PAZ, M. L. Á.; SARAIVA-SOUZA, A.; MEUNIER, V.; GIRÃO, E. C. Naphthalenes: 1d and 2d carbon allotropes based on naphthyl units. **Carbon**, Elsevier, v. 153, p. 792–803, 2019. Citado nas pp. 11 e 16.
- Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. **Journal of Computational Physics**, v. 117, n. 1, p. 1–19, 1995. DOI [10.1006/jcph.1995.1039](https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039). Citado nas pp. 19 e 34.
- ROCHA, R. E. O. Estudos de modelagem molecular dos mecanismos de afinidade relativa para quatro galantamínicos com potencial anti-alzheimer. Universidade Federal de Minas Gerais, 2017. Citado na p. 24.
- RODRIGUES, H. X.; ARMANDO, H. R.; SILVA, D. A. da; COSTA, J. P. J. da; RIBEIRO, L. A. J.; PEREIRA, M. L. J. Machine learning interatomic potential for modeling the mechanical and thermal properties of naphthyl-based nanotubes. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 2025. Citado nas pp. 43 e 46.
- SEGUNDO, J.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016. Citado nas pp. 11 e 16.

- SENFTLE, T. P.; HONG, S.; ISLAM, M. M.; KYLASA, S. B.; ZHENG, Y.; SHIN, Y. K.; JUNKER-MEIER, C.; ENGEL-HERBERT, R.; JANIK, M. J.; AKTULGA, H. M.; VERSTRAELEN, T.; GRAMA, A.; DUIN, A. C. T. van. The reaxff reactive force-field: development, applications and future directions. **npj Computational Materials**, v. 2, n. 1, p. 15011, 2016. DOI [10.1038/npjcompumats.2015.11](https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11). Citado na p. 26.
- SHAPEEV, A. V. Moment tensor potentials: A class of systematically improvable interatomic potentials. **Multiscale Model. Simul.**, v. 14, p. 1153–1173, 2015. DOI <https://doi.org/10.1137/15M1054183>. Citado na p. 26.
- SHARMA, S. **Molecular dynamics simulation of nanocomposites using BIOVIA materials studio, lammps and gromacs**. [S.l.]: Elsevier, 2019. Citado nas pp. 19, 20, 21, 22 e 23.
- STONE, J. **An Efficient Library for Parallel Ray Tracing and Animation**. Dissertação (Mestrado) — Computer Science Department, University of Missouri-Rolla, April 1998. Citado na p. 34.
- STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000. DOI [10.1063/1.481208](https://doi.org/10.1063/1.481208). Citado na p. 25.
- STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000. DOI [10.1063/1.481208](https://doi.org/10.1063/1.481208). Citado na p. 34.
- TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 37, p. 6991–7000, Apr 1988. DOI [10.1103/PhysRevB.37.6991](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6991). Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.6991>. Citado nas pp. 24 e 25.
- TORRES, L. F.; ROCHE, S.; CHARLIER, J.-C. **Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport**. [S.l.: s.n.], 2020. ISBN 9781108476997. DOI [10.1017/9781108664462](https://doi.org/10.1017/9781108664462). Citado nas pp. 13, 14, 15 e 16.
- WALLACE, P. R. The band theory of graphite. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 71, p. 622–634, May 1947. DOI [10.1103/PhysRev.71.622](https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622). Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>. Citado na p. 14.
- WANG, V.; XU, N.; LIU, J.-C.; TANG, G.; GENG, W.-T. Vaspkit: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using vasp code. **Computer Physics Communications**, v. 267, p. 108033, 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>. Citado na p. 34.
- WANG, X.; CHEN, L.; YUAN, Z.; RONG, J.; FENG, J.; MUZAMMIL, I.; YU, X.; ZHANG, Y.; ZHAN, Z. Dhq-graphene: a novel two-dimensional defective graphene for corrosion-

resistant coating. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 8967–8974, 2019. DOI [10.1039/C9TA00390H](https://doi.org/10.1039/C9TA00390H). Citado nas pp. 8, 11, 15, 16, 18, 34, 45, 46 e 50.

ZHENG, L. X.; O'CONNELL, M. J.; DOORN, S. K.; LIAO, X. Z.; ZHAO, Y. H.; AKHADOV, E. A.; HOFFBAUER, M. A.; ROOP, B. J.; JIA, Q. X.; DYE, R. C.; PETERSON, D. E.; HUANG, S. M.; LIU, J.; ZHU, Y. T. Ultralong single-wall carbon nanotubes. **Nature Materials**, v. 3, n. 10, p. 673–676, 2004. DOI [10.1038/nmat1216](https://doi.org/10.1038/nmat1216). Citado na p. 14.

Anexos

Machine Learning Interatomic Potential for Modeling the Mechanical and Thermal Properties of Naphthyl-Based Nanotubes

Hugo X. Rodrigues, Hudson R. Armando, Daniel A. da Silva, João Paulo J. da Costa, Luiz A. Ribeiro, Jr., and Marcelo L. Pereira, Jr.*



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.4c01578>



Read Online

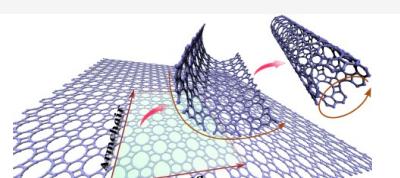
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Two-dimensional (2D) nanomaterials are at the forefront of potential technological advancements. Carbon-based materials have been extensively studied since synthesizing graphene, which revealed properties of great interest for novel applications across diverse scientific and technological domains. New carbon allotropes continue to be explored theoretically, with several successful synthesis processes for carbon-based materials recently achieved. In this context, this study investigates the mechanical and thermal properties of DHQ-based monolayers and nanotubes, a carbon allotrope characterized by 4-, 6-, and 10-membered carbon rings, with a potential synthesis route using naphthalene as a molecular precursor. A machine-learned interatomic potential (MLIP) was developed to explore this nanomaterial's mechanical and thermal behavior at larger scales than those accessible through the first-principles calculations. The MLIP was trained on data derived from the DFT/PBE (density functional theory/Perdew–Burke–Ernzerhof) level using ab initio molecular dynamics (AIMD). Classical molecular dynamics (CMD) simulations, employing the trained MLIP, revealed that Young's modulus of DHQ-based nanotubes ranges from 127 to 243 N/m, depending on chirality and diameter, with fracture occurring at strains between 13.6 and 17.4% of the initial length. Regarding thermal response, a critical temperature of 2200 K was identified, marking the onset of a transition to an amorphous phase at higher temperatures.



Mechanical and thermal properties of DHQ monolayers and nanotubes.

1. INTRODUCTION

In recent years, nanomaterials have transformed the field of advanced technologies due to their unique properties and high surface-to-volume ratio,¹ making them promising for diverse applications such as electronics,² energy storage,³ sensors,^{4,5} and biomaterials.⁶ Atomic-level manipulation and control enable the development of devices with specific functionalities, paving new paths for miniaturization and energy efficiency.⁷ In this class of materials, dimensionality plays a crucial role in determining applications and properties.⁸ In contrast, three-dimensional (3D) materials exhibit more volumetric characteristics,⁹ and two-dimensional (2D) and one-dimensional (1D) materials, such as atomic sheets and nanotubes, offer greater control over electronic confinement and charge carrier mobility.¹⁰ Carbon, in particular, stands out due to the versatility of its covalent bonding and its capacity to form well-known structures,¹¹ including fullerenes,¹² nanotubes,¹³ graphite,¹⁴ and, notably, graphene¹⁵ — a single atomic layer of carbon atoms arranged in a hexagonal lattice with exceptional electrical,¹⁶ thermal,¹⁷ and mechanical properties.¹⁸

Since the advent of graphene, especially following its successful synthesis in 2004,¹⁵ there has been a significant surge of interest in 2D carbon-based materials.¹⁹ This development has encouraged extensive research into structures with distinct or analogous properties to those of graphene. Computational simulation, on the other hand, has proven

essential in understanding the properties and application potential of new 2D materials.^{20–23} Notably, in recent years, at least four 2D systems have been successfully synthesized: the biphenylene network (BPN),²⁴ fullerene network (2D-C₆₀),²⁵ holey graphyne (HGY),²⁶ and γ -Graphyne (γ -GY),²⁷ all of which were initially studied theoretically before synthesis.^{28–32} In this context, machine learning (ML) has also emerged as a powerful tool for modeling and predicting the behavior of these nanoscale systems.³³

Among the wide range of materials proposed in recent years, two independent studies by Wang et al.³⁴ and Álvares Paz et al.³⁵ introduced a novel monolayer consisting of laterally bonded dehydrogenated naphthalene molecules. Wang and colleagues named this system DHQ-Graphene (DHQ) due to its composition of decagonal (D) pores and hexagonal (H) and quadrilateral (Q) carbon rings.³⁴ In their study, Álvares Paz et al. also investigated two potential phases from naphthalene-based molecules 2D systems. One is a configuration combined vertically aligned and 30°-tilted molecules,

Received: November 25, 2024

Revised: January 17, 2025

Accepted: January 17, 2025

forming monolayers with 4-, 6-, and 9-membered carbon rings, termed naphthalenes- β . The other configuration considered horizontally aligned naphthalene molecules, identical to Wang's proposed configuration, resulting in a structure with 4-, 6-, and 10-membered rings, named naphthalenes- α .³⁵ Both studies employed Density Functional Theory (DFT) to analyze the physical-chemical properties of these systems.

Alvares Paz et al. further explored quasi-1D configurations (nanoribbons of varying widths), focusing on the structural and electronic properties of these materials. They demonstrated that the DHQ monolayer is metallic, akin to graphene, with zigzag-edged nanoribbons retaining metallic behavior, while narrower armchair-edged configurations exhibited semiconductor characteristics. They also provided detailed insights into the energetic stability of DHQ.³⁵ Meanwhile, Wang's study confirmed DHQ's stability, showcasing phonon dispersion without imaginary frequencies, ab initio molecular dynamics simulations for thermal stability, and elastic constants satisfying the Born-Huang mechanical stability criterion, with an in-plane stiffness of around 260 N/m. The authors also explored oxygen adsorption properties, obtaining adsorption energies up to -0.3 eV, and concluded by proposing a semiconductor variant of DHQ based on vertically stacked DHQ layers with interplanar distortions.³⁴ Together, these works introduce a promising microporous system to the literature, featuring metallic properties and various topological adjustments that render it semiconducting.

Since the introduction of DHQ, further studies have broadened the understanding of this monolayer. Lima and collaborators characterized a similar topology based on boron nitride, assessing its structural, electronic, and optical properties.³⁶ Dos Santos et al. examined spin-polarized electronic properties of DHQ-based nanostructures, showing via DFT simulations that DHQ monolayers and derived nanotubes can acquire spin-polarized semiconductor configurations, transitioning from a nonpolarized metallic state.³⁷ Additionally, nanotubes may exhibit semiconductor-to-metal transitions under transverse electric fields, demonstrating the potential for nanoelectronic applications due to their tunable responses to external stimuli.³⁸ Despite detailed studies on the 2D and quasi-1D topologies of DHQ, primarily regarding their electronic properties, there is no reported research on the mechanical properties of this material, particularly in nanotube topologies, nor large-scale studies addressing fracture patterns. Likewise, the thermal response of DHQ remains unexplored in the literature.

In this work, we conducted a series of ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations based on first-principles calculations via DFT to construct a data set of atomic arrangements and energies present in DHQ monolayers under varying degrees of deformation and temperature. This data was employed to develop a machine learning interatomic potential (MLIP) using the Moment Tensor Potential (MTP) framework.^{33,39} The constructed force field underwent rigorous validation and was subsequently applied to investigate the mechanical properties of DHQ in larger-scale systems through classical molecular dynamics (CMD) simulations, including both 2D (monolayer) and quasi-1D (nanotube) topologies, which are beyond the feasible scales for DFT. Additionally, we examined the temperature response of the nanomaterial. Our results indicate that depending on chirality and tube diameter, Young's modulus of DHQ nanotubes varies from 127 to 243 N/m, with fracture occurring between 13.6 and 17.4% strain

relative to the initial length. Finally, we show that DHQ retains its structural integrity up to a thermal bath temperature of 2200 K, undergoing a phase transition beyond this threshold. The findings reported here contribute to a comprehensive understanding of a planar nanoporous carbon-based material and its underlying nanotubes and open new research avenues by providing a machine learning-based interatomic potential that enables new perspectives for CMD simulations, expanding the applications and insights into potential applications with DHQ.

2. METHODOLOGY

A rigorous and widely established methodological approach from the literature was employed to investigate the intrinsic properties of DHQ-based monolayer and nanotubes with varying chirality and diameters and their corresponding comparisons in the two-dimensional topology. This process encompasses the initial modeling of the systems, assessment of their structural stability, construction of a force field using machine learning based on data derived from first-principles calculations, and validation of the resulting interatomic potential. Additionally, this section provides a detailed description of the parameters and methods applied in each stage of the analysis of the mechanical and thermal properties of the nanomaterials under investigation.

2.1. System Modeling. The DHQ is a planar system, entirely composed of carbon atoms, which can be understood as the lateral union, after dehydrogenation, of naphthalene molecules.^{34,35} The unit cell of the system is orthorhombic, with the Cmmm symmetry group and Schoenflies⁴⁰ name D2H-19, containing 20 carbon atoms, with sp^2 hybridization, distributed in 4, 6, and 10-membered carbon rings. The investigated DHQ topologies and their unit cell are presented in Figure 1. In panel 1(a), the DHQ monolayer schematic representation is shown. In the horizontal direction, x ,

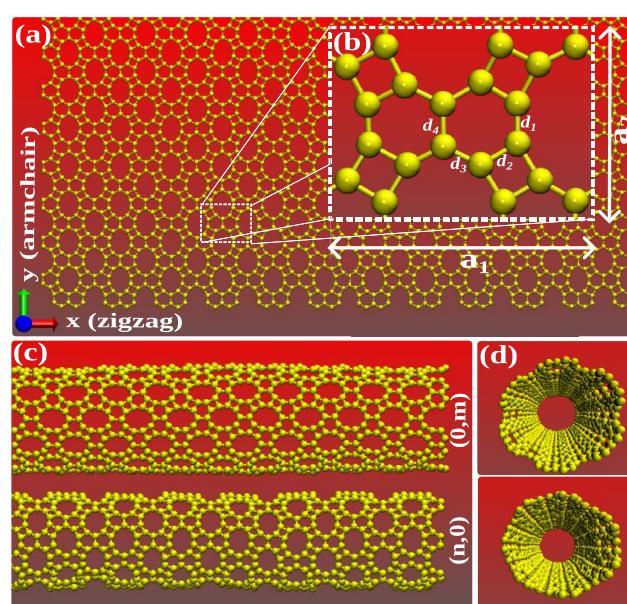


Figure 1. Schematic representation of the DHQ monolayer (a), highlighting the zigzag and armchair directions, and the unit cell (b) of the system with lattice vectors a_1 and a_2 , showing the atomic bond lengths d_1 , d_2 , d_3 , and d_4 . Examples of DHQ nanotubes with armchair and zigzag chirality are shown in lateral (c) and front (d) views.

indicated by the red axis, is the zigzag termination of the naphthalene molecule, which coincides with that of graphene.⁴¹ The same applies to the vertical direction of the material plane, highlighted by the green arrow of the Cartesian axis, which will be referred to as an armchair here. In Figure 1b, the DHQ unit cell is shown, with the in-plane lattice vectors denoted by \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 . Essentially, there are four different atomic types in the nanomaterial, which results in four different bond lengths in the system, considering the zero temperature in geometry optimization. From this, we have that d_1 represents the bond lengths connecting the 4-membered rings, d_2 those shared by 4- and 6-carbon atom rings, d_3 the bond length between 6- and 10-membered rings, and finally, d_4 , representing the bond lengths shared between two adjacent benzene rings.

To model the DHQ nanotubes, we initially define a chiral vector $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, where \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 are orthogonal lattice vectors of the system, and n and m are integers. This vector corresponds to the rolling direction of the monolayer, also determining the nanotube circumference length (diameter), which, in addition to being a function of n and m , is given by the expression $d_{(n,m)} = |\mathbf{C}_h|/\pi$. It is also necessary to define a translational vector $\mathbf{T} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2$ (where p and q are integers), which corresponds to the shortest vector orthogonal to \mathbf{C}_h , generating the replications in the system, thus defining the longitudinal length of the generated nanotube. Note that a necessary condition to obtain p and q is $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$, i.e., $(n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) \cdot (p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2) = 0$. Since $\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2$, the relationship between n , m , p , and q in the construction of nanotubes is given by $npl\mathbf{a}_1^2 + mql\mathbf{a}_2^2 = 0$.⁴² The solutions to this model only make sense if n and m are not simultaneously zero. If $n = 0$, then $\mathbf{C}_h = m \cdot \mathbf{a}_2$, which corresponds to a nanotube with $d_{(0,m)} = m^2l\mathbf{a}_2^2/\pi$, with an armchair edge. When $n = 0$, it follows that $q = 0$, so p can take any integer value. With \mathbf{T} defined as the shortest possible vector, so $p = 1$, which gives $\mathbf{T} = \mathbf{a}_1$. Similarly, for $m = 0$, them a nanotube with a zigzag edge, with $d_{(n,0)} = n^2l\mathbf{a}_2^2/\pi$ and $\mathbf{T} = \mathbf{a}_2$.^{43,44} Chiral nanotubes can be obtained, even with reasonable approximations, for the ratio $p/q \approx -(m/n)(l\mathbf{a}_2^2/l\mathbf{a}_1^2)$, which is only possible for considerably high integers p , q , m , n , resulting in nanotubes with considerably large diameters.⁴⁵ Even with techniques that allow calculating systems with thousands of atoms, such as classical molecular dynamics, nanotubes with huge diameters are essentially similar in their physical properties to their two-dimensional topology. Therefore, here we consider only nanotubes with armchair and zigzag chiralities. In our approach, we consider values of n (m) from 2 to 10, along with an extrapolated case of 20, corresponding to a diameter variation from approximately 4 to 60 Å, with the number of atoms ranging from 480 to 6400. Figure 1c,d presents the lateral and front views of nanotubes with zigzag ($0, m$) and armchair ($n, 0$) chiralities.

2.2. Classical Reactive Molecular Dynamics Simulations. Given the quasi-1D nature of the DHQ-based systems investigated here, with supercells reaching up to 6400 atoms, *ab initio* simulations become impractical. On the other hand, molecular dynamics (MD) simulations present a viable computational approach to investigate atomic dynamics on time and spatial scales that are not easily accessible via first-principles methods despite their relatively lower accuracy. In MD, atoms and molecules are treated as classical particles, governed by Newton's equations of motion, where for each particle i , these equations are expressed as

$$m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (1)$$

where m_i represents the particle's mass, \mathbf{r}_i is its position, and E is the system's total potential energy. The potential energy E is modeled by interatomic potentials that describe interactions, including bonded terms (e.g., bond stretching, angle bending, etc.) and nonbonded terms (e.g., van der Waals and Coulombic interactions). The choice of force field plays a crucial role in MD simulations, as it dictates the accuracy of the results in replicating the physical properties of materials.

Numerically, we employed the software Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)^{46,47} to perform fully atomistic MD simulations. The equations of motion were numerically integrated using the velocity-Verlet algorithm^{48–50} with a time step of 1×10^{-4} ps. Before any specific simulation process, all DHQ-based nanostructures were optimized at 0 K to reach a minimum energy configuration with zero pressure along the periodic directions. The systems were then equilibrated in an isothermal–isobaric ensemble (NPT) with constant particle number, pressure, and temperature, where the temperature was maintained at 300 K for 100 ps, and the pressure was kept at zero using a Nosé–Hoover thermostat and barostat.⁵¹ A second preparation stage was applied, again at 300 K, but with the canonical (NVT) ensemble, fixing the volume rather than the pressure, as was done initially.

For the mechanical analysis, uniaxial tensile deformation was applied along the nanotube's longitudinal axis (and both principal axes of the plane in the case of two-dimensional systems), with an engineering strain rate of 1.0×10^{-6} fs⁻¹. During the uniaxial deformation process, the direction perpendicular (just in 2D topology) to the strain was integrated with the NPT ensemble to measure the Poisson effect.⁵²

Thermally, the DHQ monolayer was systematically evaluated at incremented temperatures from 100 K to higher values, using an NVT ensemble, over 200 ps (for each temperature). The system's average total energy was evaluated in the last 100 ps of the simulation until a nonlinear variation in the energy response with temperature increase was observed, allowing the calculation of the specific heat of DHQ and the critical phase transition temperature of the nanomaterial.

For the DHQ-based system modeled in this study, reactive force fields such as (AI)REBO,^{53,54} Tersoff,⁵⁵ and ReaxFF^{56–59} were applied. However, in all cases, the system yielded insufficient results in terms of structural characteristics and mechanical properties when compared with first-principles calculations, indicating that these interatomic potentials were not scalable for DHQ. Consequently, we trained a machine learning-based interatomic potential specific to DHQ, derived from first-principles calculations, which will be described in detail in the next section.

2.3. Machine Learning Force Field. To investigate the intrinsic physical properties of DHQ monolayers and nanotubes using classical MD, a machine learning-based approach was employed to derive a parametric force field specifically for DHQ, as existing empirical potentials were found to be nonscalable for this nanomaterial. The training was conducted using a database constructed from *ab initio* calculations. All details of the process are thoroughly discussed in this section.

2.3.1. Database Construction via DFT Calculations. For the simulation of DHQ-based systems on scales larger than feasible with the DFT formalism, we built a data set through AIMD simulations. The calculations were performed using the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP),⁶⁰ employing the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)⁶¹ functional for exchange-correlation and the Projected Augmented Wave (PAW) method for electron–ion interactions.⁶² A Monkhorst–Pack⁶³ $2 \times 2 \times 1$ grid was applied, with a cutoff energy of 500 eV, a convergence criterion of 10^{-5} , and force components configured at 0.01 eV Å⁻¹. For the DHQ structure, AIMD simulations were conducted on $2 \times 2 \times 1$ supercells (80 atoms). The integration of Newton's equations of motion used the Velocity-Verlet algorithm.⁵⁰ Given the highly correlated data, temperature and structural deformation were varied using a time step of 1.0 fs with 500 simulation steps for each case. All simulations employed an NPT ensemble to ensure zero pressure in the undeformed directions, allowing system volume adjustments at different temperatures. Length constraints were applied only along the deformation directions. Temperature and pressure control were achieved using the Langevin thermostat and barostat.⁶⁴ For structural deformation, strains varied from -15% (compression) to 15% (tension) in 5% increments, independently for the *x* and *y* directions, totaling 13 distinct simulation sets. AIMD simulations were conducted at varying temperatures from 300 to 1000 K. Additionally, a van der Waals interaction correction was included in all simulations. This process has been previously validated in the literature.⁶⁵

Following this stage, the minimum interatomic distances were calculated throughout the dynamics using the MLIP method, and this value was changed in the MTP file. Various orders of Chebyshev polynomials⁶⁶ were tested to determine the optimal response for the required task, and similarly, the MTP levels were chosen based on this.

The polynomial degrees were restricted according to the MTP level to minimize computational costs while maintaining model accuracy. For higher MTP levels, lower polynomial degrees were employed to assess the effectiveness of each trained force field, ensuring that the degrees did not fall below 6.

Once the AIMD training data set was generated using VASP, it was divided into 20% for validation and 80% for training. A 10% sample was initially used for training from the training data set, followed by retraining with the remaining data. The most suitable and nonredundant data points were selected based on the initial force field generated using the MLIP method. Potential parameters, such as lev_{\max} and the number of basis functions N_Q , were fine-tuned to achieve maximum precision while ensuring computational efficiency. This process resulted in selecting a potential that minimized the mean difference frequency when comparing the calculated and reference phonon spectra. This study selected the MTP with lev_{\max} set to 26 and Chebyshev polynomials of degree 8. Additional intrinsic details regarding the machine learning training process are provided in the subsequent section.

2.3.2. Force Field Training. An interatomic potential based on machine learning was developed using MTP.^{33,67} In this method, the potential energy of the system $E_{\text{mtp}}(\text{cfg})$ for a specific atomic configuration cfg is obtained by summing the contributions of the local environments of individual atoms, as given by the expression:

$$E_{\text{mtp}}(\text{cfg}) = \sum_{i=1}^{N_k} V(\mathbf{n}_i) \quad (2)$$

where cfg represents a specific set containing each atom's positions, atom types, and local environment in the system. The function $V(\mathbf{n}_i)$ represents the energy associated with the environment of atom *i* and can be linearly expanded in terms of basis functions B_ω as follows:

$$V(\mathbf{n}_i) = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{n}_i) \quad (3)$$

where ξ_{α} are adjustable parameters determined during the training process.

The MTP formulation utilizes moment tensors M_{μ} , ζ to capture atomic neighborhoods' angular and radial characteristics. The radial part is described by a basis function $Q^{(\beta)}(|\mathbf{r}_{ij}|)$, defined as

$$Q^{(\beta)}(|\mathbf{r}_{ij}|) = \begin{cases} \phi^{(\beta)}(|\mathbf{r}_{ij}|)(R_{\text{cut}} - |\mathbf{r}_{ij}|)^2 & \text{if } |\mathbf{r}_{ij}| < R_{\text{cut}} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4)$$

where R_{cut} is the cutoff radius, ensuring a smooth decay of the function as the neighborhood limit is reached. The angular part is modeled by tensors of degree ζ using repeated outer products of position vectors \mathbf{r}_{ij} between atoms.

The training process, known as passive learning, involves fitting the parameters $\theta = \{\xi_{\alpha}, c_{\mu}^{(\beta)}\}$ to the training data by minimizing the following objective function:

$$\sum_{k=1}^K \left[w_e (E_{\text{mtp}}(\text{cfg}_k; \theta) - E_{\text{qm}}(\text{cfg}_k))^2 + w_f \sum_{i=1}^{N_k} \|\mathbf{f}_{\text{mtp},i} - \mathbf{f}_{\text{qm},i}\|^2 + w_s \|\sigma_{\text{mtp}} - \sigma_{\text{qm}}\|^2 \right] \rightarrow \min_{\theta} \quad (5)$$

where w_e , w_f , and w_s are weights that regulate the importance of energies, forces, and stress tensors, respectively.

This process involved the following steps: (1) initial generation of configurations for training, (2) partitioning of data into training and validation sets, (3) initial training of the force field with 10% of the training configurations using MLIP, (4) selection of nonredundant training configurations, (5) retraining of the force field by adding selected configurations, and (6) validation of the field by calculating the mean squared error in the predictions relative to the validation data.

2.3.3. Force Field Validation. The first evaluation of the trained force field was based on calculating the mean squared errors against the training and validation data sets, which served as the initial step to assess the field's capability in describing the material's intrinsic properties. Fields with errors exceeding the expected range were discarded.

Subsequently, to verify the accuracy of the trained force field, we calculated the phonon dispersion of DHQ using the PHONOPY software,⁶⁸ applying the DFT formalism. This dispersion calculation was also performed for DHQ using the trained force field for comparison. Since DHQ does not exhibit imaginary vibrational modes, any force fields that produced such modes were discarded. Only fields that reported exclusively real vibrational modes and closely matched the DFT results were retained.

3. RESULTS

This section presents a detailed analysis of the results obtained from the construction of the force field, its validation, and its application in calculating the mechanical and thermal properties of DHQ.

3.1. Force Field Validation and DHQ Structural Properties.

To assess the accuracy of the MLIP for DHQ, we compared the phonon dispersion obtained from first-principles calculations and that derived from the force field finalized through training on AIMD data. Figure 2 displays the

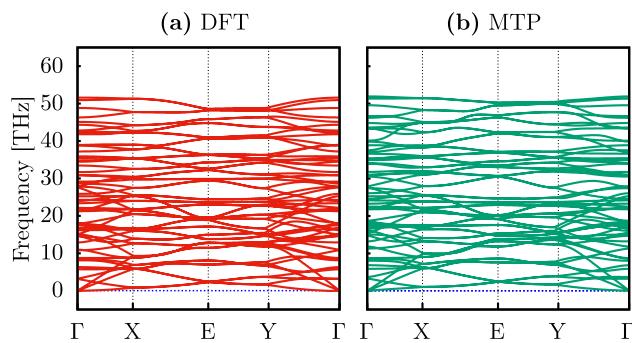


Figure 2. Phonon dispersion for the DHQ monolayer obtained from DFT calculations (a) and using the MTP-trained interatomic potential (b).

results from both methodologies: in Figure 2a, the dispersion obtained using DFT is shown, while Figure 2b presents the same calculation based on the MTP-trained model. Notably, both trends are very similar, especially within the acoustic vibrational modes. A slight difference is observed in the higher-frequency optical modes, where DHQ exhibits maximum optical vibrational modes at 51.6 THz and 51.9 THz for DFT and MTP, respectively. The results align well with those reported by Wang and co-workers in their initial DHQ study, which indicated a maximum frequency of 52.8 THz for the optical modes. Notably, the absence of imaginary frequencies in the dispersion confirms the system's dynamic stability and highlights the accuracy of the ML-derived force field.

While this validation underscores the reliability of the MLIP for dynamic properties, it is also worth considering its potential for exploring structural aspects, such as ring formation energies. Training the ML model specifically for the formation of each ring size would require a significant number of additional DFT calculations to enrich the training data set. However, ML models have been shown to provide a good

compromise in predicting ring formation energies, as evidenced by studies comparing classical reactive and ML-based potentials. These findings further demonstrate the versatility of the developed MLIP in describing complex carbon-based structures efficiently.^{69,70}

Once the system was confirmed to be stable, we analyzed its structural relations, disregarding temperature effects at this stage. For comparison purposes, we performed the optimization of the unit cell (see Figure 1b). From DFT calculations, we obtained the lattice vectors $|\mathbf{a}_1| = 8.98 \text{ \AA}$ and $|\mathbf{a}_2| = 6.69 \text{ \AA}$, values consistent with those reported in the literature.³⁴ Regarding the bond lengths, we obtained $d_1 = 1.38 \text{ \AA}$, $d_2 = 1.46 \text{ \AA}$, $d_3 = 1.40 \text{ \AA}$, and $d_4 = 1.51 \text{ \AA}$. These bond lengths also match those reported in the literature.³⁴ For the classical optimization performed using the MLIP, we obtained $|\mathbf{a}_1| = 8.98 \text{ \AA}$ and $|\mathbf{a}_2| = 6.67 \text{ \AA}$, with d_1 , d_2 , d_3 , and d_4 equal to 1.37, 1.46, 1.40, and 1.50 \AA , respectively. For comparison, optimization performed using the ReaxFF potential⁵⁶ yielded $|\mathbf{a}_1| = 10.38 \text{ \AA}$ and $|\mathbf{a}_2| = 6.93 \text{ \AA}$, with bond lengths $d_1 = 1.38 \text{ \AA}$, $d_2 = 1.52 \text{ \AA}$, $d_3 = 1.42 \text{ \AA}$, and $d_4 = 1.45 \text{ \AA}$, in addition to another bond in the 4-member ring, which appeared as a square with DFT and MLIP, but as a rectangle with ReaxFF ($1.52 \times 1.48 \text{ \AA}^2$), yielding a deviation of approximately 16% in the lattice vectors and nearly 5% in the bond lengths.

We varied the diameter for the nanotubes by replicating the unit cell along the direction of interest. The number of replications varied between 2 and 10 along both directions, with an extrapolated case involving 20 replications to study a nanotube with a considerably large diameter. Since the larger the nanotube diameter, the smaller the curvature effect, the system behaves similarly to the 2D system. Thus, we aimed to determine the limit at which curvature can no longer influence mechanical properties. For armchair $(n, 0)$ nanotubes, the diameters range from 4.25 to 21.24 \AA for n values between 2 and 10, while for $n = 20$, the nanotube diameter is $d_{(20,0)} = 42.47 \text{ \AA}$. For all armchair cases, $p = 12$ replications of the translational vector were used to ensure that all nanotubes have at least 100 \AA length. After optimization, we observed that curvature causes an elongation of the nanotube length in armchair configurations, where for $n = 2$, the length is 110 \AA , and for $n = 3$, it is 109 \AA . It decreases very slowly for $n \geq 4$, with lengths of 108.4 and 107.8 \AA for n values of 4 and 20, respectively. The number of atoms in the system can be expressed as $N_{(n,0)} = 240 \cdot n$, varying from 480 to 4800 atoms. For zigzag $(0, m)$ chirality, the diameters vary from 5.7 to 28.6 \AA for m values from 2 to 10, and for $m = 20$, nanotube has $d_{(0,20)} = 57.2 \text{ \AA}$. Unlike the armchair case, the zigzag chirality

Table 1. Geometric Characteristics of DHQ Nanotubes after Optimization at 0 K Temperature

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

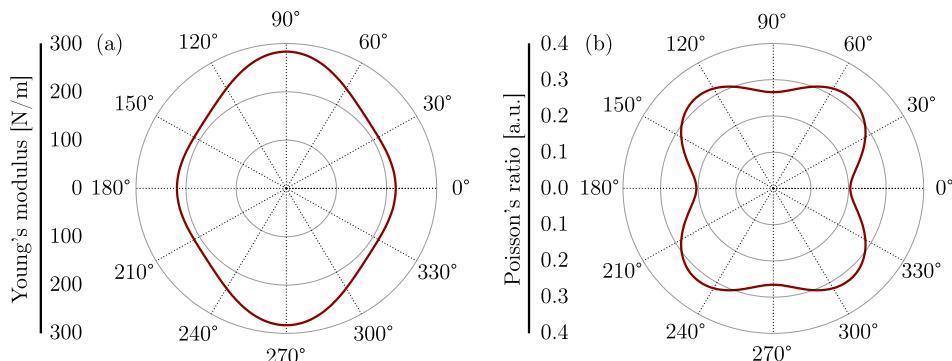


Figure 3. Young's modulus (a) and Poisson's ratio (b) for DHQ monolayers as a function of the in-plane deformation angle relative to the horizontal axis.

does not exhibit significant changes in length due to curvature, remaining around 106.6 Å in all cases. For the translational vector, $q = 16$ replications were used, with the number of atoms varying according to the expression $N_{(0,m)} = 320 \cdot m$, ranging from 640 to 6400 atoms. All the structural details of the nanotubes are summarized in Table 1.

3.2. Mechanical Properties. Before evaluating the mechanical properties of large-scale DHQ systems, including monolayers and nanotubes, we calculated the elastic constants of DHQ monolayers using DFT, based on the energy-deformation approach,⁷¹ to compare our results with those from CMD.

3.2.1. DFT Calculations. For crystalline solids with orthorhombic symmetry, the total deformation energy is expressed as⁷²

$$E(\boldsymbol{\eta}) = E_0 + \frac{1}{2} V_0 \sum_{\alpha, \beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \eta_\alpha \eta_\beta \quad (6)$$

where E_0 is the energy of the equilibrium structure, V_0 is the unit cell volume, $C_{\alpha\beta}$ are the independent elastic constants, and η_α represents the components of the Lagrange strain tensor $\{\boldsymbol{\eta}\}$ in the Voigt notation.⁷³

In the case of two-dimensional systems with rectangular symmetry, the total deformation energy is rewritten as⁷⁴

$$E(\boldsymbol{\eta}) = E_0 + \frac{1}{2} A_0 (C_{11} \eta_1^2 + C_{22} \eta_2^2 + 2C_{12} \eta_1 \eta_2 + 4C_{66} \eta_6^2) \quad (7)$$

where A_0 is the area of the unit cell, and the coefficients C_{11} , C_{22} , C_{12} , and C_{66} represent the independent elastic constants for the monolayer.

The components η_α refer to specific deformations, where η_1 represents the deformation along the x direction (uniaxial horizontal elongation or compression), η_2 represents the deformation along the y direction (uniaxial vertical elongation or compression), and η_6 describes the shear deformation in the xy plane.

In this approach, the elastic constants are directly determined from the second derivative of the total energy concerning the deformation:^{75,76}

$$C_{\alpha\beta} = \left. \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_\alpha \partial \eta_\beta} \right|_{\eta=0} \quad (8)$$

Different types of deformation were applied to calculate the elastic constants. For uniaxial deformation, with $\eta_1 = \eta$ and $\eta_2 = 0$ along the x direction, using the expression:

$$\frac{E(\eta) - E_0}{A_0} = \frac{C_{11}}{2} \eta^2 \quad (9)$$

and for the y direction, with $\eta_1 = 0$ and $\eta_2 = \eta$

$$\frac{E(\eta) - E_0}{A_0} = \frac{C_{22}}{2} \eta^2 \quad (10)$$

For biaxial deformation, with $\eta_1 = \eta_2 = \eta$, the equation becomes

$$\frac{E(\eta) - E_0}{A_0} = (C_{11} + C_{22} + 2C_{12}) \eta^2 \quad (11)$$

Finally, for shear deformation, with $\eta_6 = 2\eta$, we obtain

$$\frac{E(\eta) - E_0}{A_0} = 2C_{66} \eta^2 \quad (12)$$

The calculations were performed by varying η in uniform intervals of $\Delta\eta = 0.005$ within a deformation range from $\eta = -0.03$ to 0.03. The total energy was calculated for each value of η , and the results were fitted to a quadratic polynomial in η . This approach allowed for precisely determining the coefficients $C_{\alpha\beta}$.

The obtained values for the elastic constants of the DHQ monolayer are $C_{11} = 230.7$ N/m, $C_{22} = 299.4$ N/m, $C_{12} = 61.3$ N/m, and $C_{66} = 82.7$ N/m. These values reflect the anisotropy of the DHQ monolayer and are consistent with the expected properties of two-dimensional materials with rectangular symmetry. Furthermore, the values of the elastic constants obtained here also satisfy the Born–Huang criterion, further indicating the stability of DHQ, as previously demonstrated by Wang et al.³⁴

With these constants established, we can easily calculate Young's modulus ($Y(\theta)$) and Poisson's ratio ($\nu(\theta)$) using the following relations:^{77,78}

$$Y(\theta) = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11} \sin^4 \theta + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12} \right) \cos^2 \theta \sin^2 \theta + C_{22} \cos^4 \theta} \quad (13)$$

and

$$\nu(\theta) = \frac{C_{12}(\cos^4 \theta + \sin^4 \theta) - \left(C_{11} + C_{22} - \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}}\right) \cos^2 \theta \sin^2 \theta}{C_{11} \sin^4 \theta + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12}\right) \cos^2 \theta \sin^2 \theta + C_{22} \cos^4 \theta} \quad (14)$$

where θ denotes the in-plane direction relative to the x axis.

In Figure 3, Young's modulus (a) and Poisson's ratio (b) are shown as functions of the deformation angle θ in the plane, relative to the horizontal direction of DHQ (see Figure 1). The results demonstrate variations in both properties, confirming the mechanical anisotropy of the nanomaterial. Young's modulus exhibits values of 212.1 to 283.2 N/m. The average value across all angles is $\langle Y \rangle = 233.8$ N/m, with a standard deviation of $\sigma_Y = 24.4$ N/m, indicating moderate anisotropy. The minimum values of Y occur at $\theta = 30^\circ$, while the maximum values are found at $\theta = 90^\circ$ (the y -direction). These extrema repeat periodically over the angular interval, with characteristic variations every 90° , consistent with the tetragonal symmetry associated with the C_{4v} point group observed in the atomic arrangement of DHQ. Another direction of interest is the horizontal direction, $\theta = 0^\circ$, where $Y = 218.1$ N/m.

The geometry of the DHQ structure strongly influences its hardness. As shown in Figure 1, despite being constructed from naphthalene molecules, the DHQ monolayer adopts a topology analogous to BPN nanosheets along two oblique directions relative to the horizontal axis. The square rings contribute significantly to the system's rigidity in this configuration. In one case, their bonds are oriented at 30 and 60° concerning the x -axis, including their respective rotations. When the applied deformation aligns at 30° , the minimum Young's modulus is observed, as this direction is directly perpendicular to the topology of the BPN-like molecular structure, where the square ring bonds are parallel. This topology explains the lower hardness in this direction, as no significant shearing occurs in these rings, resulting in an expansion of the bonds connecting the topological regions related to the BPN-like structure.

Furthermore, deformation applied at 60° also involves square ring bonds parallel to the deformation direction but with a longitudinal alignment to the BPN molecule arrangement. This configuration is notably stiffer than the deformation applied perpendicularly to these regions of DHQ. The Young's modulus of BPN along the analogous 60° orientation is 259.7 N/m,⁷⁹ compared to 238.7 N/m for DHQ. This reduction is attributed to the higher porosity of the DHQ structure.

As expected, ν exhibits anisotropic behavior, ranging from 0.21 to 0.32. The calculated average is $\langle \nu \rangle = 0.28$, with a standard deviation of $\sigma_\nu = 0.038$, indicating moderate variation across angles. The minimum value of ν occurs at $\theta = 0^\circ$ (the x -direction), corresponding to directions of higher elastic stiffness. In contrast, the maximum value is approximately $\theta = 50^\circ$, coinciding with directions of lower stiffness, where Young's modulus is reduced. Similar to Young's modulus, the variations in ν also exhibit a periodicity of 90° , corroborating the structural symmetry of DHQ. The Poisson's ratio in the y -direction (vertical) is 0.27.

3.2.2. MLIP-CMD Simulations. CMD simulations were performed to investigate the stress-strain behavior of the DHQ monolayer using the MLIP force field discussed and validated in the previous section. Furthermore, the complete

protocol and parameters used in these simulations are described in Section 2. The atomic-level stress components were calculated based on the virial theorem and normalized by the in-plane area A_0 :

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{A_0} \left[\sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i,j} f_{ij\alpha} r_{ij\beta} \right] \quad (15)$$

where m_i is the mass of atom i , $v_{i\alpha}$ and $v_{i\beta}$ are velocity components, $f_{ij\alpha}$ is the interatomic force between atoms i and j , and $r_{ij\beta}$ is the displacement between atoms i and j . The first term represents the kinetic contribution, while the second represents interatomic interactions.

Uniaxial deformations were applied separately along the simulation box's x and y directions to analyze the mechanical properties. The strain in each direction was defined as $\eta_\alpha = \Delta L_\alpha / L_{\alpha 0}$, where $L_{\alpha 0}$ is the initial length of the simulation box in the α -direction ($\alpha = x, y$), and $\Delta L_\alpha = L_\alpha - L_{\alpha 0}$ is the corresponding change in length, with L_α being the deformed system length in the α -direction. The stress-strain relationship in the linear regime follows Hooke's law $\sigma_\alpha = Y_\alpha \eta_\alpha$ where Y_α is the Young's modulus in the α -direction.

Figure 4 illustrates the mechanical response of a $12 \times 16 \times 1$ DHQ supercell containing 3840 atoms. The stress-strain

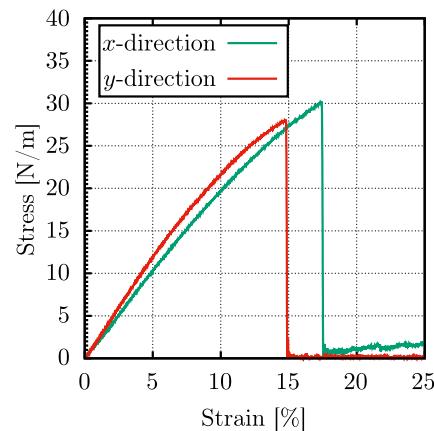


Figure 4. Stress-strain curve of the DHQ monolayer, with uniaxial deformation applied separately along the x -direction (green) and the y -direction (red).

response under uniaxial deformation applied separately along both directions exhibits the typical behavior of crystalline solids characterized by brittle fracture. This behavior aligns with the lower ν values observed in these directions, leading to an abrupt system failure. From the stress-strain curves, we obtained Young's modulus of 202.2 N/m in the x -direction and 243.2 N/m in the y -direction. These values are consistent with DFT predictions of 218.1 and 283.2 N/m in the x - and y -directions, respectively.

It is worth noting that the elastic modulus values employed in MD simulations using MLIP account for temperature effects, which are known to weaken materials. Since these simulations were performed at room temperature, the observed differences in the mechanical characteristics of DHQ between energy-deformation and stress-strain models with temperature effects are relatively small. Additionally, CMD calculations reveal critical strain values of 17.4 and 14.8% for the x and y

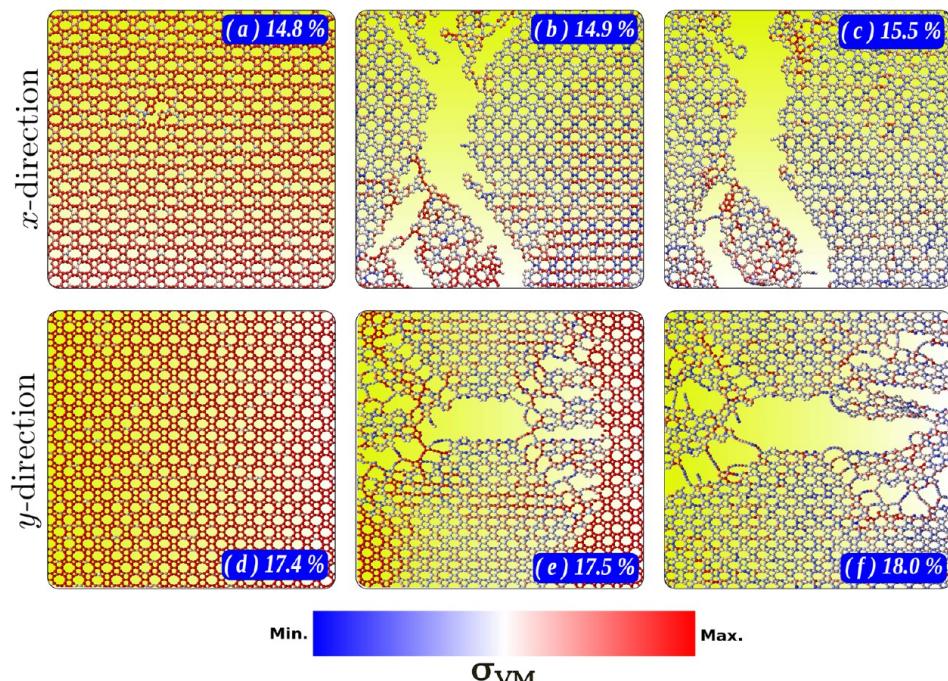


Figure 5. Snapshots of the DHQ monolayer deformation at 17.4% (a), 17.5% (b), and 18.0% (c) along the *x*-direction, and 14.8% (d), 14.9% (e), and 15.5% (f) along the *y*-direction. The color map represents the normalized von Mises stress distribution.

directions, respectively, with corresponding critical stresses of 30.2 and 28.1 N/m.

The system's anisotropy has been previously discussed in the context of DFT under inclined deformations at 30 and 60° with respect to the *x*-axis. For the deformations investigated here in the *x* and *y* directions via CMD, this anisotropy can also be understood based on the initial geometry of the nanomaterial. This characteristic is more evident when analyzing snapshots of the system near its critical fracture point.

Figure 5 displays snapshots directly associated with the fracture process of DHQ monolayers. Panels 5a–c show snapshots under strain in the *x* direction at 17.4, 17.5, and 18.0%, respectively. Meanwhile, panels 5d–f present snapshots under strain in the *y* direction, with the systems stretched to 14.8, 14.9, and 15.5% of their initial size, respectively. The BWR color map represents the Von Mises stress σ_{VM}^k ⁸⁰ for each atom *k*, calculated using the expression:

$$\sigma_{\text{VM}}^k = \frac{\sqrt{2}}{2} \left\{ (\sigma_{xx}^k - \sigma_{yy}^k)^2 + (\sigma_{yy}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + (\sigma_{xx}^k - \sigma_{zz}^k)^2 + 6[(\tau_{xy}^k)^2 + (\tau_{yz}^k)^2 + (\tau_{zx}^k)^2] \right\}^{1/2} \quad (16)$$

where σ_{xx}^k , σ_{yy}^k , and σ_{zz}^k are the normal stress components, and τ_{xy}^k , τ_{yz}^k , and τ_{zx}^k are the shear stress components. The Von Mises stress allows for identifying fracture points or regions within the structure, providing insights into the material's failure mechanisms.

Broadly, as previously discussed for cases involving 30 and 60° deformation, the DHQ structure can be understood as a lattice system of naphthalene units covalently bonded by four-membered rings. This geometry introduces nanoporosity through a 10-membered ring. The nanopore has an approximate width of 3.9 Å and height of 5.2 Å, which can be modeled as an ellipse with an eccentricity of 0.62 and its

principal axis aligned along the *y* direction. Given the tetragonal symmetry and rigidity of DHQ, the nanoporosity of the 10-membered ring is directly related to the material's hardness.

Under uniaxial strain in the *x* direction, the perpendicular expansion of the 10-membered ring occurs, a process that is structurally and energetically less costly than the opposite case, where strain is applied in the *y* direction, further compressing the nanopore. These effects are evident in panels 5a,d, where the ellipses are less eccentric under *x* direction strain. At the same time, no significant compression is observed compared to the initial state under *y* direction strain. These factors lead to higher stress accumulation under *y* strain, resulting in a larger Young's modulus and relatively earlier fracture due to stress accumulation. This is further corroborated by the fact that ν is more significant in the *y* (0.27) than the *x* direction (0.21).

Furthermore, the fracture pattern in DHQ is quite specific. Under *x* direction strain, as shown in Figure 5b, a mere 0.1% additional strain is sufficient for the system to fracture almost entirely. This fracture initiates centrally at the hexagonal rings, propagating cracks diagonally and breaking primarily the more rigid four-membered rings, which accumulate higher stress (Figure 5c). In the case of *y* direction strain, the process is also brittle but exhibits greater preservation of hexagonal rings (Figure 5e). The rupture begins with dissociation in the four-membered rings due to stress accumulation, propagating nanocracks diagonally from the central fracture. The predominant fracture of four-carbon rings in the *y* direction corroborates the observation of lower critical strain (and stress accumulation) in this direction. In all cases, after the system fractures, small linear atomic chains (LACs) are formed due to the reconfiguration of atomic bonds (Figure 5c,f).

To evaluate the effect of curvature on the mechanical properties of DHQ, we investigated the rolling of the monolayer along two distinct directions. By replicating the unit cell along the *x* direction and performing self-rolling, a

zigzag edge chirality $(0, m)$ is obtained, which, when uniaxially deformed, corresponds to tension along the y direction of the monolayer. Conversely, rolling the unit cell along the y direction results in armchair chirality $(n, 0)$, equivalent to longitudinal tension along the x direction of the monolayer.

Figure 6 shows the stress-strain curves for DHQ nanotubes with varying diameters and chiralities $(n, 0)$ armchair (Figure

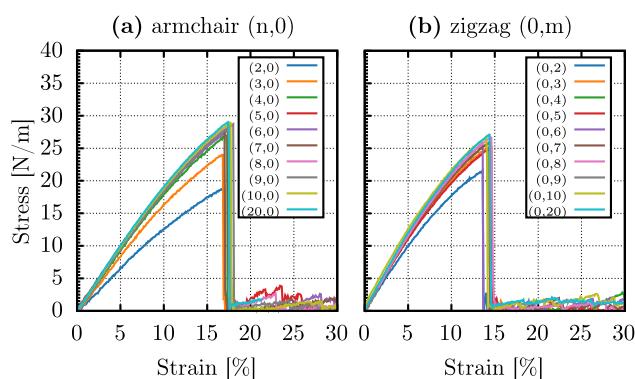


Figure 6. Stress-strain curves for DHQ nanotubes under longitudinal tension, with varying diameters, for $(n, 0)$ armchair (a) and $(0, m)$ zigzag (b) chiralities.

6a) and $(0, m)$ zigzag (Figure 6b). It is worth noting that all investigated chiralities and diameters were stable, showing no phase transitions at room temperature using simulations in NVT and NPT ensembles.

For the armchair case, the smallest diameter investigated was $d_{(2,0)} = 4.3 \text{ \AA}$. As discussed earlier, the nanotube's unit cell lengthened along the direction equivalent to the monolayer, and the system demonstrated significantly higher flexibility compared to the monolayer, with Young's modulus of approximately 127 N/m, representing a reduction of nearly 38%. However, all nanotube systems examined exhibited no significant differences in their critical strain. For the $(2, 0)$ DHQ nanotube, the critical strain was 17% (compared to 17.4% for the 2D system), occurring at approximately 19 N/m of critical stress, consistent with the same 38% reduction relative to the 2D system.

Increasing the replication to $d_{(3,0)} = 6.4 \text{ \AA}$, Young's modulus increased to 167.4 N/m, with a critical stress of 24.1 N/m, and a fracture occurring at the same critical strain of around 17%, as in the monolayer. The nanotubes revealed almost no significant changes in elastic constants for $(n, 0)$ systems with $n \geq 4$, equal in the structural optimization calculations. The Young's modulus for these nanotubes ranged between 187 and 200 N/m. In all armchair cases, slight variations in ultimate stress were observed, with values around 29 N/m, compared to 30 N/m for the monolayer.

Thus, $n = 3$ is the critical number of replications for transitioning from quasi-1D behavior to 2D-like behavior in terms of Young's modulus and critical stress, with no substantial differences in the strain percentage required for complete fracture of the nanotubes. Figure 6a also reveals minor stress fluctuations below 5 N/m after the systems' critical strain. As observed for the monolayer, DHQ nanotubes exhibit brittle fracture, with the formation of small LACs during the process before complete separation.

A similar trend is observed for the zigzag case but is less pronounced. Smaller diameters, $d_{(0,2)} = 5.7 \text{ \AA}$ and $d_{(0,3)} = 8.6$

\AA , exhibit Young's moduli of 206 and 227 N/m, respectively, representing reductions of 15 and 7% compared to the 243 N/m of the 2D system. This less pronounced reduction is associated with the smaller curvature of zigzag-edge nanotubes, which have higher diameters for $n = m$. For $m \geq 4$, the values converge to those reported for the monolayer, with Young's moduli ranging from 235 to 243 N/m and critical stress between 25.9 and 27.1 N/m. As in the armchair case, curvature does not significantly influence the critical strain. All the elastic properties of DHQ nanotubes are summarized in Table 2.

Table 2. Elastic Constants (Young's modulus (Y), Critical Strain (η_C), and Critical Stress (σ_C)) for DHQ Nanotubes with Varying Diameters and Chiralities

$(n, 0)$	Y [N/m]	η_C [%]	σ_C [N/m]	$(0, m)$	Y [N/m]	η_C [%]	σ_C [N/m]
(2,0)	126.9	17.0	18.9	(0,2)	206.0	13.6	21.6
(3,0)	167.4	16.8	24.1	(0,3)	227.5	14.2	25.1
(4,0)	186.8	17.1	27.1	(0,4)	236.3	14.4	25.9
(5,0)	195.0	17.3	27.9	(0,5)	226.8	14.6	25.0
(6,0)	191.4	17.6	28.0	(0,6)	241.6	13.5	25.8
(7,0)	192.9	16.9	28.0	(0,7)	235.0	14.3	25.8
(8,0)	200.4	17.5	28.8	(0,8)	240.8	14.6	26.8
(9,0)	192.3	18.0	28.7	(0,9)	230.1	14.9	25.9
(10,0)	196.1	17.6	28.9	(0,10)	240.7	14.0	26.7
(20,0)	200.1	17.4	29.0	(0,20)	243.0	14.4	27.1

To investigate the fracture patterns of DHQ nanotubes, we selected two representative cases. Figure 7 presents snapshots captured near and after the fracture of the armchair (panels 7a–c) and zigzag (panels 7d–f) DHQ nanotubes. For the armchair $(7,0)$ -DHQ-NT, Figure 7a presents the snapshot at 17% longitudinal, showing the system fully stressed, as indicated by the von Mises stress scale. At 17.1% strain (panel 7b), the system is fractured, leaving a small region bonded by LACs. In Figure 7c, the nanotube was 25% strained, and a LAC remains, carrying the entire system's stress before complete separation.

Similarly, for the zigzag $(0,7)$ -DHQ-NT, the system is fully stressed at 14.4% strain (panel 7d), fractured at 15.5% strain (panel 7e), and at 25% strain (panel 7f), the LAC remains attached to one fragment of the DHQ.

This behavior highlights the increased stress accumulation caused by the finite topology of the nanotubes, contrasting with the infinite topology modeled in the monolayer. Nevertheless, we demonstrate that the fracture pattern and critical strain are unaffected by curvature. However, smaller-diameter nanotubes exhibit reduced rigidity, reflected in lower Young's modulus values. In all cases, a slightly lower critical stress is also observed.

3.3. Thermal Analysis. It is widely recognized that the mechanical properties of nanostructures are temperature-dependent, with systems becoming more flexible at higher temperatures. Consequently, their Young's modulus, critical strains, and stresses generally exhibit lower values as temperature increases.^{81,82} Based on this, we conducted CMD simulations to evaluate the temperature response of DHQ using the MLIP previously obtained and discussed in earlier sections.

CMD simulations were performed at various temperature regimes, ranging from 100 to 2400 K, each lasting for 200 ps, employing the parameters described in the methodology. We

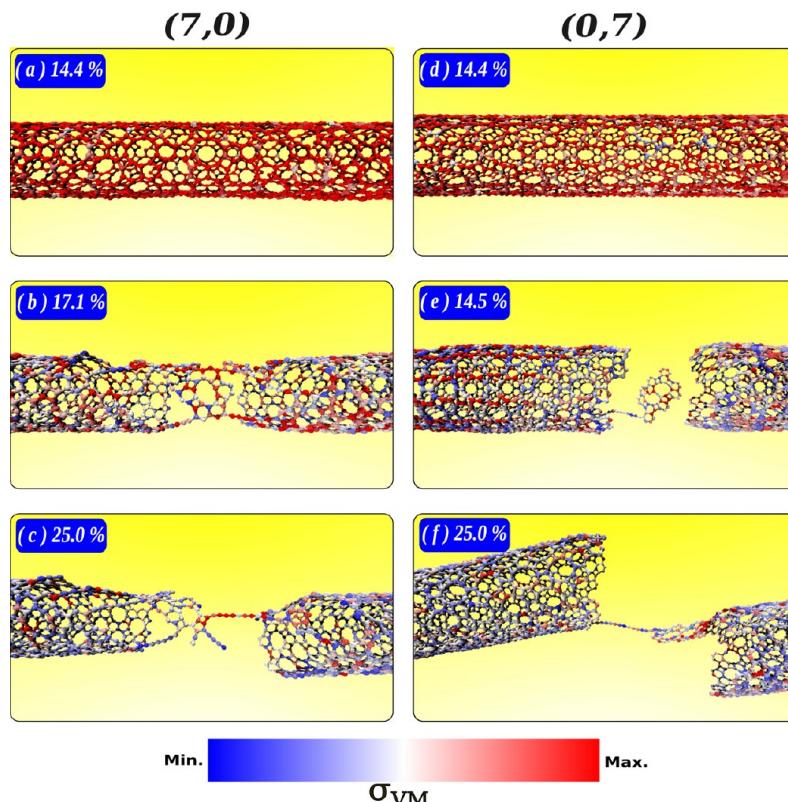


Figure 7. Snapshots of fracture patterns for representative cases: (7,0) armchair (a–c) and (0,7) zigzag (d–f) nanotubes.

evaluated the energy response of these simulations to temperature increases, observing linear regimes within the same topology. Deviations from this linear trend indicate phase transitions or atomic rearrangements in the nanomaterial. The first observed phase transition was identified as the system's critical temperature, specifically for DHQ in this context. It is also known from the literature that transitioning from a 2D topology to a quasi-1D topology does not strongly influence the temperature-induced phase change process.^{43,83}

To quantify the specific heat (*c*), the first law of thermodynamics is applied as $dE = \delta Q - p dV$, where *E*, *Q*, *p*, and *V* represent internal energy, heat, pressure, and volume, respectively. The internal energy as a function of temperature and volume is given by

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + p dV \quad (17)$$

The volume remains constant for the canonical ensemble used here, leading to the specific heat expression $C = \delta Q/dT = (\partial U/\partial T)_V$. Finally, the mass-specific heat capacity is $c = C/M$, where *M* is the mass of DHQ.

Figure 8 shows the energy variation as a function of temperature for a DHQ monolayer containing 3840 carbon atoms. The primary insight from this data is the critical temperature $T_C = 2200$ K, determined with a temperature resolution of 100 K, representing the highest temperature at which DHQ retains its topology with 4-, 6-, and 10-membered carbon rings. The insets in the figure display snapshots after 200 ps of simulation for 2200 and 2300 K. At 2200 K, the DHQ topology is preserved. In contrast, at 2300 K, numerous reconstructions of covalent bonds result in an amorphous-like system.

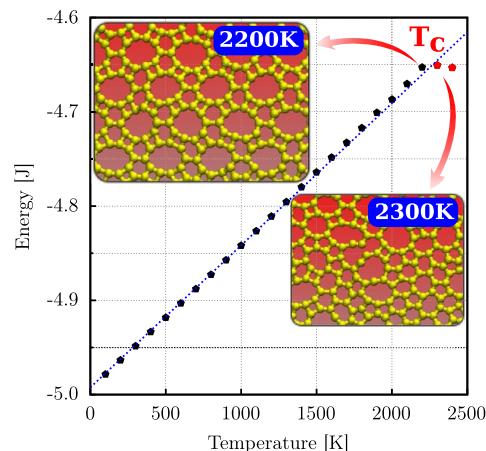


Figure 8. Energy as a function of temperature for DHQ monolayers obtained from CMD simulations using the MLIP force field. Insets show system snapshots at temperatures of 2200 and 2300 K. The dashed blue line represents the linear fit in the corresponding region.

At temperatures between 2200 and 2300 K, the system undergoes a phase transition characterized by the loss of its original periodic arrangement and the emergence of an amorphous structure. This high-temperature phase marks the formation of disordered ring networks with a wide range of ring sizes, including more extensive and irregular configurations. Occasional nonplanarity is also observed, consistent with the expected thermal destabilization of the structure under such extreme conditions. The MLIP demonstrated good agreement with DFT in capturing key features of this amorphous phase,^{84,85} including the onset of amorphization

and thermal expansion trends. However, slight deviations in energy and force predictions were noted due to the training data set's absence of explicit high-temperature configurations. These deviations could influence the fine details of the amorphization process and related thermodynamic properties. Future improvements could address this limitation by retraining the MLIP using an expanded data set incorporating high-temperature configurations derived from DFT calculations.

The critical temperature of DHQ reported here is considerably higher than in the literature for BPN, where the first phase transition occurs around 1100 K.^{45,86} The specific heat of DHQ, calculated from the linear energy-temperature response region, is $c = 2.1 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, a value comparable to graphene.⁸⁷ The connection between ring formation energetics and thermal stability advances the understanding of structural evolution under thermal conditions. Previous studies have shown that ML models can effectively predict structural transformations, including ring rearrangements, under thermal stress.^{88,89}

4. CONCLUSIONS

This study investigates the mechanical and thermal properties of DHQ monolayers and nanotubes using a machine-learned interatomic potential developed from first-principles data. The MLIP accurately replicated critical physical characteristics, including phonon dispersion and structural parameters, demonstrating its robustness and applicability for large-scale molecular simulations.

Mechanical analyses revealed that Young's modulus of DHQ nanotubes depends on their chirality and diameter, ranging from 127 to 243 N/m. The critical strain for fracture varied between 13.6 and 17.4%, with fracture patterns exhibiting directional anisotropy associated with the material's topology. Thermal analyses identified a critical temperature of 2200 K, marking the onset of structural phase transitions. This critical temperature is significantly higher than reported for similar systems, such as BPN, and the specific heat is the same as graphene.

These results underscore the potential of DHQ-based nanotubes for applications in areas such as high-temperature nanodevices, thermal management systems, and lightweight mechanical reinforcements. The robustness of the developed machine-learned interatomic potential further supports its applicability in exploring other carbon-based nanostructures and their technological uses. Young's modulus and fracture strain observed in DHQ nanotubes suggest their suitability as mechanical reinforcement materials in composite systems. Their directional anisotropy and robustness under strain make them particularly valuable for applications requiring tailored mechanical properties, such as aerospace and automotive industries, where lightweight yet strong materials are essential.

The findings reported here contribute to a comprehensive understanding of a planar nanoporous carbon-based material and its underlying nanotubes and open new research avenues by providing a machine learning-based interatomic potential that enables new perspectives for CMD simulations, expanding the applications and insights into potential applications with DHQ.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jctc.4c01578>.

MLIP trained with AIMD simulation data and the files with the geometries of the monolayer and nanotubes in different chiralities and diameters ([PDF](#))

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Marcelo L. Pereira, Jr. — Department of Electrical Engineering, College of Technology and Physics Postgraduate Program, Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil;  orcid.org/0000-0001-9058-510X; Email: marcelo.lopes@unb.br

Authors

Hugo X. Rodrigues — Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil; Computational Materials Laboratory, University of Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil;  orcid.org/0009-0006-9565-1720

Hudson R. Armando — Physics Postgraduate Program, Institute of Physics and Computational Materials Laboratory, University of Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil

Daniel A. da Silva — Department Lippstadt 2, Hamm-Lippstadt University of Applied Sciences, 59063 Hamm, Germany; Professional Postgraduate Program in Electrical Engineering, Department of Electrical Engineering, College of Technology, University of Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil

João Paulo J. da Costa — Department Lippstadt 2, Hamm-Lippstadt University of Applied Sciences, 59063 Hamm, Germany; Professional Postgraduate Program in Electrical Engineering, Department of Electrical Engineering, College of Technology, University of Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil

Luiz A. Ribeiro, Jr. — Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil; Computational Materials Laboratory and Physics Postgraduate Program, Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil;  orcid.org/0000-0001-7468-2946

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jctc.4c01578>

Funding

The Article Processing Charge for the publication of this research was funded by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel - CAPES (ROR identifier: 00x0ma614).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work received partial support from Brazilian agencies CAPES, CNPq, and FAPDF. D.A.d.S. and J.P.J.d.C. acknowledges the financial support from Bundesamt für Sicherheit in der Informationstechnik (BSI) through the project Beyond 5G Virtuelle Umgebung für Cybersicherheitstests von V2XSystemen (B5GCyberTestV2X). L.A.R. acknowledges the financial support from FAP-DF grants 00193.00001808/2022-71 and 00193-00001857/2023-95, FAPDF-PRONEM grant 00193.00001247/2021-20, PDPG-FAPDF-CAPES Centro-

Oeste 00193-00000867/2024-94, and CNPq grants 350176/2022-1 and 167745/2023-9. M.L.P. acknowledges the financial support of the FAP-DF grant 00193-00001807/2023-16. M.L.P. and L.A.R. thanks also to CENAPAD-SP (National High-Performance Center in São Paulo, State University of Campinas – UNICAMP, projects: proj960 and proj634, respectively) and NACAD (High-Performance Computing Center, Lobo Carneiro Supercomputer, Federal University of Rio de Janeiro – UFRJ, projects: a22002 and a22003, respectively) for the computational support provided. The authors acknowledge the National Laboratory for Scientific Computing (LNCC/MCTI, Brazil) for providing HPC resources for the SDumont supercomputer, contributing to the research results reported in this paper.

■ REFERENCES

- (1) Singh, N.; Kumar, B.; Usman, U. L.; Susan, M. A. B. H. Nano revolution: Exploring the frontiers of nanomaterials in science, technology, and society. *Nano-Struct. Nano-Objects* **2024**, *39*, No. 101299.
- (2) Waghlikar, S.; Mulay, P.; Waghlikar, O.; Mulay, V. Nanomaterials used in Flexible Electronics: Recent Trends and Future Approaches. *Recent Pat. Eng.* **2024**, *18*, 27–38.
- (3) Islam, M. S.; Shudo, Y.; Hayami, S. Energy conversion and storage in fuel cells and super-capacitors from chemical modifications of carbon allotropes: State-of-art and prospect. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1–25.
- (4) Darwish, M. A.; Abd-Elazem, W.; Elsheikh, A.; Zayed, A. A. Advancements in Nanomaterials for Nanosensors: A Comprehensive Review. *Nanoscale Adv.* **2024**, *6*, 4015–4046, DOI: 10.1039/D4NA00214H.
- (5) Shao, Y.; Wang, J.; Wu, H.; Liu, J.; Aksay, I. A.; Lin, Y. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 1027–1036.
- (6) Holzinger, M.; Le Goff, A.; Cosnier, S. Nanomaterials for biosensing applications: a review. *Front. Chem.* **2014**, *2*, No. 63.
- (7) Gupta, R.; Kumar, A.; Biswas, A.; Singh, R.; Gehlot, A.; Akram, S. V.; Verma, A. S. Advances in micro and nano-engineered materials for high-value capacitors for miniaturized electronics. *J. Energy Storage* **2022**, *55*, No. 105591.
- (8) Fan, S.; Feng, X.; Han, Y.; Fan, Z.; Lu, Y. Nanomechanics of low-dimensional materials for functional applications. *Nanoscale Horiz.* **2019**, *4*, 781–788.
- (9) Tailor, N. K.; Ranjan, R.; Ranjan, S.; Sharma, T.; Singh, A.; Garg, A.; Nalwa, K. S.; Gupta, R. K.; Satapathi, S.; et al. The effect of dimensionality on the charge carrier mobility of halide perovskites. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 21551–21575.
- (10) Dürkop, T.; Getty, S. A.; Cobas, E.; Fuhrer, M. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 35–39.
- (11) Hone, J.; Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G. Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Applications, 2001.
- (12) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (13) Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- (14) Walker, P., Jr; Kline, D.; Thrower, P. Research on Graphite, Final Report for Work Completed During the Period 1954 to 1972, 1972.
- (15) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.-e.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- (16) Sang, M.; Shin, J.; Kim, K.; Yu, K. J. Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene based electronics applications. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 374.
- (17) Renteria, J. D.; Nika, D. L.; Balandin, A. A. Graphene thermal properties: applications in thermal management and energy storage. *Appl. Sci.* **2014**, *4*, 525–547.
- (18) Ibrahim, A.; Klopocinska, A.; Horvat, K.; Abdel Hamid, Z. Graphene-based nanocomposites: Synthesis, mechanical properties, and characterizations. *Polymers* **2021**, *13*, 2869.
- (19) Uddin, M. M.; Kabir, M. H.; Ali, M. A.; Hossain, M. M.; Khandaker, M. U.; Mandal, S.; Arifuzzaman, A.; Jana, D. Graphene-like emerging 2D materials: recent progress, challenges and future outlook. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 33336–33375.
- (20) Filho, M. A. M.; Farmer, W.; Hsiao, C.-L.; dos Santos, R. B.; Hultman, L.; Birch, J.; Ankit, K.; Gueorguiev, G. K. Density Functional Theory-Fed Phase Field Model for Semiconductor Nanostructures: The Case of Self-Induced Core–Shell InAlN Nanorods. *Cryst. Growth Des.* **2024**, *24* (11), 4717–4727, DOI: 10.1021/acs.cgd.4c00316.
- (21) Scvincia, G.; Nicotra, G.; Giannazzo, F.; Pécz, B.; Gueorguiev, G. K.; Kakanakova-Georgieva, A. 2D graphitic-like gallium nitride and other structural selectivity in confinement at the graphene/SiC interface. *CrystEngComm* **2023**, *25*, 5810–5817.
- (22) Gao, J.; Xu, Z.; Chen, S.; Bharathi, M. S.; Zhang, Y.-W. Computational understanding of the growth of 2D materials. *Adv. Theory Simul.* **2018**, *1*, No. 1800085.
- (23) Carvalho, A.; Trevisanutto, P. E.; Taioli, S.; Neto, A. C. Computational methods for 2D materials modelling. *Rep. Prog. Phys.* **2021**, *84*, No. 106501.
- (24) Fan, Q.; Yan, L.; Tripp, M. W.; Krejčí, O.; Dimosthenous, S.; Kachel, S. R.; Chen, M.; Foster, A. S.; Koert, U.; Liljeroth, P.; Gottfried, J. M. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope. *Science* **2021**, *372*, 852–856.
- (25) Hou, L.; Cui, X.; Guan, B.; Wang, S.; Li, R.; Liu, Y.; Zhu, D.; Zheng, J. Synthesis of a monolayer fullerene network. *Nature* **2022**, *606*, 507–510.
- (26) Liu, X.; Cho, S. M.; Lin, S.; Chen, Z.; Choi, W.; Kim, Y.-M.; Yun, E.; Baek, E. H.; Ryu, D. H.; Lee, H. Constructing two-dimensional holey graphyne with unusual annulative π -extension. *Matter* **2022**, *5*, 2306–2318.
- (27) Ouyang, T.; Xiao, H.; Xie, Y.; Wei, X.; Chen, Y.; Zhong, J. Thermoelectric properties of gamma-graphyne nanoribbons and nanojunctions. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, No. 073710, DOI: 10.1063/1.4818616.
- (28) Baughman, R. H.; Eckhardt, H.; Kertesz, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp² and sp atoms. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687–6699.
- (29) Balaban, A.; Rentia, C. C.; Ciupitu, E. Chemical graphs. 6. Estimation of relative stability of several planar and tridimensional lattices for elementary carbon. *Rev. Roum. Chim.* **1968**, *13*, 231–247.
- (30) Berber, S.; Osawa, E.; Tománek, D. Rigid crystalline phases of polymerized fullerenes. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, No. 085417.
- (31) Hudspeth, M. A.; Whitman, B. W.; Barone, V.; Peralta, J. E. Electronic properties of the biphenylene sheet and its one-dimensional derivatives. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4565–4570.
- (32) Brzyska, A.; Panczyk, T.; Wolinski, K. From Cyclo [18] carbon to the Novel Nanostructures—Theoretical Predictions. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 12960.
- (33) Shapeev, A. V. Moment Tensor Potentials: A Class of Systematically Improvable Interatomic Potentials. *Multiscale Model. Simul.* **2016**, *14*, 1153–1173.
- (34) Wang, X.; Chen, L.; Yuan, Z.; Rong, J.; Feng, J.; Muzammil, I.; Yu, X.; Zhang, Y.; Zhan, Z. DHQ-graphene: a novel two-dimensional defective graphene for corrosion-resistant coating. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 8967–8974.
- (35) Alvares Paz, M. L.; Saraiva-Souza, A.; Meunier, V.; Girão, E. C. Naphthalenes: 1D and 2D carbon allotropes based on naphthal units. *Carbon* **2019**, *153*, 792–803.
- (36) Lopes Lima, K. A.; Lopes Mendonça, F.; Giozza, W. F.; de Sousa Júnior, R. T.; Ribeiro Junior, L. Insights into the DHQ-BN: mechanical, electronic, and optical properties. *Sci. Rep.* **2024**, *14*, No. 2510.

- (37) Dos Santos, M. R.; Fadel, M.; Silva, P. V.; Meunier, V.; Girão, E. C. Spin-polarized electronic properties of naphthalene-based carbon nanostructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 15314–15324.
- (38) Li, T.-S.; Lin, M.-F. Conductance of carbon nanotubes in a transverse electric field and an arbitrary magnetic field. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5632.
- (39) Novikov, I. S.; Gubaev, K.; Podryabinkin, E. V.; Shapeev, A. V. MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning. *Mach. Learn.: Sci. Technol.* **2020**, *2*, No. 025002, DOI: [10.1088/2632-2153/abc9fe](https://doi.org/10.1088/2632-2153/abc9fe).
- (40) Bradley, C.; Cracknell, A. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups*; Oxford University Press, 2009.
- (41) Geim, A. K. Graphene: status and prospects. *Science* **2009**, *324*, 1530–1534.
- (42) Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Saito, R. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*; World Scientific, 1998.
- (43) de Sousa, J. M.; Brandão, W. H. d. S.; Silva, W. L. A. P.; Ribeiro Júnior, L. A.; Galvão, D. S.; Pereira Júnior, M. L. Nanomechanical behavior of pentagraphyne-based single-layer and nanotubes through reactive classical molecular dynamics. *C* **2023**, *9*, No. 110, DOI: [10.3390/c9040110](https://doi.org/10.3390/c9040110).
- (44) Júnior, M. P.; De Sousa, J.; Brandao, W.; Aguiar, A.; Bizaõ, R.; Júnior, L. R.; Galvão, D. On the elastic properties of single-walled phagraphene nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2020**, *756*, No. 137830.
- (45) Armando, H. R.; Giozza, W. F.; Ribeiro Junior, L. A.; Pereira Junior, M. L. On the Mechanical Properties and Fracture Patterns of Biphenylene-Based Nanotubes: A Reactive Molecular Dynamics Study. *C* **2024**, *10*, No. 42.
- (46) Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1–19.
- (47) Aktulga, H. M.; Fogarty, J. C.; Pandit, S. A.; Grama, A. Y. Parallel Reactive Molecular Dynamics: Numerical Methods and Algorithmic Techniques. *Parallel Comput.* **2012**, *38*, 245–259.
- (48) Verlet, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98.
- (49) Verlet, L. Computer “experiments” on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.* **1968**, *165*, 201.
- (50) Martys, N. S.; Mountain, R. D. Velocity Verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions. *Phys. Rev. E* **1999**, *59*, 3733.
- (51) Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695.
- (52) Hall, L. J.; Coluci, V. R.; Galvão, D. S.; Kozlov, M. E.; Zhang, M.; Dantas, S. O.; Baughman, R. H. Sign change of Poisson’s ratio for carbon nanotube sheets. *Science* **2008**, *320*, 504–507.
- (53) Stuart, S. J.; Tutein, A. B.; Harrison, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6472–6486.
- (54) 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. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 783.
- (55) Tersoff, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 6991.
- (56) van Duin, A. C. T.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard, W. A. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9396–9409.
- (57) Chenoweth, K.; Van Duin, A. C.; Goddard, W. A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1040–1053.
- (58) Mueller, J. E.; Van Duin, A. C.; Goddard, W. A., III Development and validation of ReaxFF reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4939–4949.
- (59) Srinivasan, S. G.; Van Duin, A. C.; Ganesh, P. Development of a ReaxFF potential for carbon condensed phases and its application to the thermal fragmentation of a large fullerene. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 571–580.
- (60) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- (61) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (62) Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- (63) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- (64) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press, 2017.
- (65) Mortazavi, B.; Zhuang, X.; Rabczuk, T.; Shapeev, A. V. Atomistic modeling of the mechanical properties: the rise of machine learning interatomic potentials. *Mater. Horiz.* **2023**, *10*, 1956–1968.
- (66) Karjanto, N. *Properties of Chebyshev Polynomials*, 2020.
- (67) Novikov, I. S. Application of machine-learning for construction of bias potential: a case study of add-atom hyperdynamics and straight screw dislocation migration. 2021.
- (68) Togo, A. First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phonopy3py. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2023**, *92*, No. 012001.
- (69) Chen, K.; Yang, R.; Wang, Z.; Zhao, W.; Xu, Y.; Sun, H.; Zhang, C.; Wang, S.; Ho, K.; Wang, C.-Z.; Su, W. S. Exploring the phase change and structure of carbon using a deep learning interatomic potential. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, *26*, 25936–25945.
- (70) Mortazavi, B. Recent Advances in Machine Learning-Assisted Multiscale Design of Energy Materials. *Adv. Energy Mater.* **2024**, No. 2403876.
- (71) Kiely, E.; Zwane, R.; Fox, R.; Reilly, A. M.; Guerin, S. Density functional theory predictions of the mechanical properties of crystalline materials. *CrystEngComm* **2021**, *23*, 5697–5710.
- (72) Nye, J. F. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*; Oxford University Press, 1985.
- (73) Lurie, A. I. *Theory of Elasticity*; Springer Science & Business Media, 2010.
- (74) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **2008**, *321*, 385–388.
- (75) Leisure, R. *Hydrogen–Metal Systems: Elastic Properties*, 2004.
- (76) Watson, G.; Tschaufeser, P.; Wall, A.; Jackson, R.; Parker, S. *Computer Modeling in Inorganic Crystallography*; Academic Press: London, 1997; pp 55–81.
- (77) Cadelano, E.; Palla, P. L.; Giordano, S.; Colombo, L. Elastic properties of hydrogenated graphene. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, No. 235414.
- (78) Chen, C. Q.; Shi, Y.; Zhang, Y. S.; Zhu, J.; Yan, Y. Size dependence of Young’s modulus in ZnO nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, No. 075505.
- (79) Luo, Y.; Ren, C.; Xu, Y.; Yu, J.; Wang, S.; Sun, M. A first principles investigation on the structural, mechanical, electronic, and catalytic properties of biphenylene. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, No. 19008.
- (80) Von Mises, R. Gottinger Nachrichten, math.-phys., 1913.
- (81) Nasr Esfahani, M.; Alaca, B. E. A review on size-dependent mechanical properties of nanowires. *Adv. Eng. Mater.* **2019**, *21*, No. 1900192.
- (82) Alasfar, R. H.; Ahzi, S.; Barth, N.; Kochkodan, V.; Khraisheh, M.; Koç, M. A review on the modeling of the elastic modulus and yield stress of polymers and polymer nanocomposites: Effect of temperature, loading rate and porosity. *Polymers* **2022**, *14*, 360.
- (83) Barthelemy, A.; Bergeal, N.; Bibes, M.; Caviglia, A.; Citro, R.; Cuoco, M.; Kalaboukhov, A.; Kalisky, B.; Perroni, C.; Santamaria, J.; et al. Quasi-two-dimensional electron gas at the oxide interfaces for topological quantum physics. *Europhys. Lett.* **2021**, *133*, 17001.
- (84) Deringer, V. L.; Csányi, G. Machine learning based interatomic potential for amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 094203.

- (85) Mortazavi, B.; Rajabpour, A.; Zhuang, X.; Rabczuk, T.; Shapeev, A. V. Exploring thermal expansion of carbon-based nanosheets by machine-learning interatomic potentials. *Carbon* **2022**, *186*, 501–508.
- (86) Pereira, M. L.; Da Cunha, W.; De Sousa, R.; Nze, G. A.; Galvão, D.; Ribeiro, L. On the mechanical properties and fracture patterns of the nonbenzenoid carbon allotrope (biphenylene network): a reactive molecular dynamics study. *Nanoscale* **2022**, *14*, 3200–3211.
- (87) Elsaid, K.; Abdulkareem, M. A.; Maghrabie, H. M.; Sayed, E. T.; Wilberforce, T.; Baroutaji, A.; Olabi, A. Thermophysical properties of graphene-based nanofluids. *Int. J. Thermofluids* **2021**, *10*, No. 100073.
- (88) Ryu, B.; Wang, L.; Pu, H.; Chan, M. K.; Chen, J. Understanding, discovery, and synthesis of 2D materials enabled by machine learning. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 1899–1925.
- (89) Mortazavi, B.; Novikov, I. S.; Podryabinkin, E. V.; Roche, S.; Rabczuk, T.; Shapeev, A. V.; Zhuang, X. Exploring phononic properties of two-dimensional materials using machine learning interatomic potentials. *Appl. Mater. Today* **2020**, *20*, No. 100685.

