



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Análise do desempenho computacional da implementação de carga implícita no potencial ReaxFF

Autor: João Delfino Torres

Orientador: André Rodrigues Muniz

Coorientador: Augusto Mohr Christmann

Porto Alegre, novembro de 2021

Autor: João Delfino Torres

Análise do desempenho computacional da implementação de carga implícita no potencial ReaxFF

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do
Rio Grande do Sul como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química*

Orientador: André Rodrigues Muniz
Coorientador: Augusto Mohr Christmann

Banca Examinadora:

Professor Dr. Edson Cordeiro do Valle, UFRGS

MSc. Wagner Augusto Müller, UFRGS

Porto Alegre

2021

RESUMO

Com crescente uso nas mais diversas áreas do conhecimento, simulações de dinâmica molecular são ferramentas essenciais para análise de fenômenos físico-químicos complexos ou de difícil reprodução experimental. No cerne dessas simulações estão os potenciais interatômicos, cuja função é descrever as interações intra- e intermoleculares entre os átomos do sistema. A escolha adequada do potencial interatômico é essencial para qualquer problema de simulação molecular, e apresenta um dilema entre a fidedignidade dos dados gerados e o custo computacional exigido. Tendo em vista este problema, se propôs analisar o desempenho computacional dos potenciais ReaxFF puro e ReaxFF de carga implícita. A implementação de carga implícita foi criada por Kański et al., (2018) com o intuito de diminuir o custo da etapa mais computacionalmente dispendiosa do potencial ReaxFF, apresentando uma performance de 2 a 5 vezes maior na aplicação estudada por eles. Assim, buscou-se verificar a coerência de resultados e o ganho computacional do potencial de carga implícita em relação ao ReaxFF puro em outros dois processos: o ensaio de tração de nanofilamentos de carbono e o processo da grafitação de carbono amorfo. O ensaio de tração de nanofilamentos de carbono foi escolhido para avaliar como este potencial descreve as propriedades mecânicas dos nanofilamentos; nessas simulações ele apresentou desvios do comportamento esperado, mas com uma performance computacional de até 2,4 vezes maior em relação ao potencial puro. A dinâmica de grafitação de carbono amorfo foi escolhida por ser uma implementação simples, porém computacionalmente pesada, e por manifestar uma alta ocorrência de reações químicas; nela o potencial de carga implícita apresentou um ganho computacional de 1,8. Os resultados mostram ganho significativo de eficiência com uso desta nova formulação, motivando o desenvolvimento de novas parametrizações desse potencial para diferentes sistemas de interesse prático.

Palavras-chave: *dinâmica molecular, potenciais interatômicos, ReaxFF, nanofilamentos de carbono, grafitação*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das interações intramoleculares e intermoleculares em uma molécula de butano; interações eletrostáticas não foram representadas.	7
Figura 2: Fluxograma dos cálculos para determinar a energia potencial de interação do sistema.	9
Figura 3: Estrutura do grafite, folhas colorizadas para facilitar a visualização.	12
Figura 4: Vistas da célula unitária dos nanofilamentos utilizados.	14
Figura 5: Nanofilamentos de carbono utilizados nos ensaios de tração.	15
Figura 6.: Diagrama de tensão-deformação genérico, destacando Y_m , σ_{max} e ϵ_{max}	16
Figura 7: <i>Simple Cubic Lattice</i> (supercélula) de átomos de carbono criada.	17
Figura 8: Perfil de temperatura na criação do carbono amorfo e subsequente grafitação.	18
Figura 9: Diagramas tensão-deformação (a, b, c, d) dos respectivos NTHs (A, B, C, D). Resultados de DFT retirados de SILVEIRA e MUNIZ (2017).	20
Figura 10: Comprimento da ligação C–C característica de para cada NTH em função da deformação aplicada.	22
Figura 11: (1) Diagramas de tensão-deformação e (2) gráficos de comprimento de ligação em função da deformação aplicada para os ensaios de tração a 300 K dos NTHs A e C.	23
Figura 12: Número de átomos de carbono em cada hibridização ao longo etapa de grafitação.	26
Figura 13: Evolução da temperatura (eixo à esquerda) e energia potencial (eixo à direita) nas simulações executadas.	27
Figura 14: Exemplo de estruturas formadas na simulação usando cada potencial.	28
Figura 15: Número de anéis na estrutura final gerada para cada potencial.	29
Figura 16: Número de anéis de diferentes tamanhos presentes na estrutura ao longo do tempo de simulação.	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades mecânicas calculadas para cada NTH.	21
Tabela 2: Performance computacional nas etapas de relaxação e de tração para cada NTH; valores em [timesteps/s].	24
Tabela 3: Fração do tempo computacional para cada parcela da simulação; valores em [%].	24
Tabela 4: Percentagem de átomos em cada hibridização na etapa de grafitação de carbono amorfo.	26
Tabela 5: Performance computacional nas etapas de grafitação; valores em [timesteps/s].	30
Tabela 6: Fração do tempo computacional para cada parcela da simulação; valores em [%].	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AIREBO – *Adaptive Interatomic REactive Bond Order potential*
- BO – *Bond Order*; Ordem de Ligação
- C–C – Carbono-carbono
- CHARMM – *Chemistry at HARvard Molecular Mechanics*
- ci-ReaxFF – *charge implicit Reactive Force Field*
- DFT – *Density Functional Theory*; Teoria do Funcional da Densidade
- DNT – *Diamond NanoThreads*; Nanofilamentos de diamante
- EAM – *Embedded-Atom Method*
- EEM – *Electronegativity Equalization Method*
- LAMMPS – *Large-scale Atomistic/Molecular Massively Parallel Simulation*
- MD – *Molecular Dynamics*; Dinâmica Molecular
- NTH – *Carbon Nanothread*; Nanofilamento de Carbono
- NTH-A – Nanofilamento de carbono, [123456]
- NTH-B – Nanofilamento de carbono, [135462]
- NTH-C – Nanofilamento de carbono, [135462]
- NTH-D – Nanofilamento de carbono, [153624]
- NVE – Número de átomos, Volume e Energia
- Qeq – *charge equilibration*
- ReaxFF – *Reactive Force Field*
- UFF – *Universal Force Field*
- ZBL – Ziegler-Biersack-Littmark

LISTA DE SÍMBOLOS

Å – Angstrom

K – Kelvin

g/cc – Grama por centímetro cúbico

fs – Femto segundo

ps – Pico segundo

nm – Nanômetro

F_{ij} – Força que a partícula i exerce sobre a partícula j

\vec{r}_i – Vetor posição $[x(t), y(t), z(t)]$ da partícula i

t – Tempo

$U(r_{ij})$ – Energia potencial de interação entre as i ésima e j ésima partículas

r_{ij} – Distância entre as partículas i e j

$r_{iD}(t)$ – Componente $D = [x, y, z]$ do vetor posição para a partícula i

$\dot{r}_{iD}(t)$ – Velocidade da i ésima partícula na direção $D = [x, y, z]$

$\ddot{r}_{iD}(t)$ – Aceleração da partícula i na direção $D = [x, y, z]$

h – Intervalo de tempo (Δt)

\mathcal{O} – Erro de truncamento

k – Constante de Boltzmann

T – Temperatura

E_k – Energia cinética

m – Massa

p – Pressão

V – Volume

ε – Energia de coesão

d – Distância interatômica na qual a energia potencial é zero

E_r – Estiramento das ligações

E_Ψ – Diedros (torsão)

E_θ – Deformação angular

E_{vdW} – Forças de van der Waals

E_e – Interações eletrostáticas

U_{total} – Energia potencial de interação total do sistema

BO_{ij} – Ordem de ligação entre os átomos i e j

σ – Ligações sigma

π – Ligações pi

$\pi\pi$ – Ligações duplo pi

p_{bo} – Termos de ligação

r_o – Distância de equilíbrio da ligação

E_{bond} – Formação e rompimento de ligações

E_{over} – Correção para a sobre coordenação

q_n – Carga do elemento n

q_j – Carga do átomo j

χ_n – Eletronegatividade do elemento n

η_n – Dureza do elemento n

C – Constante de Coulomb

γ_{ij} – Termo de blindagem entre os átomos i e j

τ_{1-D} – Tensão unidimensional em todo nanofilamento

τ_{zz} – Tensão média dos átomos no sentido z

N – Número de átomos

Lz – Comprimento na direção de deformação

L_{z0} – Comprimento no início da deformação

Y_m – Módulo de Young

σ_{\max} – Tensão máxima de tração

ε_{\max} – Deformação de ruptura

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Simulação de Dinâmica Molecular	3
2.2	Potenciais Interatômicos	5
2.2.1	ReaxFF e ci-ReaxFF	8
2.3	Nanofilamentos de Carbono	11
2.4	Grafitização	11
3	Metodologia Computacional	13
3.1	Ensaio de Tração de Nanofilamentos de Carbono	13
3.2	Processo de Grafitização de Carbono Amorfo	17
4	Resultados	20
4.1	Ensaio de Tração de Nanofilamentos de Carbono	20
4.1.1	Análise do Processo	20
4.1.2	Análise do Custo Computacional	24
4.2	Grafitização de Carbono Amorfo	25
4.2.1	Análise do Processo	25
4.2.2	Análise do Custo Computacional	30
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	32
	REFERÊNCIAS	33

1 Introdução

Simulações de dinâmica molecular (MD) são instrumentos importantes para elucidação de processos químicos e físicos de difícil observação em experimentos tradicionais. Seu uso vem crescendo juntamente com os avanços tecnológicos e hoje já são uma ferramenta de fácil acesso, graças aos diversos softwares de código aberto como LAMMPS – *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (Plimpton, 1995), e o GROMACS (Lidahl; Hess; Van der Spoel, 2001).

Potenciais interatômicos são de grande relevância para simulações moleculares pois descrevem as interações intra- e intermoleculares nos sistemas; sua escolha é essencial para que se tenham resultados confiáveis nos experimentos em MD. Entretanto, os potenciais que representam fidedignamente todas interações a nível molecular são dispendiosos do ponto de vista computacional. Assim, é importante encontrar um equilíbrio entre a precisão dos dados gerados e o custo computacional.

É sob essa lente que este trabalho se propõe analisar o potencial ReaxFF de carga implícita (ci-ReaxFF, *charge implicit Reactive Force Field*) em relação à formulação original do potencial ReaxFF. A alteração de carga implícita do potencial interatômico ReaxFF foi criada por Kański et al., (2018) com o objetivo de contornar a etapa mais computacionalmente cara do potencial puro, que é a etapa de equalização de cargas. Os autores desenvolveram uma nova parametrização para os elementos carbono e hidrogênio, cuja performance foi de 2 a 5 vezes mais rápida que a do potencial puro no processo estudado por eles.

Portanto, o presente trabalho deseja avaliar a aplicabilidade do potencial interatômico ci-ReaxFF em outros processos químicos, bem como analisar o ganho computacional concedido em relação ao ReaxFF. Para tanto, optou-se por realizar simulações MD para dois processos distintos previamente estudados na literatura: testes de tração uniaxial de nanofilamentos de carbono (NTHs) e a grafitação de carbono amorfo. As rotinas de simulações dos ensaios de tração foram baseadas no estudo de Silveira; Muniz, (2017), e foram escolhidas para avaliar se o potencial de carga implícita é capaz de descrever a deformação e ruptura das estruturas dos NTHs com qualidade comparável ao ReaxFF. Já a dinâmica da grafitação de amostras de carbono amorfo baseou-se no artigo de de Tomas; Suarez Martinez e Marks, (2016), que foi escolhido por apresentar uma comparação extensiva de diversos potenciais interatômicos de carbono em uma implementação simples, porém computacionalmente pesada.

Neste trabalho está apresentada primeiramente uma Revisão Bibliográfica, com enfoque em simulações de dinâmica molecular, a função dos potenciais interatômicos e uma breve descrição de nanofilamentos de carbono. Após é descrita a Metodologia Computacional utilizada para cada processo estudado, e em seguida os Resultados são apresentados e discutidos do ponto de vista físico-químico e computacional. Por fim expõem-se as Conclusões, bem como possíveis trabalhos futuros no estudo desse potencial interatômico.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Simulação de Dinâmica Molecular

A simulação de dinâmica molecular, ou apenas MD (*Molecular Dynamics*), é uma ferramenta de simulação em escala atômica de crescente relevância em várias áreas do conhecimento. Seu uso já foi reportado em estudos na área farmacêutica para o descobrimento de novas drogas (Durrant; McCammon, 2011), no estudo das propriedades mecânicas de diversos materiais (Zhang; Pei; Wang, 2012 e Silveira; Muniz, 2017), para compreensão do mecanismo de reações químicas (Xiao et al., 2019) dentre inúmeras outras aplicações de interesse acadêmico e industrial.

O que motiva o uso tão difundido da MD é a capacidade que essa ferramenta oferece na descrição de sistemas complexos e estimação de propriedades de difícil obtenção experimental. Através destas simulações é possível descrever detalhadamente as trajetórias de cada molécula (ou átomo) ao longo de todo processo estudado.

As origens da MD clássica remontam aos estudos de Alder e Wainwright (1957, 1959), onde se utilizou de computadores programáveis elétricos, uma tecnologia ainda na sua infância, para descrever a interação de partículas esféricas rígidas em um sistema de diversos corpos. Desde então múltiplos avanços foram agregados à MD, mas a base teórica proposta nestes trabalhos ainda norteia as técnicas de simulação utilizadas hoje.

O cerne das simulações de dinâmica molecular é a aplicação da segunda lei de Newton (Rapaport, 2004). O grande diferencial desta técnica é utilizar o poder de processamento fornecido pelos computadores para resolver o problema de n-corpos, detalhando as forças que agem sobre cada partícula.

Para tanto, utiliza-se da relação inerente entre as Equações (1) e (2), para $i = [1,2,3...N]$

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N F_{ij} = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (1)$$

$$F_{ij} = - \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (2)$$

onde F_{ij} é a força que a partícula i exerce sobre a partícula j , m_i a massa da i -ésima partícula, \vec{r}_i o vetor posição $[x(t), y(t), z(t)]$ da partícula i , t o tempo, $U(r_{ij})$ a energia potencial de interação entre as i -ésima e j -ésima partículas e r_{ij} a distância entre as partículas i e j .

Assim, dado um potencial interatômico (discutidos na Seção 2.2), basta realizar a integração da Equação 2 para que se obtenha a velocidade e posição de cada partícula ao longo do tempo. Um método popular para a resolução desse sistema de equações diferenciais ordinárias é o método de Verlet (Leimkuhler; Matthews, 2015).

Essa técnica de integração é amplamente usada pela sua excelente capacidade de conservação de energia. A dedução baseia-se na expansão da série de Taylor para a coordenada $x(t)$ como nas equações (3) e (4) (Rapaport, 2004), para $i = [1, 2, 3 \dots N]$ e $D = [x, y, z]$.

$$r_{iD}(t+h) = 2r_{iD}(t) - r_{iD}(t-h) + h^2 r_{iD}''(t) + \mathcal{O}(h^4) \quad (3)$$

$$r_{iD}'(t+h) = [r_{iD}(t+h) - r_{iD}(t)]/h + \mathcal{O}(h) \quad (4)$$

sendo $r_{iD}(t)$ a componente D do vetor posição para a partícula i ; $r_{iD}'(t)$ a velocidade da i -ésima partícula na direção D ; $r_{iD}''(t)$ a aceleração da partícula i na direção D ; h é o intervalo de tempo (Δt) e o termo \mathcal{O} refere-se ao erro de truncamento.

A partir dos resultados para posição e velocidade gerados nessa integração e dos valores especificados para o volume e número de átomos simulados, é possível estimar propriedades macroscópicas do sistema. Os valores podem ser obtidos por relações de mecânica estatística e médias temporais (equação (5)), como as fórmulas apresentadas em (6) e (7), por exemplo, para determinar temperatura e pressão (Rapaport, 2005).

$$\bar{x}_{MD} = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^N x(t_i) \quad (5)$$

$$\frac{3}{2}kT = E_k = \frac{1}{2}m\bar{r}_{iD}'^2 \quad (6)$$

$$pV = NkT + \frac{1}{2} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \bar{r}_{ij} \cdot \bar{F}_{ij} \right) \quad (7)$$

onde \bar{x}_{MD} é a média da propriedade em questão, N_t o número de medidas realizadas e $x(t_i)$ a propriedade no tempo i . Nas demais equações, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, E_k é a energia cinética, m é a massa, p é a pressão e V o volume.

Conforme a metodologia descrita até aqui, as simulações em MD estão limitadas a condições onde o número de átomos, volume e energia são constantes, gerando assim microestados no *ensemble* micro canônico (NVE). Por alguns anos essa foi a grande limitação da MD, uma vez que não podia simular as condições experimentais mais comuns como temperatura e/ou pressão constantes (Nosé, 1984). Graças as contribuições de pesquisadores como Andersen (1980), Berendsen et al. (1984), Nosé (1984) e Hoover (1985), métodos para simulação em diversos *ensembles* termodinâmicos foram desenvolvidos ao longo dos anos. Assim, é possível descrever apropriadamente as condições desejadas para a simulação de um dado experimento, com o cuidado da escolha correta do *ensemble* de acordo com o problema e as informações que se desejem extrair.

2.2 Potenciais Interatômicos

Essencial para qualquer cálculo de simulação de dinâmica molecular, um potencial interatômico contém o conjunto de equações necessárias para descrever a energia potencial de interação ($U(r_{ij})$) entre as partículas simuladas. Essas equações podem decorrer de uma parametrização a partir de dados experimentais, ou de cálculos de primeiros princípios (Lee, 2016).

No caso de uma parametrização empírica, usa-se dados experimentais (como energia de coesão, calor de vaporização, distâncias atômicas e ângulos de equilíbrio) e propriedades físicas do sistema (como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica, dentre outros) para ajustar os parâmetros de uma equação matemática que descreve a energia do sistema em função da posição dos átomos. Esses potenciais interatômicos tem transferibilidade limitada e devem ser utilizados preferencialmente nos sistemas e nas condições para os quais foram parametrizados.

Outra forma de descrever as interações interatômicas é através de cálculos *ab initio*/de primeiros princípios, baseados em relações de mecânica quântica, como os métodos de Hartree-Fock e da teoria do funcional da densidade (DFT, *Density Functional Theory*). Esse tipo de cálculo gera resultados precisos sem a necessidade de parametrizações específicas, mas é

limitado por um alto custo computacional restringindo seu uso para sistemas com um baixo número de partículas.

Os potenciais interatômicos mais simples são aqueles que modelam as interações apenas entre pares de átomos, ou seja, para cada conjunto de dois átomos há uma energia potencial $U(r_{ij})$ que depende apenas da distância entre eles; de forma que a energia total calculada por esses potenciais é dada pela soma das contribuições de cada par. O potencial de pares mais conhecido é o potencial de Lennard-Jones, que descreve a atração entre os átomos por forças de van der Waals e a repulsão por forças de Pauli, conforme descrito nas equações (8) para a energia potencial e (9) para a força resultante (Frenkel; Smit, 2002).

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (8)$$

$$F_{LJ} = 24\varepsilon/d \left[2 \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^{13} - \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^7 \right] \quad (9)$$

sendo ε a energia de coesão e d a distância interatômica na qual a energia potencial é zero, dois parâmetros que devem ser ajustados especificamente para uma dada espécie química ou tipo de interação.

O uso desse tipo de potencial, entretanto, é limitado uma vez que ignora as posições e orientação de átomos vizinhos fora de cada par, o que impossibilita a descrição das interações internas em moléculas, por exemplo. Contudo, o potencial de Lennard-Jones apresenta grande aplicabilidade e bons resultados para a descrição de interações em gases e líquidos ideais. Esse potencial também é utilizado de forma complementar para descrever as interações intermoleculares entre moléculas mais complexas, enquanto outras funções são usadas para descrição das demais interações (Lee, 2016).

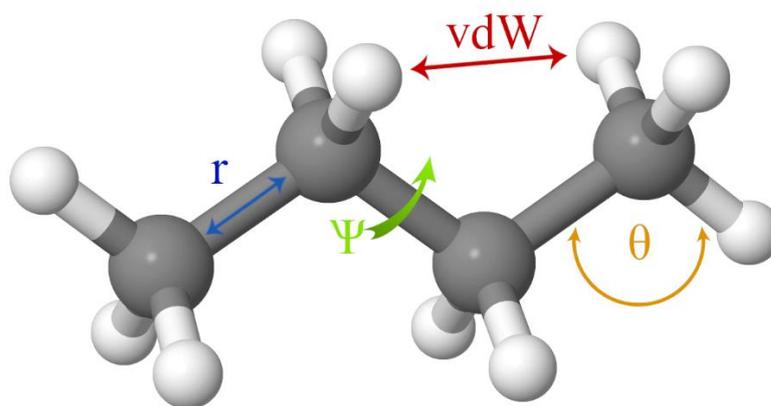
Em casos mais complexos, onde a interação de múltiplos átomos é necessária para a descrição fidedigna do sistema, utiliza-se potenciais interatômicos de muitos corpos. Esses potenciais consideram diversos tipos de interação, sejam elas intramoleculares (entre átomos ligantes) ou intermoleculares (entre átomos não-ligantes).

De forma generalizada, pode-se representar a energia potencial de interação calculada nesses potenciais através da soma dos termos de ligação, associados a interações intramoleculares (ligações químicas), e os termos de interação intermoleculares (forças de van der Waals e eletrostáticas), como exemplificado na equação (10) e na Figura 1 (Leach, 1996).

$$U_{total} = E_r + E_\psi + E_\theta + E_{vdW} + E_e \quad (10)$$

onde os termos intramoleculares são E_r que representa o estiramento das ligações, E_ψ os diedros (torsão) e E_θ a deformação angular. Os termos intermoleculares são E_{vdW} que representa as forças de van der Waals e E_e as interações eletrostáticas. U_{total} é a energia potencial de interação total do sistema.

Figura 1: Esquema das interações intramoleculares e intermoleculares em uma molécula de butano; interações eletrostáticas não foram representadas.



Existem diversos potenciais interatômicos de múltiplos corpos disponíveis para uso em simulação molecular. Tem-se como exemplo o CHARMM – *Chemistry at HARvard Molecular Mechanics* (Brooks et al., 1982), muito utilizado em estudos de biomoléculas; o EAM – *Embedded-Atom Method* (Daw; Baskes, 1984), parametrizado para o uso com metais e o UFF – *Universal Force Field* (Rappé et al., 1992), criado para poder ser usado com quaisquer elementos.

Entretanto, nenhum dos potenciais supracitados são capazes de descrever as interações interatômicas mais importantes do ponto de vista químico: a formação e o rompimento de ligações. O fato é que as reações químicas são fenômenos inerentemente quânticos e estariam apenas contemplados por cálculos de primeiros princípios que, como explicado nessa Seção, são preteridos em simulações moleculares de larga escala (milhares de átomos).

No intuito de resolver esse problema foram desenvolvidos ao longo dos anos diversos potenciais chamados de “reativos”. A solução encontrada por esses potenciais interatômicos para simular a reação química geralmente está baseada em um dos conceitos quânticos estudados por Pauling, a ordem de ligação, ou BO (*bond order*) (Kocbach; Lubbad, 2009), a

ser definida de forma dinâmica na simulação em função da distância e orientação relativa entre os átomos.

Alguns potenciais reativos são o de Tersoff (Tersoff, 1988), aplicado em simulações envolvendo sólidos covalentes, o AIREBO – *Adaptive Interatomic REactive Bond Order potential* (Stuart; Tutein; Harrison, 2000) muito utilizado para hidrocarbonetos e alótropos de carbono e o ReaxFF – *Reactive Force Field* (Van Duin et al., 2001), um potencial versátil e amplamente utilizado.

2.2.1 ReaxFF e ci-ReaxFF

O potencial interatômico reativo ReaxFF busca unir as qualidades de processamento eficiente dos potenciais de parametrização empírica com a precisão dos potenciais baseados em primeiros princípios. Assim como outros potenciais reativos, o ReaxFF cumpre essa difícil tarefa ao evitar a definição concreta de ligações, dando preferência ao conceito de ordem de ligação (Senftle et al., 2016).

Através da definição da BO, apresentada para o carbono na Equação (11), o potencial é capaz de descrever os diferentes tipos de ligação baseado apenas nas informações de distância entre os átomos e de sua vizinhança.

$$BO_{ij} = \exp \left[p_{bo,1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^\sigma} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[p_{bo,3} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^\pi} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[p_{bo,5} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo,6}} \right] \quad (11)$$

onde BO_{ij} é a ordem de ligação entre os átomos i e j , o índice σ denota as ligações sigma, as ligações duplas estão representadas pelo índice π e o índice $\pi\pi$ representa as ligações triplas. Os valores para os termos de ligação (p_{bo}) e distância de equilíbrio da ligação (r_0) são parametrizados a partir de cálculos de mecânica quântica para cada elemento químico; no caso apenas do carbono esses termos somam 9 parâmetros. Ademais, esse método é capaz de descrever as interações durante a transição de um estado não ligante até a presença de ligações triplas, inclusive as interações de longa distância (Russo; Van Duin, 2011).

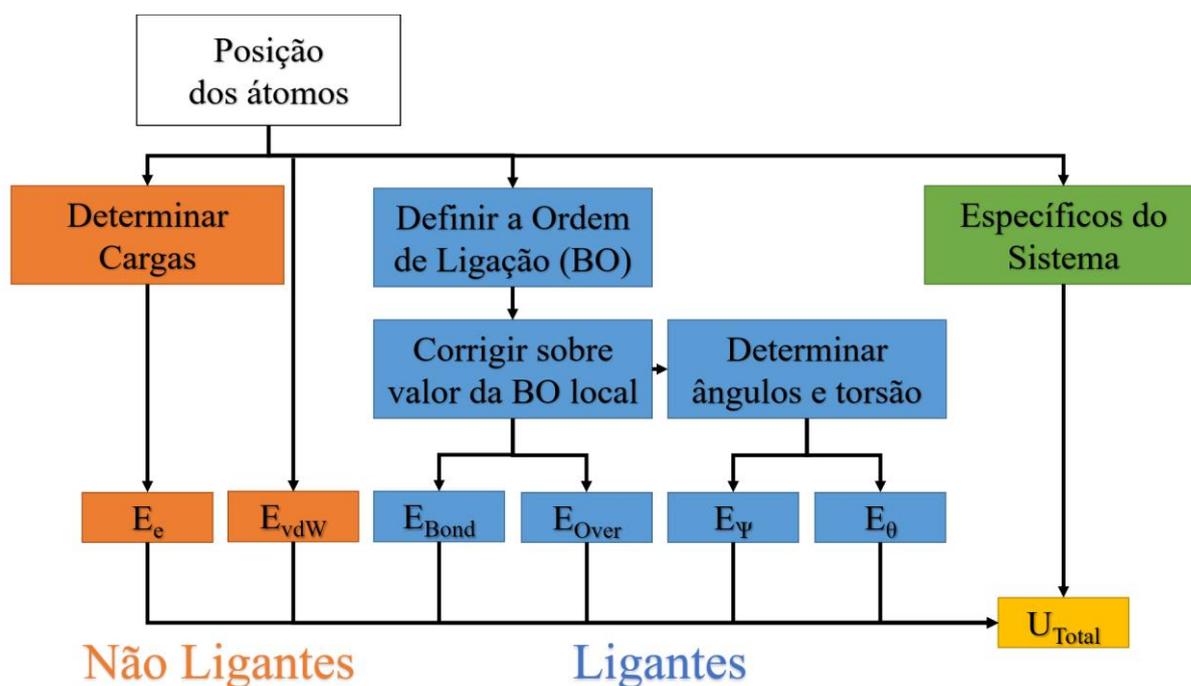
No entanto, ao considerar essas interações de longa distância, pode ocorrer desvios no valor da BO gerados por uma sobre-coordenação. Para compensar esses desvios, o potencial ReaxFF introduz um termo de correção no cálculo da energia potencial, de forma que a equação generalizada desse potencial interatômico é dada pela Equação (12), análoga a Equação (10) apresentada anteriormente.

$$U_{total} = E_{bond} + E_{over} + E_{\psi} + E_{\theta} + E_{vdW} + E_e \quad (12)$$

sendo E_{bond} é a energia associada a formação e rompimento de ligações e E_{over} é o termo de correção para a sobre-coordenação. E_{ψ} , E_{θ} , E_{vdW} e E_e referem-se novamente às contribuições geradas pela torsão, ângulo, interações de van der Waals e eletrostáticas, respectivamente, embora sejam calculadas de forma particular no potencial ReaxFF (a formalização para cada um destes termos pode ser encontrada em Van Duin et al. (2001)).

Resumidamente, os cálculos realizados pelo ReaxFF podem ser representados pelo fluxograma apresentado na Figura 2. Dentre todas etapas apresentadas, destaca-se o processo de determinação de cargas pelo seu elevado tempo de processamento (Kański et al., 2018).

Figura 2: Fluxograma dos cálculos para determinar a energia potencial de interação do sistema.



Fonte: Adaptado de (Senftle et al., 2016).

No potencial ReaxFF o termo relacionado às forças eletrostáticas (E_e) é avaliado a partir das forças de Coulomb e, graças a natureza reativa do potencial que não permite uma carga fixa durante toda a simulação, requer o cálculo das cargas em todos os átomos para cada passo de tempo. Esse cálculo é feito através da Equação (13) que foi baseada nos métodos de EEM, *Electronegativity Equalization Method*, e Qeq, *charge equilibration*, desenvolvidos nos estudos de (Mortier; Ghosh; Shankar, 1986), (Rappe; Goddard III, 1991) e (Janssens et al., 1995), onde

se busca de forma iterativa minimizar a energia eletrostática do sistema alterando as cargas parciais individuais de cada átomo,

$$\frac{\partial E}{\partial q_n} = \chi_n + 2q_n\eta_n + C \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N q_j / [r_{ij}^3 + (1/\gamma_{ij})^{1/3}] \quad (13)$$

onde q_n é a carga do elemento n , q_j é a carga do átomo j , χ_n é a eletronegatividade do elemento n , η_n é a dureza do elemento n , C é a constante de Coulomb e γ_{ij} é o termo de blindagem entre os átomos i e j . O somatório $\sum_{j=1}^N q_j$ é igual a zero.

Esse método, entretanto, além de dispendioso do ponto de vista computacional, pode gerar comportamentos não-físicos quando aplicado em sistemas onde as moléculas são significativamente fragmentadas, como por exemplo na pulverização catódica (Kański et al., 2017). Isso se deve ao fato da técnica de EEM calcular a equalização de cargas em todo o sistema, desconsiderando o equilíbrio individual de moléculas ou fragmentos.

Visando reduzir o custo computacional, bem como sanar os principais desvios gerados pelos cálculos de cargas no ReaxFF foi proposto por Kański et al. (2018) a alteração *ci-ReaxFF*, *charge implicit Reactive Force Field*. O *ci-ReaxFF* é aplicado até o momento apenas para sistemas formados por átomos de carbono e hidrogênio e, uma vez que esses elementos tem uma eletronegatividade próxima, a etapa de equalização de cargas pode ser completamente omitida sem causar grandes desvios.

Para que se pudesse retirar essa parcela do potencial interatômico, os autores realizaram uma série de parametrizações a partir do conjunto de dados experimentais de treinamento utilizado para os elementos carbono e hidrogênio no ReaxFF-2008 (Ashraf; Van Duin, 2017). Esse conjunto de dados foi expandido com outros valores empíricos de energia e geometria escolhidos para melhor descrever fases condensadas. Além dessas adições, utilizou-se também cálculos de energia de curta distância e forças geradas pelo potencial ZBL – Ziegler-Biersack-Littmark (Ziegler et al., 1985), utilizado para descrever colisões de alta energia.

Isto posto, foi reportado por Kański et al. (2018) um ganho computacional de 2 a 5 vezes em relação ao potencial ReaxFF puro para um sistema bombardeamento de partículas. Os autores concluem que a alteração de carga implícita desenvolvida pode ser aplicável a qualquer

simulação envolvendo apenas carbono e hidrogênio na qual o ReaxFF puro pudesse ser utilizado.

2.3 Nanofilamentos de Carbono

Nanofilamentos de carbono, ou apenas NTHs (*carbon NanoTHreads*), foram recentemente sintetizados pela primeira vez através da compressão de cristais de benzeno (Fitzgibbons et al., 2015). Esse material desperta interesse na comunidade científica por suas excelentes propriedades mecânicas (Silveira; Muniz, 2017) e possíveis aplicações, que incluem nanofibras de alta performance (Wang; Zhan; Gu, 2020); armazenamento de energia mecânica (ZHAN et al., 2020) e membranas de osmose inversa (Demingos; Pagnussati; Muniz, 2021).

Embora inicialmente conhecidos como DNTs (*Diamond NanoThreads*) pela semelhança da estrutura produzida em FITZGIBBONS et al. (2015) a do carbono diamante, logo descobriu-se que os nanofilamentos de carbonos podem apresentar mais de 50 conformações distintas (Xu; Lammert; Crespi, 2015). Assim, o que caracteriza um NTH é a sua unidimensionalidade e a predominância de ligações em hibridização sp^3 dos carbonos constituintes.

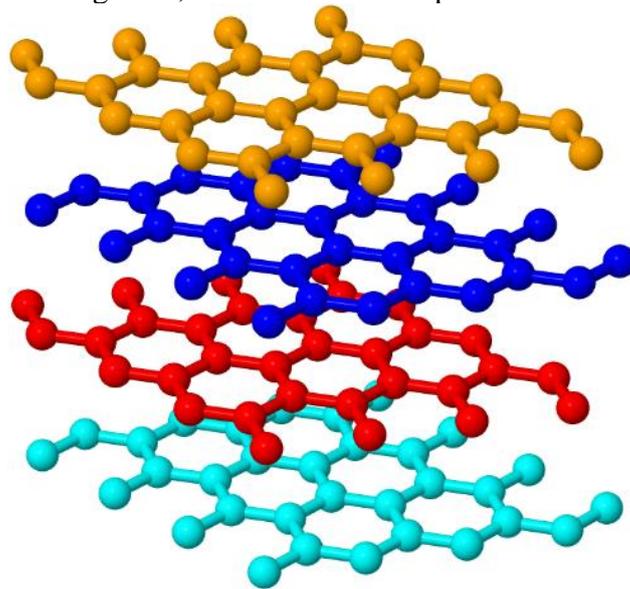
Além dos estudos iniciais, descobriu-se que os NTHs podem também ser sintetizados a partir de uma série de compostos aromáticos como: moléculas derivadas do benzeno, inclusive com grupos funcionais (Silveira; Muniz, 2017), hidrocarbonetos poliaromáticos (Demingos; Muniz, 2018), piridina (Li et al., 2018) e até moléculas com apenas cinco membros (Biswas et al., 2019) (Huss et al., 2021) (Demingos; Balzarette; Muniz, 2021).

Assim, o estudo dos nanofilamentos de carbono demonstra-se como uma área de pesquisa em ascensão, com rápido desenvolvimentos teórico e laboratorial, a qual poderia beneficiar-se por uma maior velocidade computacional nas simulações MD.

2.4 Grafitização

O processo de grafitização pode ser caracterizado a partir dos estudos de Franklin (1951) e Oberlin (1984) pela formação de uma estrutura cristalina composta por átomos de carbono majoritariamente em hibridização sp^2 . Em baixas densidades essa estrutura organiza-se em planos (ou folhas) empilhados, nos quais os átomos estão arranjados em uma rede hexagonal. Ou seja, é o processo no qual átomos de carbono desorganizados, dadas as condições necessárias, assumem a estrutura do carbono grafite. Uma visualização da estrutura do grafite está representada na Figura 3, gerada no software Jmol.

Figura 3: Estrutura do grafite, folhas colorizadas para facilitar a visualização.



Fonte: Repositório AFLOW, criado por Mehl et al. (2017).

3 Metodologia Computacional

O primeiro passo para se examinar a eficiência do potencial interatômico ReaxFF de carga implícita em relação ao ReaxFF original, foi a escolha dos estudos de caso que contextualizariam esta análise. Tal qual mencionado na Introdução (Seção 1), as simulações foram baseadas nos artigos publicados por Silveira e Muniz (2017) e de Tomas; Suarez-Martinez e Marks (2016), que correspondem a um ensaio de tração de nanofilamentos de carbono visando a determinação de propriedades mecânicas e ao processo de grafitação de carbono amorfo, respectivamente. Esses estudos de caso foram selecionados devido à sua relevância prática, e ao fato de estarem relacionados a ocorrência de reações com diferentes frequências: enquanto na simulação do ensaio de tração as reações de interesse ocorrem somente no momento onde o material é fraturado, no processo de grafitação elas ocorrem com ao longo de toda a simulação, sendo responsáveis pela reorganização da estrutura atômica do material

Nesta seção estão descritas a metodologia computacional, as modificações feitas em relação aos estudos referenciados e o tratamento dos dados gerados. Todas as simulações moleculares foram reproduzidas através do software LAMMPS (Plimpton, 1995) pela implementação serial, em uma máquina com processador AMD Ryzen 5 1500X Quad-Core Processor 3.50 GHz, no ambiente Windows.

Na adequação dos protocolos de simulação do ReaxFF ao ci-ReaxFF, foi necessário apenas substituir os comandos de *pair_style* e *pair_coeff* utilizados no potencial puro pelos referentes ao potencial de carga implícita; descritos no material suplementar disponível em (Kański et al., 2018).

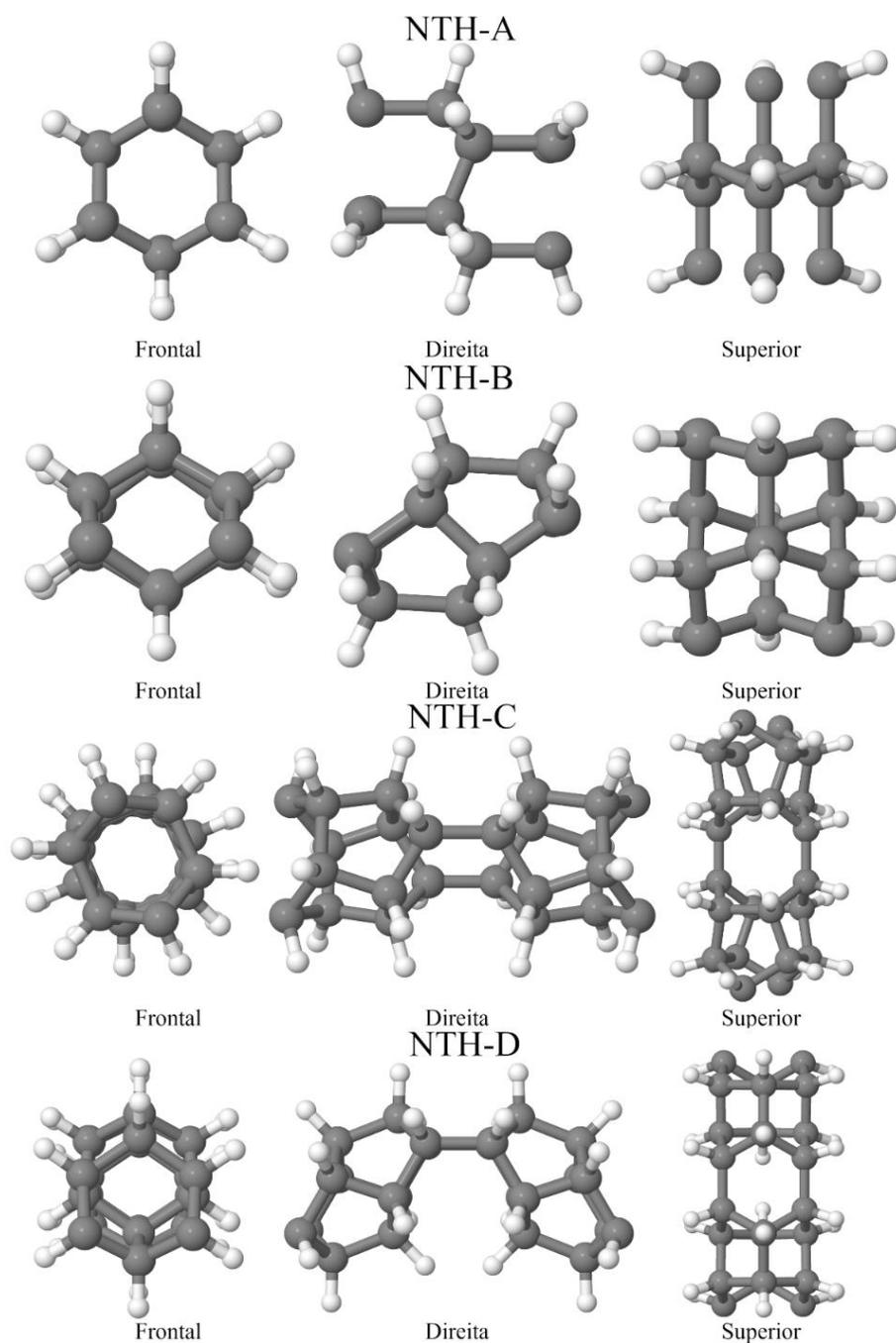
Ao fim de todas simulações, para comparar o desempenho computacional de cada potencial interatômico, foram utilizados os resultados de tempo e performance computacional impressos no *logfile* gerado pelo LAMMPS.

3.1 Ensaio de Tração de Nanofilamentos de Carbono

O estudo de Xu; Lammert e Crespi (2015) propõe uma convenção para a nomenclatura de NTHs a partir da descrição da célula unitária topológica que se repete na estrutura do nanofilamento. Assim como Silveira e Muniz (2017), utilizaram-se nesse estudo os nanofilamentos [123456], [135462], [135462] e [153624]. Para fins de clareza, daqui em diante estes NTHs serão apontados como NTH-A, NTH-B, NTH-C e NTH-D, respectivamente.

Para a condição inicial das simulações foi necessário criar a estrutura dos nanofilamentos de carbono mencionados. Para tanto, foram disponibilizados pelos autores de Silveira e Muniz (2017), arquivos no formato xyz contendo a descrição cartesiana dos átomos na estrutura da célula unitária de cada nanofilamento de carbono estudado. A representação gráfica desses arquivos foi gerada a partir do software de visualização Jmol e está exposta na Figura 4.

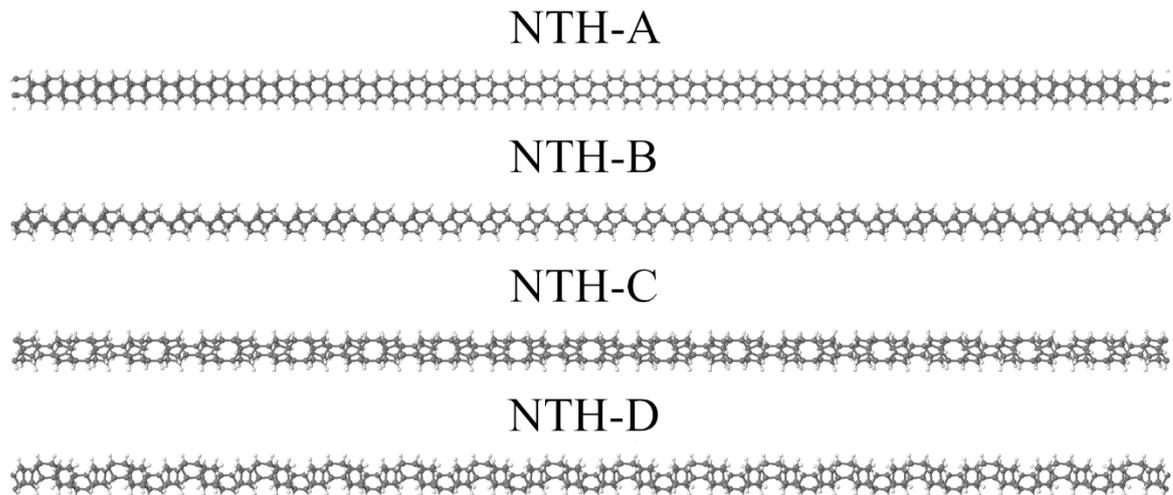
Figura 4: Vistas da célula unitária dos nanofilamentos utilizados.



Como os NTHs possuem um arranjo periódico, foi possível replicar as células unitárias através de uma rotina no software SciLab, também cedida pelos autores. Assim, gerou-se os

nanofilamentos de carbono pela reprodução de cada célula unitária 150 vezes, formando as estruturas para NTH-A (840 átomos), NTH-B (720 átomos), NTH-C (768 átomos) e NTH-D (768 átomos) expostas na Figura 5, criada no software Jmol.

Figura 5: Nanofilamentos de carbono utilizados nos ensaios de tração



Uma vez construídos os NTHs no tamanho desejado, as simulações puderam então ser conduzidas. O protocolo de simulação utilizado foi análogo a do artigo referenciado e corresponde à etapa de relaxação e ao ensaio de tração. A relaxação é conduzida em uma temperatura de 0,1 K por tempo de simulação de 20 ps e passo de tempo de 0,2 fs. Enquanto o ensaio de tração, com mesmo passo de tempo e temperatura (excetuando a condição a 300 K discutida na Seção 4.1.1 para o NTH-A e NTH-C), a uma taxa de deformação de $5E-3 \text{ ps}^{-1}$ na direção z até que ocorresse a ruptura – normalmente após outros 60 ps de simulação. Visando um tempo de processamento menor, a taxa de deformação utilizada foi dez vezes maior que a de referência, pois verificou-se que esse parâmetro não afeta significativamente os resultados.

O ensaio de tração foi então simulado para ambos potenciais em cada nanofilamento e, para que se pudesse apurar as propriedades mecânicas de interesse para o ensaio de tração, foram impressos a cada 1000 *timesteps* da simulação as variáveis de interesse. Sendo essas: os comprimentos do sistema na direção z (de onde a tração é aplicada), a tensão τ_{zz} média dos átomos e a distância interatômica calculada para uma ligação carbono-carbono (C–C) característica, a qual sofre as maiores deformações. Os dados gerados em todas simulações foram analisados utilizando o software Microsoft Excel.

Conforme explicado em Silveira e Muniz (2017), o uso da tensão unidimensional tem por objetivo evitar uma definição arbitrária de uma área de seção transversal em cada NTH e

também permitir uma comparação direta dos resultados com outros materiais unidimensionais de diâmetros inferiores a 1 nm. Assim, utilizando-se dos valores gerados pelo LAMMPS para a tensão τ_{zz} foi possível calcular a tensão unidimensional no NTH segundo a Equação (14):

$$\tau_{1-D} = \tau_{zz} \cdot n / L_z \quad (14)$$

sendo τ_{1-D} a tensão unidimensional em todo nanofilamento, τ_{zz} a tensão média dos átomos no sentido z , n o número de átomos e L_z o comprimento na direção de deformação.

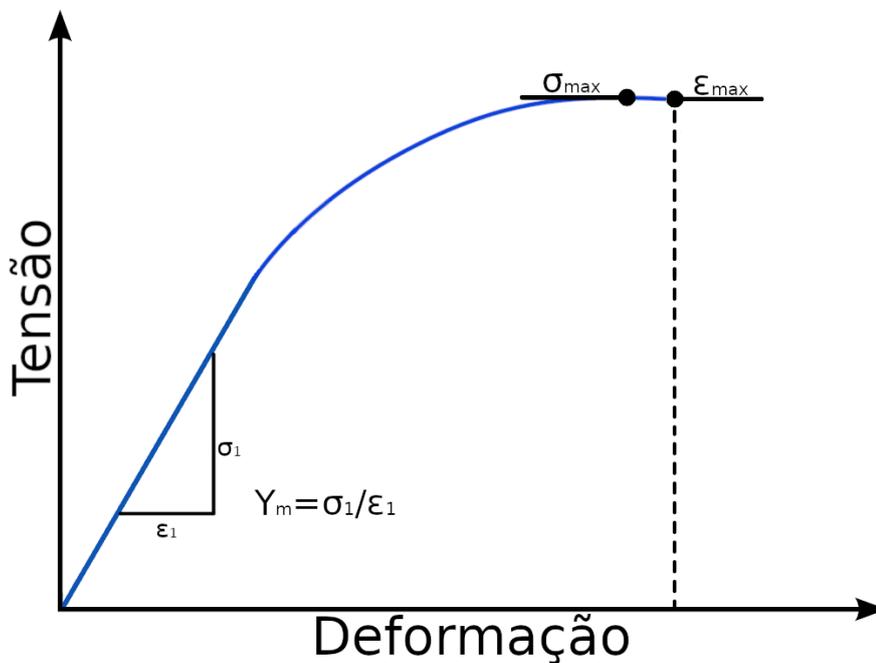
Já o cálculo da deformação foi realizado de acordo com a Equação (15):

$$\varepsilon = (L_z - L_{z0}) / L_{z0} \quad (15)$$

onde L_z corresponde ao comprimento total do nanofilamento de carbono na direção de deformação e L_{z0} ao comprimento no início da deformação.

De posse dos valores de τ_{1-D} e ε ao longo da simulação, foram construídos seus respectivos gráficos de tensão-deformação, dos quais se extraiu os valores para o módulo de Young (Y_m), a tensão máxima de tração (σ_{max}) e a deformação de ruptura (ε_{max}). A disposição clássica de um diagrama tensão-deformação está ilustrada na Figura 6, bem como a interpretação gráfica das variáveis de interesse.

Figura 6.: Diagrama de tensão-deformação genérico, destacando Y_m , σ_{max} e ε_{max} .



Como citado anteriormente, a distância da ligação C–C característica do NTH (a que sofre maior deformação e leva à ruptura do material) foi também medida ao longo de cada simulação através de cálculos geométricos.

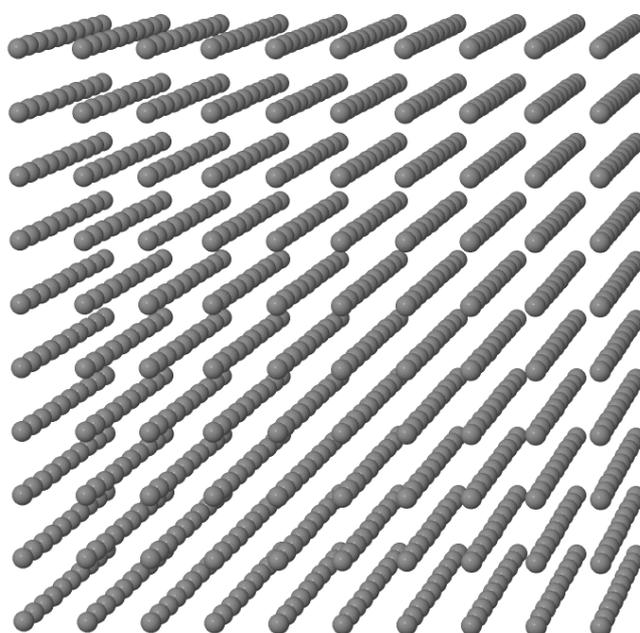
3.2 Processo de Grafitização de Carbono Amorfo

O protocolo de simulação para o processo de grafitização de carbono amorfo descrita em de Tomas; Suarez Martinez e Marks (2016), faz uso de uma supercélula inicial contendo $32 \times 32 \times 32$ átomos de carbono. Ao todo, seriam 32768 átomos simulados durante mais de $4E6$ passos de tempo, o que geraria uma demanda computacional significativa, que foi considerada desnecessária para o escopo deste trabalho.

Conseqüentemente, decidiu-se por reduzir o tamanho da supercélula para $10 \times 10 \times 10$, totalizando 1000 átomos de carbono. Apesar da modificação, essas simulações ainda requereriam um período de processamento longo (mais de uma semana), assim optou-se por simular a grafitização de carbono amorfo apenas para o caso de densidade igual a 1,5 g/cc.

Com as alterações propostas, calculou-se a distância necessária entre os átomos de carbono para gerar uma supercélula com a densidade de 1,5 g/cc. Com este resultado, criou-se no LAMMPS a caixa de simulação, subsequentemente populada por átomos de carbono na distância requerida de 2,37 Å entre si. Uma visualização gerada no Jmol da estrutura cúbica inicial está apresentada na Figura 7.

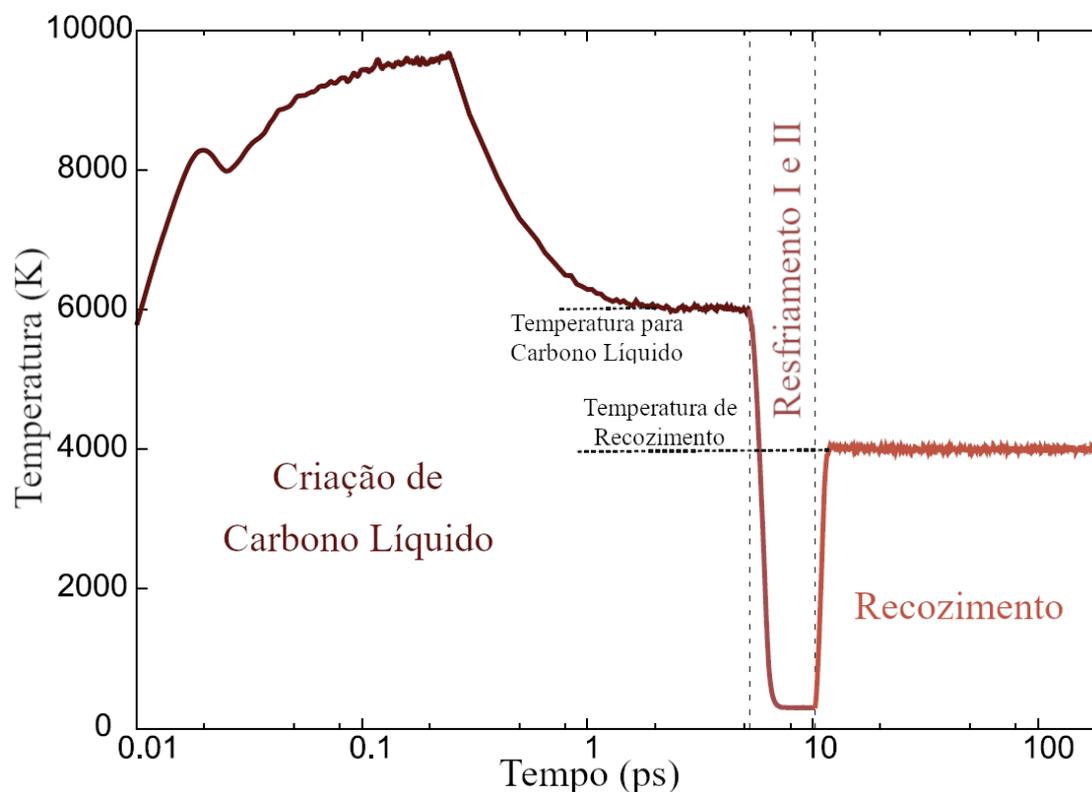
Figura 7: *Simple Cubic Lattice* (supercélula) de átomos de carbono criada.



Antes de iniciar as simulações moleculares, outra importante modificação foi implementada. Uma vez que os resultados de de Tomas; Suarez-Martinez e Marks (2016) demonstram um grau avançado de grafitação no ponto intermediário (200 ps), e visando um período total de processamento reduzido, optou-se por concluir as simulações no tempo de simulação de 200 ps ao invés de conduzi-las pelos 400 ps propostos na referência.

Considerando todas alterações propostas, buscou-se replicar o protocolo de simulação descrito em de Tomas; Suarez Martinez e Marks (2016). Essa rotina está dividida em quatro etapas, cujo perfil de temperaturas está apresentado no gráfico da Figura 8.

Figura 8: Perfil de temperatura na criação do carbono amorfo e subsequente grafitação.



Fonte: Adaptado de de Tomas; Suarez Martinez e Marks (2016).

No primeiro estágio, que diz respeito a criação de carbono líquido a partir da supercélula mencionada, deve-se estabilizar a temperatura do sistema em 6000 K por um tempo de simulação de 5 ps. Pelo fato do sistema começar em uma condição instável, há um pico de temperatura antes que ocorra a consolidação a 6000 K.

Isso posto, o passo de tempo utilizado nesse estágio deve ser baixo o bastante para permitir que a simulação molecular acompanhe as rápidas modificações na estrutura sem que ocorram perdas de informação. Sendo assim, adota-se um passo de tempo de 0,05 fs.

Uma vez gerado o carbono líquido, a posição dos átomos de carbono dentro da caixa de simulação assume uma distribuição aleatória. Esta é a condição desejada para que se possa formar uma estrutura sólida amorfa; portanto o próximo passo deve contemplar o resfriamento abrupto do carbono líquido.

O período de resfriamento é dividido em dois estágios, aqui referidos como Resfriamento I e Resfriamento II. No primeiro estágio, utiliza-se do mesmo passo de tempo curto (0,05 fs) para um decréscimo linear na temperatura de 6000 K para 300 K por um tempo de simulação de 1 ps. Já no Resfriamento II, o passo de tempo é alterado para 0,1 fs e a temperatura é mantida em 300 K por um tempo de simulação de 4 ps. O novo passo de tempo é utilizado pelo restante das simulações. Por fim, a amostra de carbono amorfo é reaquescida a 3500 K e mantida nessa temperatura por um período de 200 ps na etapa denominada de Recozimento. É no percurso dessa fase que deve ocorrer a grafitação da estrutura amorfa.

Para que se pudesse verificar o desenvolvimento da grafitação foram gerados arquivos das coordenadas atômicas no formato xyz e cfg a cada 10 ps ao longo das simulações efetuadas para cada versão do potencial interatômico. Esses arquivos foram usados para um exame visual do processo e em uma análise quantitativa através de rotinas computacionais desenvolvidas no software Matlab.

O primeiro processo de análise utilizado compreende a caracterização e contagem da hibridização dos átomos de carbono de acordo com suas ligações. O método adotado foi criado pelo grupo de pesquisa e sua estrutura de cálculo é apresentada por Christmann (2018), onde foi desenvolvida para na análise da estrutura de carbono durante o processo de pirólise do óxido de grafite, e consiste na contagem de vizinhos para cada átomo de carbono.

Como o presente estudo emprega apenas átomos de carbono, o número de vizinhos já representa o número de ligações C–C e, conseqüentemente, a hibridização. Considerou-se a distância limite (*cutoff*) na contagem de vizinhos como sendo 1,85 Å, sendo a hibridização sp caracterizada por duas ligações, sp² por três ligações e sp³ por quatro ligações.

Ademais, a segunda rotina empregada foi usada para a contagem do tamanho e quantidade dos anéis de carbono. O código emprega a mesma definição de ligação pela distância de átomos vizinhos, mas utiliza-se dela para identificar uma cadeia de ligações que caracterize um anel. A contagem de anéis foi feita para anéis entre 5 e 8 átomos de carbono.

4 Resultados

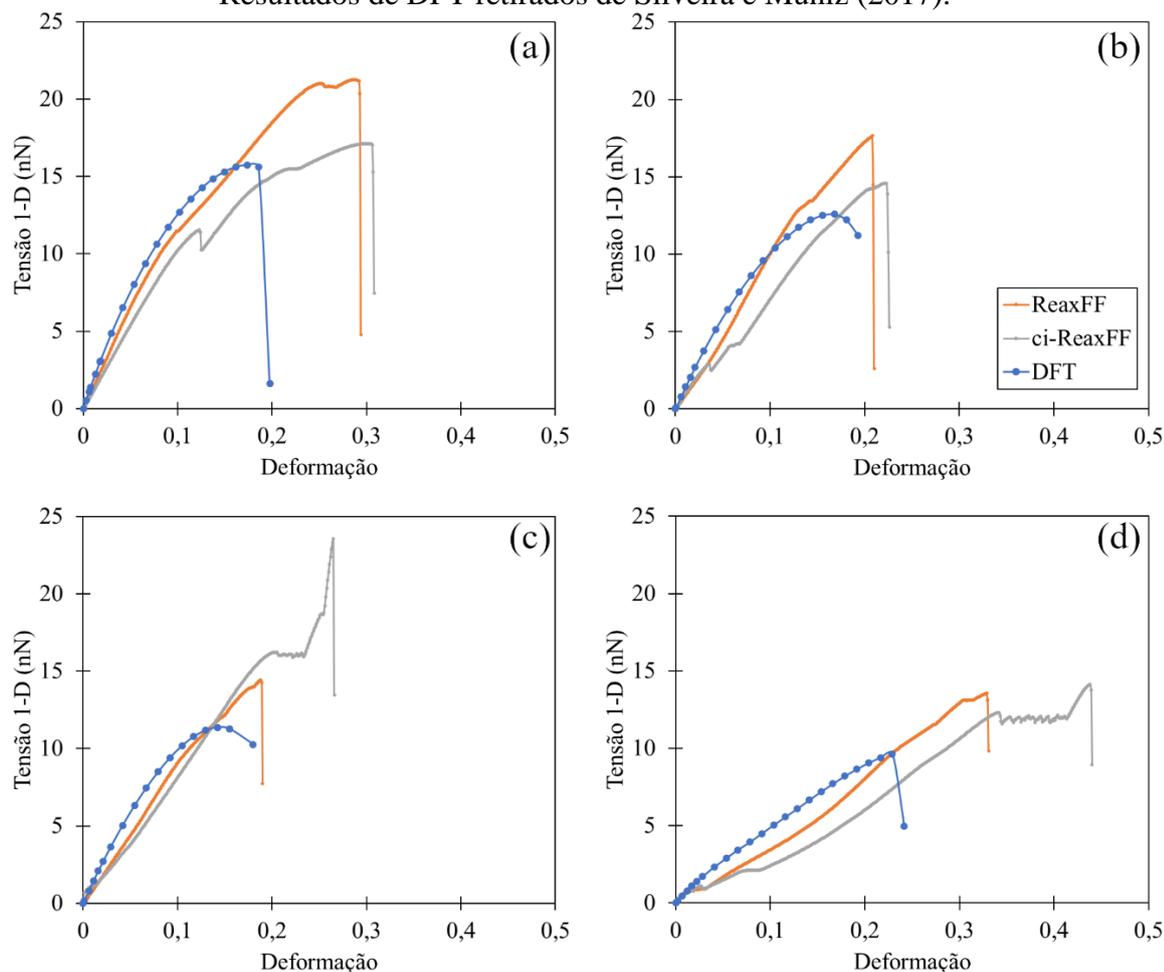
Assim como apresentado anteriormente, os potenciais interatômicos ReaxFF e ci-ReaxFF foram comparados à luz de dois cenários: no ensaio de tração de quatro NTHs distintos e no processo de grafitação de carbono amorfo. Os resultados expostos na sequência estão divididos em relação às propriedades físico-químicas e ao custo computacional dos potenciais interatômicos para cada caso estudado.

4.1 Ensaios de Tração de Nanofilamentos de Carbono

4.1.1 Análise do Processo

Uma vez concluídas as simulações, foi possível construir os diagramas de tensão-deformação, conforme ilustrados na Figura 9. Estes foram comparados aos resultados obtidos pelos cálculos de primeiros princípios (DFT) reportados em SILVEIRA e MUNIZ (2017).

Figura 9: Diagramas tensão-deformação (a, b, c, d) dos respectivos NTHs (A, B, C, D). Resultados de DFT retirados de Silveira e Muniz (2017).



Desses gráficos extraiu-se os valores para o módulo de Young (Y_m), a tensão máxima de tração (σ_{max}) e a deformação de ruptura (ϵ_{max}), sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades mecânicas calculadas para cada NTH.

Y_m (nN)				
Nanofilamento	DFT*	ReaxFF*	ReaxFF	ci-ReaxFF
NTH-A	168,0	136,0	135,0	102,1
NTH-B	130,0	88,0	86,1	107,7
NTH-C	125,0	87,0	84,5	65,9
NTH-D	64,0	83,0	83,2	43,1
σ_{max} (nN)				
Nanofilamento	DFT*	ReaxFF*	ReaxFF	ci-ReaxFF
NTH-A	15,7	21,5	21,3	17,1
NTH-B	12,6	17,9	17,7	14,6
NTH-C	11,3	14,6	14,4	23,6
NTH-D	9,7	13,7	13,6	14,1
ϵ_{max}				
Nanofilamento	DFT*	ReaxFF*	ReaxFF	ci-ReaxFF
NTH-A	0,175	0,290	0,294	0,308
NTH-B	0,168	0,206	0,209	0,225
NTH-C	0,143	0,187	0,190	0,266
NTH-D	0,230	0,327	0,331	0,440

Fonte: Valores marcados com asterisco (*) retirados de Silveira e Muniz (2017).

Apesar da redução no tamanho dos NTHs e das demais mudanças realizadas para as simulações com o potencial ReaxFF; os ensaios de tração conduzidos neste trabalho apresentaram valores próximos (máximo de 3% de desvio) aos valores de referência para o mesmo potencial interatômico no estudo de Silveira e Muniz (2017). Esta observação valida a comparação direta dos resultados obtidos para o ci-ReaxFF com os valores de referência.

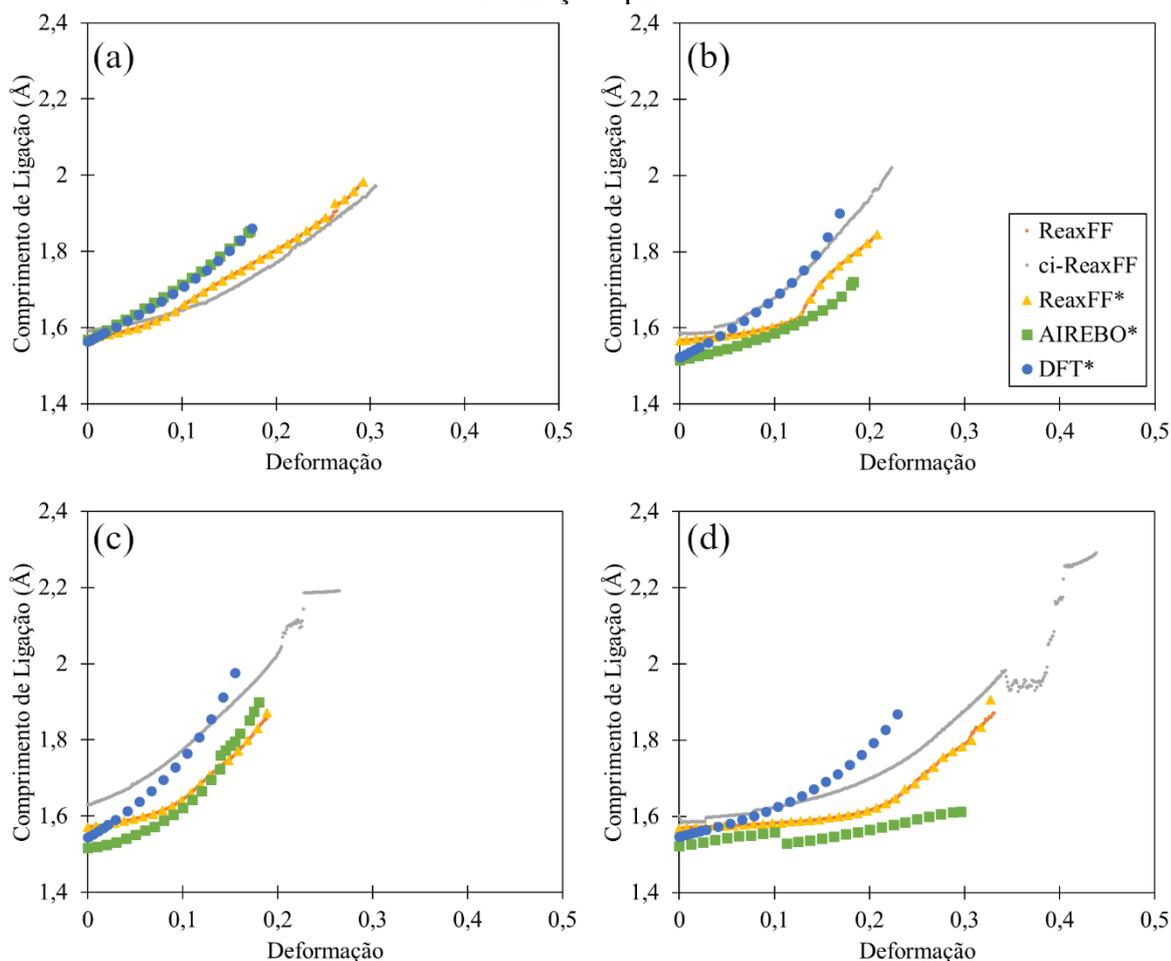
Observou-se que, assim como o potencial ReaxFF, o potencial de carga implícita demonstrou uma superestimação para os valores de tensão máxima de tração e deformação de ruptura, enquanto os valores para o módulo de Young foram subestimados. Ademais, o ci-ReaxFF exibiu um viés para o comportamento dúctil, com valores de deformação de ruptura consistentemente maiores que os gerados pela DFT ou pelo ReaxFF. Esses desvios são esperados, visto que dados diferentes foram usados na parametrização de cada versão do ReaxFF. Em algumas propriedades, os valores decorrentes do ci-ReaxFF produziram resultados mais próximos aos gerados pela DFT que o ReaxFF, em especial para o NTH-B. Entretanto, na

maioria dos casos, o potencial de carga implícita manifestou desvios maiores que o ReaxFF puro.

Entretanto uma avaliação qualitativa dos diagramas de tensão-deformação apresentados na Figura 9 demonstra uma série de comportamentos não-físicos gerados pelo ci-ReaxFF. Um desses desvios é a presença de alívios de tensão pontuais, notavelmente nas curvas dos nanofilamentos A e B. Já as curvas dos nanofilamentos C e D manifestam a criação de platôs que caracterizariam uma deformação plástica, incondizente com o comportamento real destes NTHs.

Para melhor compreensão das artificialidades geradas durante as simulações, traçou-se os gráficos da Figura 10 onde está exposta a progressão do comprimento da ligação C–C mais deformada de cada nanofilamento ao longo dos ensaios de tração.

Figura 10: Comprimento da ligação C–C característica de para cada NTH em função da deformação aplicada.

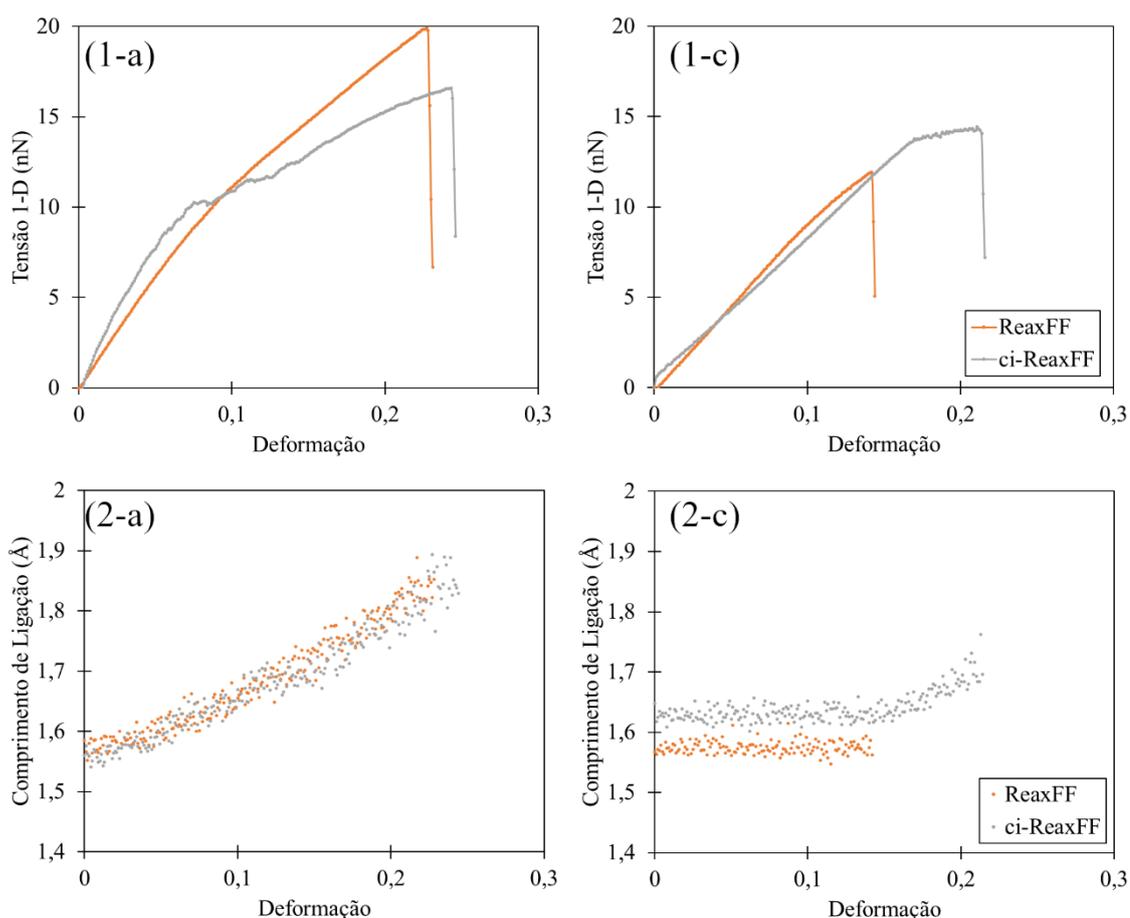


Fonte: Valores marcados com asterisco (*) retirados de Silveira e Muniz (2017).

A Figura 10 evidencia a dificuldade que o potencial *ci-ReaxFF* demonstrou para simular a estrutura dos nanofilamentos C e D ao longo do ensaio de tração. Verificou-se distorções nas ligações carbono-carbono desses NTHs que acarretaram em resultados não-físicos para o comprimento de ligação ao ultrapassarem o limite aceitável, baseado nos valores gerados pela DFT, de 2 Å.

A fim de verificar se o comportamento não-físico apresentado pelo NTH-C poderia ser atenuado caso houvesse uma maior agitação atômica, realizaram-se outros ensaios de tração nos NTHs A e C a temperatura ambiente. Utilizou-se a mesma rotina das simulações anteriores alterando a temperatura do sistema de 0,1 K para 300 K. Os resultados dessas simulações estão ilustrados na Figura 11.

Figura 11: (1) Diagramas de tensão-deformação e (2) gráficos de comprimento de ligação em função da deformação aplicada para os ensaios de tração a 300 K dos NTHs A e C.



Embora sem valores de referência para o ensaio de tração nessa temperatura, é possível confirmar que o potencial de carga implícita apresenta resultados mais próximos dos esperados para o NTH-C nessas condições, porém ainda com um acréscimo do comprimento de ligação e

Os valores são fornecidos pelo LAMMPS e obtidos da média do tempo simulado em cada etapa, sendo classificados em: T_p (*pair*), que diz respeito ao tempo gasto em todas interações interatômicas (para o ReaxFF e ci-ReaxFF), T_n (*neigh*), referente ao tempo gasto com a lista de vizinhos, T_c (*comm*), tempo de comunicação com o processador, T_{out} (*output*), tempo gasto gerando os arquivos de saída, T_m (*modify*), o tempo utilizado no cálculo dos *fixes*, e T_o (*other*), é o tempo restante.

Ao se analisar esses resultados, percebe-se primeiramente que a maior parcela de tempo na simulação é consumida com o cálculo das interações T_p , sendo essa muito superior às usadas nas demais tarefas (acima de 80%). Esta característica justifica a necessidade de se economizar tempo na etapa de cálculo das interações, sendo que grande parte do processamento é atribuído ao cálculo dinâmico de cargas para a avaliação da contribuição eletrostática (Kański et al., 2018).

Observa-se, portanto, uma redução no tempo de processamento gasto na categoria T_p das simulações utilizando o ReaxFF de carga implícita em todos os casos. Este é o comportamento esperado para o potencial, e evidencia as diferenças geradas pela omissão das interações eletrostáticas.

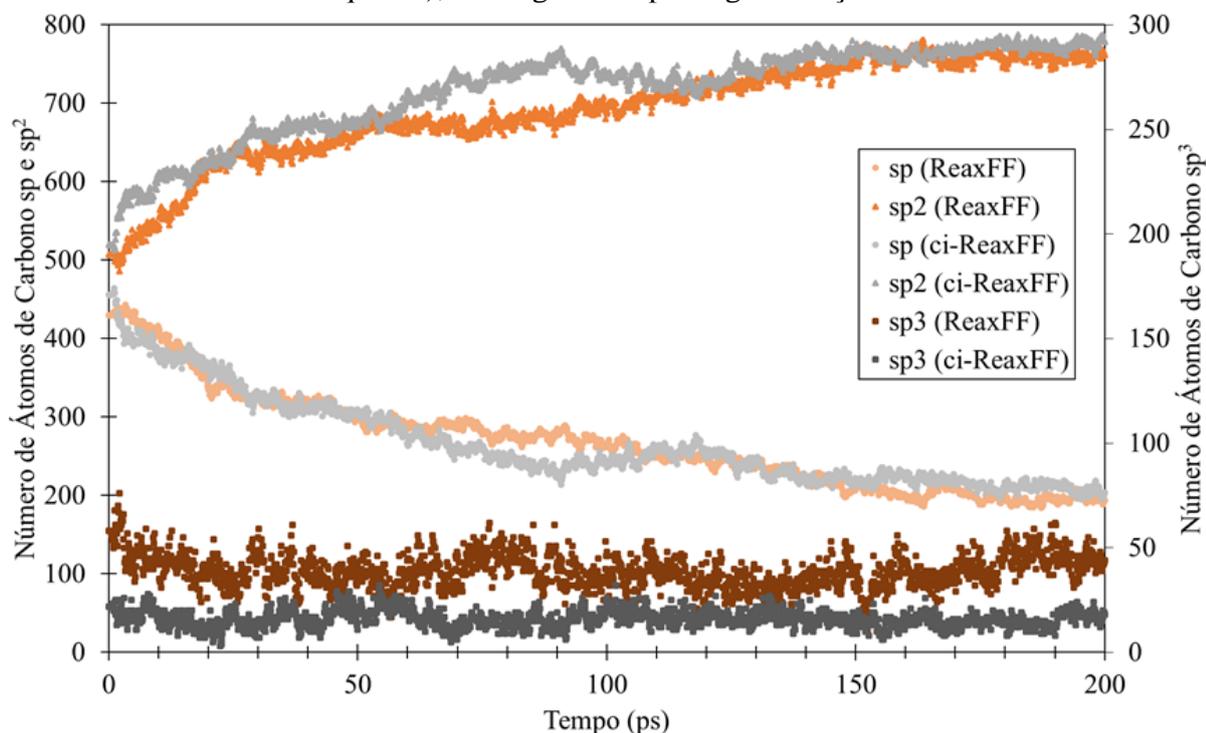
Além da eliminação do processo de equilibração de cargas, que dá o nome ao potencial, o ci-ReaxFF também modifica a distância de *cutoff* utilizada para os cálculos das interações de van der Waals de 10 Å no ReaxFF puro para 7 Å. Essa alteração também contribui para a redução no tempo de processamento da categoria T_p observada para as simulações.

4.2 Grafitação de Carbono Amorfo

4.2.1 Análise do Processo

Após conduzir as simulações da grafitação de carbono amorfo a 1,5 g/cc para ambos potenciais, os resultados foram tratados através de duas rotinas no software Matlab conforme mencionado na Seção 3.2. A primeira delas foi utilizada para contabilizar a hibridização das ligações de carbono ao longo das simulações, que reflete o grau de grafitação da amostra. Os resultados estão expostos na Figura 12 e na Tabela 4.

Figura 12: Número de átomos de carbono em cada hibridização, sp e sp^2 (a direita) e sp^3 (a esquerda), ao longo da etapa de grafitação.



No gráfico da Figura 12 estão traçadas curvas representando o número de átomos de carbono nas três hibridizações ao longo da etapa de recozimento (na temperatura de 3500 K) para simulações obtidas com cada versão do potencial. Nota-se o comportamento esperado no processo de grafitação, ou seja, há um crescimento no número de ligações sp^2 . Este comportamento é observado tanto para o ReaxFF original quanto para o de carga implícita.

Tabela 4: Percentagem de átomos em cada hibridização na etapa de grafitação de carbono amorfo.

Potencial	Etapa	sp	sp^2	sp^3
ReaxFF*	Amorfos	37,7	60,5	1,7
	200 ps	3,6	95,2	1,2
	400 ps	1,9	97,1	1,0
ReaxFF	Amorfos	43,0	50,7	5,8
	200 ps	19,4	76,2	4,4
ci-ReaxFF	Amorfos	45,6	52,0	2,2
	200 ps	20,4	77,8	1,8

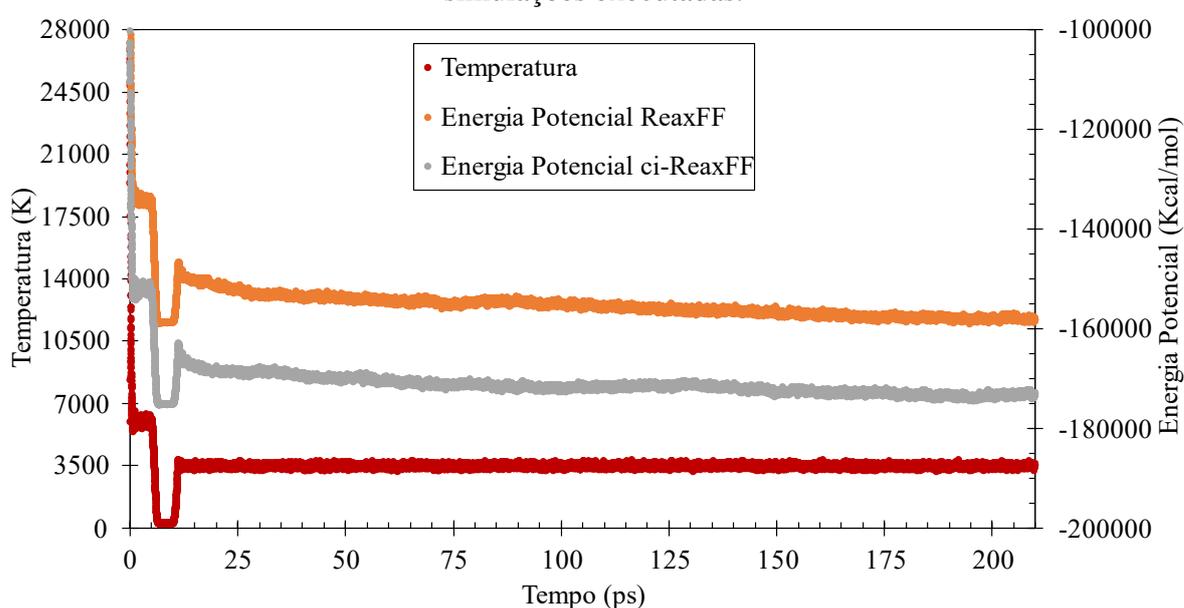
Fonte: Valores marcados com asterisco (*) retirados de de Tomas; Suarez Martinez e Marks (2016).

Todavia, ao se consultar os valores de referência, mostrados na Tabela 4, nota-se uma discrepância significativa entre os resultados gerados através do potencial ReaxFF neste estudo e os obtidos por de Tomas; Suarez Martinez e Marks (2016). Essa diferença pode ser atribuída

a uma série de fatores, como à redução do número total de átomos simulados de 32768 para 1000. Apesar de ambos estudos terem sido realizados para uma densidade de 1,5 g/cc, a quantidade menor de átomos de carbono, e por consequência um tamanho menor da caixa de simulação, induz a uma maior periodicidade nas estruturas geradas dificultado a formação de planos de carbono que são formados por átomos de hibridização sp^2 . Em função disto, os átomos de carbono possuem um número menor de alternativas para reorganização das suas ligações, diminuindo a velocidade de conversão do processo de grafitação. Também podem ser apontadas como causas para a discrepância o tempo total de simulação reduzido, e a diferente parametrização do ReaxFF usada pelos autores.

Em se sabendo desta divergência, construiu-se o gráfico da Figura 13 a fim de verificar o desenvolvimento do processo de grafitação. Observa-se que durante a etapa de temperatura de 3500 K há a lenta queda da energia potencial, mostrando que o sistema está sendo modificado em direção a uma estrutura mais estável.

Figura 13: Evolução da temperatura (eixo à esquerda) e energia potencial (eixo à direita) nas simulações executadas.



Com o aumento das ligações sp^2 mencionado anteriormente e a tendência na redução da energia potencial vista na Figura 13; pode-se afinal concluir que as simulações conduzidas caracterizam o processo de grafitação, apesar de desvios em relação aos valores de referência.

Empregando cortes com 5 Å de espessura realizados em cada direção, foram tirados os *snapshots da simulação* apresentados na Figura 14. As imagens rotuladas como “Carbono Amorfo”, dizem respeito a estrutura formada ao fim do processo de resfriamento a 300 K do

carbono líquido criado no início das simulações. É notável a diferença dessas estruturas amorfas com a estrutura organizada gerada ao final da etapa de recozimento.

Figura 14: Exemplo de estruturas formadas na simulação usando cada potencial.

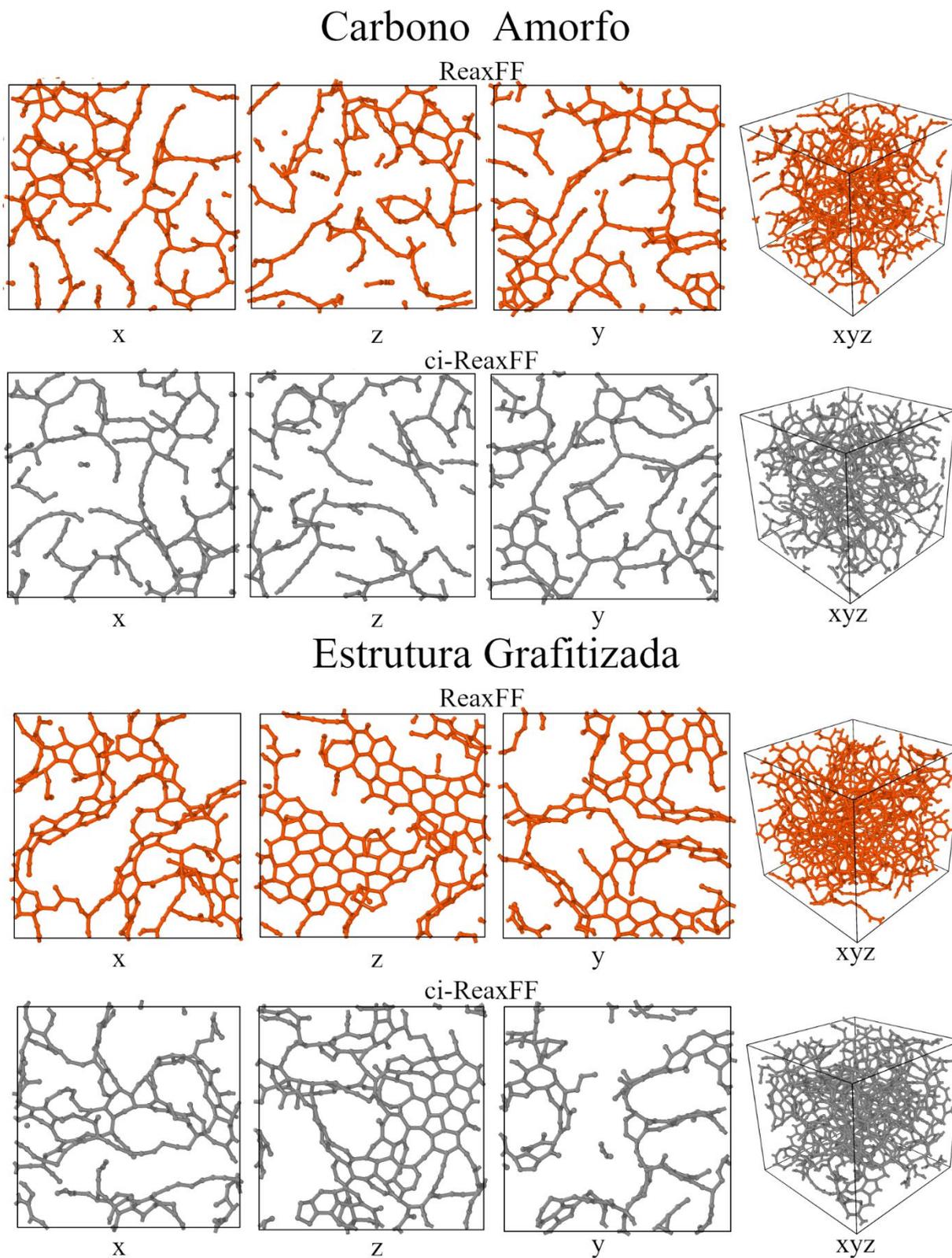
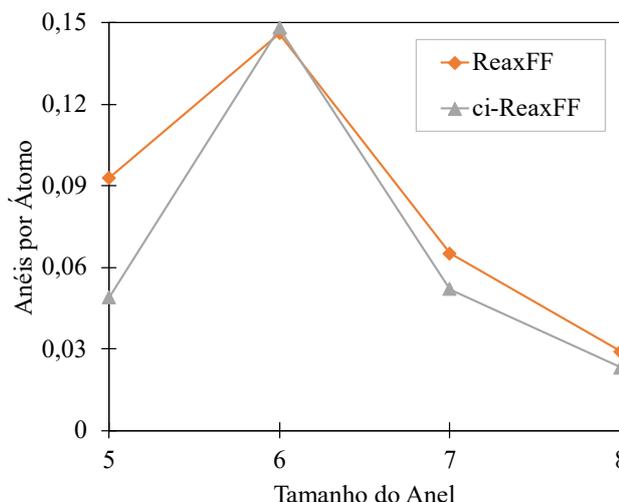


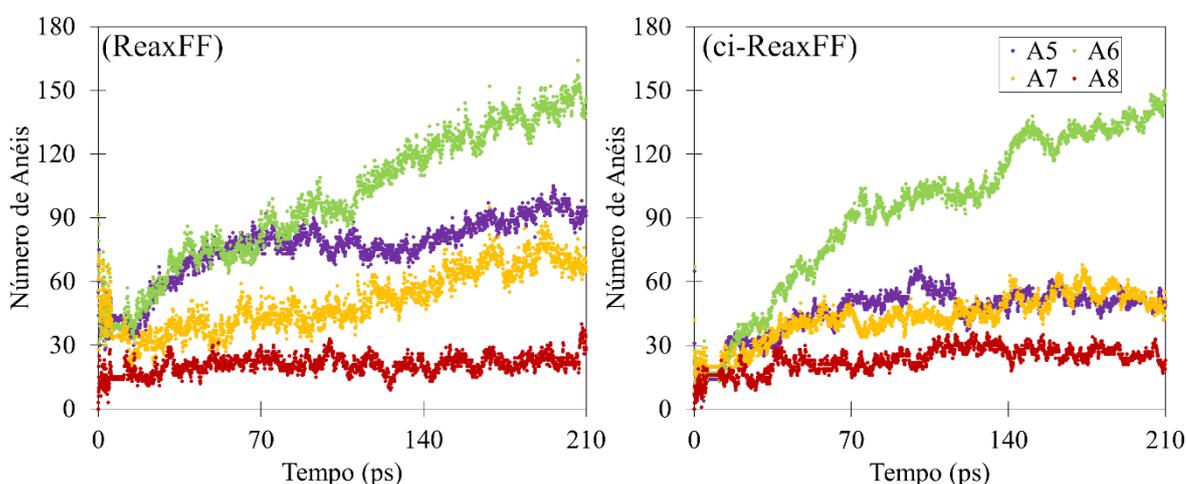
Figura 15: Número de anéis na estrutura final gerada para cada potencial.



O diagrama da Figura 15 apresenta o número de anéis (de 5 a 8 carbonos) presentes na estrutura final gerada após a grafitação. A estrutura real do grafite possui uma concentração de 0,5 hexágonos por átomo de carbono, enquanto as estruturas geradas possuem aproximadamente 0,15. No artigo referenciado (de Tomas; Suarez Martinez e Marks, 2016) a fração final (em 400 ps) foi de aproximadamente 0,26 anéis de 6 membros por átomo de carbono.

Ilustrado na Figura 16 está o crescimento do número de anéis de 5 a 8 carbonos nas estruturas geradas durante a grafitação. Ao analisar o gráfico constata-se que estas estruturas possivelmente ainda estariam se desenvolvendo e, caso a simulação fosse rodada por mais passos de tempo, a estrutura final poderia assemelhar-se mais à do carbono grafite.

Figura 16: Número de anéis de diferentes tamanhos presentes na estrutura ao longo do tempo de simulação.



4.2.2 Análise do Custo Computacional

No intuito de visualizar o ganho computacional proporcionado pelo potencial ci-ReaxFF, os resultados estão apresentados em função da performance computacional na Tabela 5.

Tabela 5: Performance computacional nas etapas de grafitação; valores em [timesteps/s].

Potencial	Carbono Líquido	Resfriamento I	Resfriamento II	Recozimento
ReaxFF	4,175	4,31	4,372	4,082
ci-ReaxFF	7,478	7,754	7,861	7,282

Embora o potencial de carga implícita apresente outra vez uma velocidade de processamento maior que o ReaxFF puro; nesta aplicação o ganho é de no máximo 1,8 vezes. Acredita-se que esta diminuição na eficiência do potencial se deva ao fato de que a simulação de grafitação envolve apenas átomos de carbono, de forma que a etapa de equalização de cargas no potencial ReaxFF puro é menos computacionalmente pesada. Outro possível motivo é a maior frequência de ocorrência de reações neste processo se comparado ao estudo de caso anterior; visto que uma parcela maior de tempo estaria sendo usada nas outras etapas do ReaxFF (cálculo de vizinhos, número de coordenação local, ordem de ligação, etc.) além do cálculo das cargas dinâmicas.

Tabela 6: Fração do tempo computacional para cada parcela da simulação; valores em [%].

ReaxFF				
Section	Carbono Líquido	Resfriamento I	Resfriamento II	Recozimento
T _p	79,51	79,34	79,03	80,00
T _n	0,05	0,05	0,05	0,05
T _c	0,02	0,01	0,01	0,02
T _{out}	0,00	0,00	0,00	0,00
T _m	20,41	20,60	20,90	19,93
T _o	0,01	0,00	0,00	0,00
ci-ReaxFF				
Section	Carbono Líquido	Resfriamento I	Resfriamento II	Recozimento
T _p	76,21	75,80	75,60	76,66
T _n	0,04	0,04	0,04	0,04
T _c	0,02	0,02	0,02	0,02
T _{out}	0,01	0,01	0,01	0,02
T _m	23,71	24,13	24,33	23,25
T _o	0,01	0,01	0,00	0,01

Os resultados para a relação da percentagem de tempo gasto pelo processador em cada categoria das simulações são apresentados na Tabela 6. Novamente, há uma notável redução no tempo de processamento na categoria *pair* das simulações. Esta diminuição pode ser atribuída aos mesmos fatores discutidos anteriormente no que diz respeito as simulações dos ensaios de tração na Seção 4.1.2.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Este trabalho relatou a análise comparativa da eficiência computacional entre os potenciais interatômicos ReaxFF e ci-ReaxFF quando aplicados nas simulações para o ensaio de tração de NTHs e para a grafitação de carbono amorfo. Ademais, os resultados gerados foram avaliados em relação aos valores de referência encontrados nos artigos estudados para cada processo.

Para o estudo do ensaio de tração de NTHs, o potencial ci-ReaxFF apresentou um ganho computacional significativo em relação ao potencial puro, mostrando-se até 2,4 vezes mais rápido. Os resultados, entretanto, exibiram uma série de comportamentos não-físicos como uma tendência à ductilidade e comprimentos de ligação acima do esperado. Provou-se também que parte destes desvios pode ser evitada caso haja uma maior agitação atômica no sistema simulado.

Nos testes de grafitação as alterações empregadas nesse trabalho infelizmente dificultaram uma comparação direta dos valores gerados com os do artigo de de Tomas; Suarez Martinez e Marks (2016). Apesar disso, provou-se que o processo de grafitação ocorreu, embora em um grau inferior, e que ambos potenciais apresentaram resultados similares quanto à fração de carbono em hibridização sp^2 (diretamente associada ao grau de grafitação), sendo que o ci-ReaxFF os gerou em uma taxa 1,8 vezes mais veloz.

Assim, conclui-se que a alteração de carga implícita no ReaxFF é um caminho viável para aumentar a performance computacional em simulações envolvendo apenas carbono e hidrogênio, mas ainda são necessários mais estudos que avaliem a confiabilidade desse potencial em casos específicos. O desenvolvimento de novas parametrizações do ci-ReaxFF com um conjunto mais amplo de dados para hidrocarbonetos e alótropos de carbono, ou estendido a outros elementos químicos, permitirá avaliar melhor o ganho de desempenho e qualidade de resultados em diferentes cenários de interesse prático.

REFERÊNCIAS

- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. **The Journal of Chemical Physics**, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957.
- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. I. General method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 31, n. 2, p. 459–466, 1959.
- ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. **The Journal of Chemical Physics**, v. 72, n. 4, p. 2384–2393, 1980.
- ASHRAF, C.; VAN DUIN, A. C. T. Extension of the ReaxFF Combustion Force Field toward Syngas Combustion and Initial Oxidation Kinetics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 5, p. 1051–1068, 9 fev. 2017.
- BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- BISWAS, A. et al. Evidence for Orientational Order in Nanothreads Derived from Thiophene. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 10, n. 22, p. 7164–7171, 21 nov. 2019.
- BROOKS, B. R. et al. CHARMM: A Program for Macromolecular Energy, Minimization, and Dynamics Calculations*. **Journal of Computational Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 187–217, 1982.
- CHRISTMANN, A. M. **Estudo da pirólise de óxido de grafite em altas pressões com dinâmica molecular reativa**. Porto Alegre: [s.n.].
- DAW, M. S.; BASKES, M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. **Physical Review B**, v. 29, n. 12, p. 6443–6453, 1984.
- DE TOMAS, C.; SUAREZ-MARTINEZ, I.; MARKS, N. A. Graphitization of amorphous carbons: A comparative study of interatomic potentials. **Carbon**, v. 109, p. 681–693, 1 nov. 2016.
- DEMINGOS, P. G.; BALZARETTI, N. M.; MUNIZ, A. R. First-principles study of carbon nanothreads derived from five-membered heterocyclic rings: thiophene, furan and pyrrole. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 23, n. 3, p. 2055–2062, 21 jan. 2021.
- DEMINGOS, P. G.; MUNIZ, A. R. Carbon nanothreads from polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. **Carbon**, v. 140, p. 644–652, 1 dez. 2018.

- DEMINGOS, P. G.; PAGNUSSATTI, R. A.; MUNIZ, A. R. Strain-Tunable Carbon Nanowire-Derived Membranes for Water Desalination. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 125, n. 26, p. 7311–7319, 8 jul. 2021.
- DURRANT, J. D.; MCCAMMON, J. A. Molecular dynamics simulations and drug discovery. **BMC Biology**, v. 9, n. 71, 2011.
- FITZGIBBONS, T. C. et al. Benzene-derived carbon nanowires. **Nature Materials**, v. 14, n. 1, p. 43–47, 1 jan. 2015.
- FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. **Royal Society**, v. 209, n. 1097, p. 196–218, 1951.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation from algorithms to applications**. [s.l.] Academic Press, 2002.
- HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Physical Review A**, v. 31, n. 3, p. 1695–1697, 1985.
- HUSS, S. et al. Scalable Synthesis of Crystalline One-Dimensional Carbon Nanowires through Modest-Pressure Polymerization of Furan. **ACS Nano**, v. 15, n. 3, p. 4134–4143, 23 mar. 2021.
- JANSSENS, A. et al. Comparison of Cluster and Infinite Crystal Calculations on Zeolites with the Electronegativity Equalization Method (EEM). **Journal of Chemical Physics**, v. 99, p. 3251–3258, 1995.
- KAŃSKI, M. et al. Sputtering of octatetraene by 15 keV C₆₀ projectiles: Comparison of reactive interatomic potentials. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 393, p. 29–33, 15 fev. 2017.
- KAŃSKI, M. et al. Development of a Charge-Implicit ReaxFF Potential for Hydrocarbon Systems. **Journal of Physical Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 359–363, 18 jan. 2018.
- KOCBACH, L.; LUBBAD, S. **Reactive interatomic potentials and their geometrical features**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/0908.1540>>.
- LEACH, A. R. **Molecular modelling principles and applications**. [s.l.] Pearson Education Limited, 1996.
- LEE, J. G. **Computational Materials Science**. [s.l.: s.n.].
- LEIMKUEHLER, B.; MATTHEWS, C. **Molecular Dynamics With Deterministic and Stochastic Numerical Methods**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.springer.com/series/1390>>.
- LI, X. et al. Carbon nitride nanowire crystals derived from pyridine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 15, p. 4969–4972, 18 abr. 2018.

- LINDAHL, E.; HESS, B.; VAN DER SPOEL, D. GROMACS 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis **Journal of Molecular Modeling**, 2001.
- MEHL, M. J. et al. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 1. **Computational Materials Science**, v. 136, p. S1–S828, 1 ago. 2017.
- MORTIER, W. J.; GHOSH, S. K.; SHANKAR, S. Electronegativity Equalization Method for the Calculation of Atomic Charges in Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, p. 4315–4320, 1986.
- NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. **Molecular Physics**, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984.
- OBERLIN, A. Carbonization and Graphitization. **Carbon**, v. 22, n. 6, p. 521–541, 1984.
- PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. **Journal of Computational Physics**, n. 117, p. 1–19, 1995.
- RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. [s.l: s.n.].
- RAPPÉ, A. K. et al. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. **American Chemical Society**, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, 1992.
- RAPPE, A. K.; GODDARD III, W. A. Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 3358–3363, 1991.
- RUSSO, M. F.; VAN DUIN, A. C. T. **Atomistic-scale simulations of chemical reactions: Bridging from quantum chemistry to engineering**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. **Anais...** 15 jul. 2011.
- SENFTLE, T. P. et al. The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions. **Computational Materials**, v. 2, 4 mar. 2016.
- SILVEIRA, J. F. R. V.; MUNIZ, A. R. First-principles calculation of the mechanical properties of diamond nanothreads. **Carbon**, v. 113, p. 260–265, 1 mar. 2017.
- STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000.
- TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. **Physical Review B**, v. 37, n. 12, p. 6991–7000, 1988.
- VAN DUIN, A. C. T. et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 18 out. 2001.

WANG, P.; ZHAN, H.; GU, Y. Molecular dynamics simulation of chiral carbon nanothread bundles for nanofiber applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 10, p. 10218–10225, 23 out. 2020.

XIAO, Y. et al. Reaction Mechanism of Embedding Oxidizing Small Molecules in Energetic Materials to Improve the Energy by Reactive Molecular Dynamics Simulations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 48, p. 29144–29154, 5 dez. 2019.

XU, E. S.; LAMMERT, P. E.; CRESPI, V. H. Systematic Enumeration of sp³ Nanothreads. **Nano Letters**, v. 15, n. 8, p. 5124–5130, 12 ago. 2015.

ZHAN, H. et al. High density mechanical energy storage with carbon nanothread bundle. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, 1 dez. 2020.

ZHANG, Y. Y.; PEI, Q. X.; WANG, C. M. Mechanical properties of graphynes under tension: A molecular dynamics study. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 8, 20 ago. 2012.