



Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Weverson Lucas Aguiar De Paula Silva

**Estudo Computacional das Propriedades Térmicas e Mecânicas de
Monocamadas e Nanotubos de Pentagrafinos utilizando Dinâmica
Molecular Clássica**

Brasília

2024

Weverson Lucas Aguiar de Paula Silva

Estudo Computacional das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Monocamadas e Nanotubos de Pentagrafinos utilizando Dinâmica Molecular Clássica

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

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Júnior

Brasília

Maio/2024

At Silva, Weverson Lucas Aguiar de Paula
Estudo Computacional das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Monocamadas e Nanotubos de Pentagrafinos utilizando Dinâmica Molecular Clássica/ Weverson Lucas Aguiar de Paula Silva. -- Brasília, 2024.
68 p.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Júnior

Dissertação (Mestrado) -- Universidade de Brasília, 2024.

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, maio/2024.

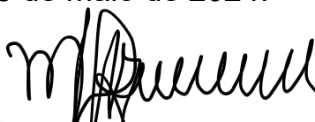
1. Pentagrafino. 2. Propriedades Mecânicas. 3. Propriedades Térmicas. 4. Dinâmica Molecular. 5. ReaxFF. I. Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Júnior, orient. II. Universidade de Brasília. III. Faculdade UnB Planaltina. IV. Estudo Computacional das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Monocamadas e Nanotubos de Pentagrafinos utilizando Dinâmica Molecular Clássica

Weverson Lucas Aguiar de Paula Silva

Estudo Computacional das Propriedades Térmicas e Mecânicas de Monocamadas e Nanotubos de Pentagrafinos utilizando Dinâmica Molecular Clássica

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

Trabalho aprovado. Brasília, 28 de maio de 2024.



Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Júnior
(Orientador – FT/ENE/UnB)



Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Junior
(Examinador Interno – IF/UnB)



Prof. Dr. Gesiel Gomes Silva
(Examinador Externo – IFG)

Brasília

Maio/2024

Dedico este trabalho ao meu filho Benjamin.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus todo poderoso que criou os céus e a Terra, pois sem sua vontade e misericórdia nada ocorre.

Agradeço a minha família que me proporcionou a seguir o caminho até aqui, a minha mãe Adriana, meu pai Jeferson, meu padrasto Udson, minha avó Alzira, meu avô Geraldo (*in memoriam*), meu avô Pedro (*in memoriam*), minha avó Déa (*in memoriam*), minha tia Advá, minha tia avó Onofra e todos os meus irmãos Pedro Gabriel, João Davi, João Victor, João Filipe, Pedro Samuel, Luis Fernando, Isabella e Heitor Antonio.

Agradeço a minha esposa Paula, pessoa por qual tenho um amor e admiração profunda, que me suportou em todos os momentos do nosso relacionamento e por todo processo da minha vida acadêmica e principalmente no processo do mestrado.

Agradeço a equipe de professores e administrativo do programa de pós-graduação em Ciência de Materiais, em especial ao secretário de Pós-Graduação Aristides pelas orientações e paciência, ao Prof. Luiz Ribeiro pelas orientações.

Agradeço ao meu Orientador Marcelo por todas as orientações, atenção e paciência durante todo o meu trajeto do mestrado.

Agradeço aos colegas de mestrado por todos os momentos que passamos juntos, em especial agradeço ao Matheus Generoso por todo suporte e amizade, a Willian e Rayane pelo suporte durante o curso.

Agradeço a Universidade de Brasília pela oportunidade.

“Nem todos os dias o sol brilha.
Às vezes, se uma fria chuva cair, apenas abra o guarda-chuva.
Não existe um mapa de como viver, por isso somos livres.
Você também pode ir a qualquer lugar.

Corra mais rápido que o vento!
Mire mais além do céu!
Você vai encontrar um novo "eu"!
Quando você perceber a coragem desconhecida que dorme no seu coração,
Até a tempestade no seu coração com certeza vai parar...
Por isso, me mostre seu coração valente.”

(Ayumi Miyazaki)

Resumo: O carbono demonstra uma variedade de alótropos em diferentes estados físicos, beneficiando-se de sua capacidade de valência química para gerar uma ampla gama de estruturas. Um novo alótropo bidimensional de carbono, o pentagrafino (PG-ino), foi recentemente apresentado na literatura, em um estudo teórico. Essa estrutura é derivada do pentagrafeno ao incorporar ligações acetilênicas entre átomos de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 . No mesmo estudo, prevê-se que o PG-ino seja estável em até 1000 K com bandgap de 1,0 eV. Apesar de suas propriedades eletrônicas e estruturais já terem sido relatadas na literatura, ainda não foram estudadas suas propriedades mecânicas, tanto em sua forma de monocamada quanto em nanotubos, abrangendo diferentes quiralidades e diâmetros, e este trabalho visa preencher essa lacuna na literatura. A partir disso, foram conduzidas simulações totalmente atomísticas de dinâmica molecular reativa, utilizando o potencial ReaxFF (do inglês *Reactive Force Field*) para realização deste estudo. Nessa perspectiva, os resultados apontam que o módulo de Young das monocamadas de PG-ino é de aproximadamente 51 GPa à temperatura ambiente, enquanto para os nanotubos, independentemente de sua quiralidade, situa-se em torno de 45 GPa. Além disso, observou-se que os sistemas baseados em PG-ino apresentam uma região plástica extensa e relativamente plana antes de atingir o ponto de fratura total (deformação crítica), tanto para os casos uni quanto bidimensional. Em relação às propriedades térmicas, identificou-se um ponto de fusão em aproximadamente 3600 K, acompanhado por uma transição de fase em torno de 1100 K.

Palavras-Chave: Pentagrafino, Propriedades Mecânicas, Propriedades Térmicas, Dinâmica Molecular, ReaxFF.

Abstract: Carbon exhibits a variety of allotropes in different physical states, benefiting from its chemical valence capacity to generate a wide range of structures. A new two-dimensional carbon allotrope, pentagraphene (PG-yne), was recently introduced in a theoretical study. This unique structure is derived from pentagraphene by incorporating acetylenic bonds between sp^2 and sp^3 hybridized carbon atoms. In the same study, it is predicted that pentagraphyne is capable of withstanding temperatures as high as 1000 K, and bandgap of 1.0 eV. Although its electronic and structural properties have been reported in the literature, its mechanical properties have not yet been studied, both in its monolayer form and in nanotubes, covering different chiralities and diameters, and this work aims to fill this gap in the literature. Accordingly, fully atomistic reactive molecular dynamics simulations were conducted using the ReaxFF (Reactive Force Field) potential for this study. In this perspective, the results indicate that the Young's modulus of PG-ene monolayers is approximately 51 GPa at room temperature, while for nanotubes, regardless of their chirality, it is around 45 GPa. Furthermore, it was observed that PG-ene-based systems exhibit an extensive and relatively flat plastic region before reaching the point of total fracture (critical strain), both for uni- and bidimensional cases. Regarding thermal properties, a melting point at approximately 3600 K was identified, accompanied by a phase transition around 1100 K.

Keywords: Pentagraphyne, Mechanical Properties, Thermal Properties, Molecular Dynamics, ReaxFF.

Lista de Figuras

FIGURA 1: DIREÇÕES PARA O VETOR QUIRAL E NANOTUBO DO TIPO ARMCHAIR (BA) ZIGZAG (BB) E QUIRAL(BC).	7
FIGURA 2: ESTRUTURA DO PENTAGRAFENO.	9
FIGURA 3: EXEMPLIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE PENTAGRAFENO.	10
FIGURA 4: ESTRUTURA DO GRAFINO.....	11
FIGURA 5: DIVERSAS ESTRUTURAS DE GRAFINO.	11
FIGURA 6: AS REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS DOS SISTEMAS INVESTIGADOS.....	22
FIGURA 7: RESPOSTA DA ENERGIA TOTAL (CURVA VERDE) E CAPACIDADE TÉRMICA (C_V , CURVA AMARELA) DE PG-INO.	27
FIGURA 8: INSTANTÂNEOS MD REPRESENTATIVOS DO PROCESSO DE AQUECIMENTO DE MONOCAMADAS DE PG-INO.	28
FIGURA 9: CURVA TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA MONOCAMADAS DE PG-INO À TEMPERATURA AMBIENTE QUANDO SUBMETIDAS A TENSÃO UNIAXIAL NA DIREÇÃO X, USANDO UM CONJUNTO NPT.....	29
FIGURA 10 CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO VERDADEIRA GENÉRICA.	30
FIGURA 11: INSTANTÂNEOS MD REPRESENTATIVOS DO PADRÃO DE FRATURA DA MONOCAMADA PG-INO COM TENSÃO UNIAXIAL APLICADA NA DIREÇÃO X, ENQUANTO A DIREÇÃO Y É LIVRE DE TENSÃO.	31
FIGURA 12: INSTANTÂNEOS MD REPRESENTATIVOS PARA A DEFORMAÇÃO DO NANOTUBO PG-INO PARA QUIRALIDADES (6,6) (PAINÉIS (A–D)) E (8,0) (PAINÉIS (E–H)).....	32
FIGURA 13: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA $(n,0)$ PG-INONTS (A) E (n,n) PG-INONTS (B) COM DIFERENTES DIÂMETROS À TEMPERATURA AMBIENTE.	33

Lista de Abreviaturas

AIREBO	Potencial Da Ordem De Ligação Empírica Reativa Intermolecular Adaptativa (do inglês <i>Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order</i>)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (do inglês <i>Density Functional Theory</i>)
GPLv2	LICENÇA PÚBLICA GERAL GNU Versão 2 (do inglês <i>GNU GENERAL PUBLIC LICENSE Version 2</i>)
GROMACS	Máquina Groningen para Simulações Químicas (do inglês <i>GRONingen MACHine for Chemical Simulations</i>)
LACs	Cadeias Atômicas Lineares (do inglês <i>Linear Atomic Chains</i>)
LAMMPS	Simulador Massivamente Paralelo Atômico/Molecular de Grande Escala (do inglês <i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>)
MD	Dinâmica Molecular (do inglês <i>Molecular Dynamics</i>)
NC	Nanotubos de Carbono
NCPM	Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla
NCPU	Nanotubos de Carbono de Parede Única
NPT	Conjunto de Temperatura Constante e Pressão constantes
NTG	Nanotubos de Grafino
NTPG	Nanotubo de Penta-grafeno
NVT	Conjunto de Temperatura Constante e Volume constante
PG-ino	Pentagrafino
PG-inoNT	Nanotubo de Pentagrafino
ReaxFF	Campo de Força Reativo (do inglês <i>Reactive Force Field</i>)
VMD	Visualizador de Dinâmica Molecular (do inglês <i>Visual Molecular Dynamics</i>)
α -NTG	Nanotubos de α -Grafino
γ -NTG	Nanotubos de γ -Grafino

Sumário

1. Introdução	1
1.1 Materiais 2D	2
1.2 Alótropos de Carbono	4
1.3 Grafeno	5
1.4 Nanotubos de Carbono	6
1.5 Penta-grafeno	8
1.6 Nanotubos de Penta-grafeno	9
1.7 Grafinos	10
1.8 γ -grafino	12
1.9 Nanotubos de γ -grafino	12
1.10 Pentagrafino	13
1.11 Dinâmica Molecular e Aplicações	13
2. Metodologia	16
2.1 Dinâmica molecular	16
2.2 Integração numérica	17
2.3 Campos de Força	17
2.4 LAMMPS	19
2.5 Propriedades Mecânicas	19
2.6 Curva Tensão-Deformação	20
2.7 Detalhes Computacionais	21
3. Resultados	26
4. Considerações Finais	35
5. REFERÊNCIAS	36
Apêndice A – Artigo Publicado	43

1. Introdução

A compreensão de propriedades dos materiais é fundamental para a constante evolução da ciência e tecnologia em geral, especialmente nas últimas décadas, onde há uma crescente necessidade de utilizar sistemas em escalas cada vez menores (Dobrzański, 2006). Nessa perspectiva, os nanomateriais têm recebido atenção especial da comunidade científica e industrial em todo o mundo. Suas propriedades físico-químicas, quando bem compreendidas, podem auxiliar no desenvolvimento de novas tecnologias em diversas áreas essenciais para o progresso humano, social e industrial (Javaid *et al.*, 2022).

Nessa perspectiva, uma relação área-superfície otimizada pode melhorar o funcionamento de dispositivos em diversas aplicações. Em especial, os nanomateriais podem ser empregados em diversas interfaces, exibindo eficiência aprimorada em termos de reatividade química (Saleh & Hassan, 2023), resistência mecânica (Wu *et al.*, 2020), condutividades elétrica (Xu *et al.*, 2023) e térmica (Pop *et al.*, 2012), tornando-os aplicáveis em campos como eletrônicos (Pandey *et al.*, 2022), medicina (Murthy, 2007), energia (Hussein, 2023), soluções ambientais (Kumah *et al.*, 2023), entre outros (El-Kady *et al.*, 2023).

Entre as aplicações dos nanomateriais, surgem diversas áreas em que essa escala desempenha um papel fundamental (Mazari *et al.*, 2021). No domínio da eletrônica, eles se mostram importantes para a redução de componentes e dispositivos, facilitando a produção de transistores e circuitos integrados em escalas notavelmente diminutas. Esses sistemas apresentam condutividade elétrica e eficiência energética, desempenhando um papel fundamental no desenvolvimento de dispositivos mais rápidos com maior consciência ambiental (Jariwala *et al.*, 2013).

Na área médica, os nanomateriais oferecem soluções para diagnósticos e tratamentos de diversas doenças (Damodharan, 2021). Isso inclui o uso de nanosensores altamente sensíveis para a detecção precoce de biomarcadores e nanopartículas funcionalizadas projetadas para agir precisamente em locais específicos por meio da entrega controlada de medicamentos (Yun *et al.*, 2009).

No setor de energia, e consequentemente no avanço da tecnologia verde, os nanomateriais semicondutores desempenham papéis significativos no aprimoramento da eficiência das células solares (Q. Zhang *et al.*, 2013, Aydil, 2007). Essas células

não apenas reduzem o impacto ambiental durante a produção, mas também contribuem para a transição para a geração de energia limpa, especialmente quando baseada em materiais orgânicos (Neupane *et al.*, 2019). Além disso, sua aplicação se estende a baterias e supercapacitores, devido à sua notável capacidade e ciclabilidade (Saleem *et al.*, 2016).

De acordo com esta perspectiva, destacam-se os materiais à base de carbono, que se revelam como uma relevante classe de possíveis nanomateriais com aplicações diversas. Na tentativa de classificar esses sistemas com base na alotropia do carbono, a dimensionalidade se mostra eficaz. Exemplos incluem fulerenos (Bhakta *et al.*, 2020) e nanodiamantoides (Yeung *et al.*, 2020) como sistemas zero-dimensionais, polímeros (Siwal *et al.*, 2020) e carbinos (Yang, *et al.*, 2022) como nanomateriais 1D, grafeno (Tiwari *et al.*, 2020) e a extensa família de alótropos bidimensionais baseados em carbono (Jana *et al.*, 2021), sendo o grafeno um marco significativo que chamou a atenção para os sistemas bidimensionais após sua síntese em 2004 (Novoselov *et al.*, 2004, Mbayachi *et al.*, 2021). Além disso, o grafite (Chung, 2002) e o diamante (Ohtake *et al.*, 2021) representam exemplos de nanomateriais dispostos em três dimensões, sendo essas as alotropias de carbono mais conhecidas, nas diferentes dimensões.

No entanto, devido à sua hibridização, que pode ser sp , sp^2 , e sp^3 , cada arranjo desses nano sistemas confere propriedades diferentes aos materiais obtidos. Como resultado, muitas pesquisas têm sido conduzidas para explorar novas alotropias de carbono, visando compreender diversas possibilidades para a aplicação desses nanomateriais (Jana *et al.*, 2021).

1.1 Materiais 2D

Dentre os nanomateriais à base de carbono discutidos anteriormente, destacam-se as estruturas bidimensionais. Conforme mencionado, desde a síntese do grafeno, extensas pesquisas têm sido conduzidas ao longo dos últimos 20 anos em relação às suas propriedades, aplicações e variações (Olabi *et al.*, 2021, Karthik *et al.*, 2021). O grafeno exibe altas condutividades elétrica (Cao *et al.*, 2019) e térmica (T. Y. Kim *et al.*, 2016), resistência mecânica (Liu *et al.*, 2012), transparência óptica (Sheehy & Schmalian, 2009) e encontra aplicações em diversos campos da nanotecnologia (Saba *et al.*, 2019). Uma variação comum do grafeno são as nanofitas de carbono (Dutta & Pati, 2010), onde uma direção do plano é consideravelmente maior que a

outra, e o tipo de borda pode alterar suas características eletrônicas, uma vez que podem possuir comportamento semicondutor (Celis *et al.*, 2016). Isso pode ser controlado com base em sua largura, tornando-as candidatas interessantes para dispositivos eletrônicos (Silva *et al.*, 2019). Vários métodos têm sido relatados para criar defeitos, adicionar dopagem e construir sistemas amorfos baseados em grafeno para controlar e aprimorar as propriedades físico-químicas (Botello-Méndez *et al.*, 2013, Kim *et al.*, 2023).

As nano camadas, também conhecidas como folhas esfoliadas, remonta aos anos de 1950, quando minerais de argila do tipo esmectita foram identificados como dispersantes eficazes em água, resultando em uma suspensão coloidal devido à esfoliação ou delaminação espontânea. Desde a década de 1970, o processo de esfoliação foi aplicado a uma ampla variedade de compostos inorgânicos, como por exemplo os calcogenetos metálicos, fosfatos metálicos, fosfonatos e óxidos metálicos em camadas (Ma & Sasaki, 2010).

Ao contrário das argilas esmectitas, que possuem uma interação entre as camadas muito fraca devido a uma baixa densidade de carga da camada, esses compostos em camadas apresentam uma densidade de carga da camada mais elevada, necessitando de modificações químicas ou alterações na composição intercamada para promover artificialmente o processo de esfoliação, geralmente assistido por uma força de cisalhamento fraca. Após a esfoliação química bem-sucedida de óxidos do tipo perovskita em camadas e óxidos de titânio (titanato) em camadas despertaram grande interesse nos produtos esfoliados (Joensen *et al.*, 1986).

A primeira vez que foi utilizado o termo nano camada foi em 1996 por Sasaki que produziu um coloide que apresentava um sistema 2D através de técnicas de esfoliação de óxido de titânio. Essas nano folhas são, essencialmente, estruturas bidimensionais extremamente finas, muitas vezes constituídas por uma única camada de átomos. Essa espessura mínima confere propriedades interessantes aos materiais (Naguib *et al.*, 2011). A organização dessas folhas pode variar, mas muitas vezes assume padrões hexagonais, conferindo estabilidade e propriedades singulares. Alguns dos materiais de estruturas 2D incluem: Grafeno, Dissulfeto de Molibdênio (MoS₂), Disseleneto de Tungstênio (WSe₂), Fosforeno, Nitrato de Boro Hexagonal (h-BN) Antimoneno e Fosforeno Negro (Naguib *et al.*, 2011), entre outros.

Inicialmente pensavam-se que estruturas 2D não eram estáveis sem estar acopladas a um substrato 3D, com o passar do tempo vários trabalhos demonstraram

tanto teoricamente como experimentalmente a possibilidade de produção de filmes extremamente finos (Pacilé *et al.*, 2008).

A primeira estrutura 2D devidamente separada e estabilizada foi o grafeno em 2004 por Geim e Novoselov, utilizando uma técnica que ficou conhecida como clivagem micromecânica, onde é utilizada uma espécie de fita adesiva sobre a superfície de grafite, quando retirada retém pequenos flocos de grafeno (Novoselov *et al.*, 2004).

1.2 Alótropos de Carbono

O carbono destaca-se sendo um elemento capaz de constituir uma base fundamental da química orgânica e demonstra propriedades interessantes para o desenvolvimento de novos materiais. Sua configuração eletrônica, expressa como $1s^2 2s^2 2p^2$, revela a capacidade de hibridização dos seus orbitais atômicos, permitindo a formação de estruturas de carbono com natureza sp , sp^2 e sp^3 .

A alotropia, um fenômeno manifestado por alguns elementos químicos, apresenta-se no carbono, que pode existir em várias formas estruturais denominadas alótropos. Esses alótropos apresentam estruturas químicas diferentes, resultando em propriedades físicas e comportamentos químicos diferenciados (Oliveira, 2014).

Ao formar substâncias elementares, o carbono apresenta diferentes alótropos em diferentes estados físicos. Sua capacidade de valência química contribui para a criação de uma grande quantidade de alótropos, com novas descobertas ampliando a diversidade das estruturas carbônicas conhecidas. Alguns dos alótropos incluem o diamante e o grafite, cada um com propriedades físicas e aplicações tecnológicas distintas. Além destes, recentemente foram descobertos alótropos como grafeno, grafinos, fulerenos, nanotubos de carbono, bifenileno, camadas amorfas de carbono, redes bidimensionais covalentes baseadas em fulerenos, entre outros, cada um apresentando características únicas que ampliam as possíveis aplicações do carbono na ciência e tecnologia (Terra & Magalhães, 2023).

Dentro dos alótropos bidimensionais alguns apresentam maior quantidade de trabalhos desenvolvidos atualmente como os nanotubos de carbono, nanorolos, fulerenos, nanoonions e nanobobinas. (Terra & Magalhães, 2023).

1.3 Grafeno

O grafeno, composto por uma folha plana de átomos de carbono organizados em uma camada monoatômica, manifesta propriedades interessantes. Sua estrutura eletrônica proporciona resistência mecânica superior à do aço, mobilidade eletrônica mais elevada que a do silício, condutividade térmica superior à do cobre, área superficial maior que a do grafite e uma densidade mais leve que muitos outros materiais (Vieira Segundo & Vilar, 2016).

Atualmente, o grafeno destaca-se como um material proeminente na pesquisa científica em geral. Composta por uma única camada plana de átomos de carbono, organizados em células hexagonais com átomos hibridizados na forma sp^2 , o grafeno apresenta um elétron livre por átomo de carbono no orbital p, conferindo-lhe propriedades que o tornam aplicável em diversas áreas (Geim & Novoselov, 2007). O grafeno tem sido objeto de diversos estudos publicados de forma constante.

O termo grafeno foi utilizado em 1962 por Boehm, utilizando os termos grafite e adicionado o sufixo “eno” em referência as duplas ligações que a estrutura apresenta. A estrutura do grafeno teoricamente já é bastante conhecida a muito tempo (Pereira Júnior, 2021). Em 1859 Brodie tentou as primeiras formas de obtenção desse material em camadas através de esfoliação de blocos de grafite obtendo óxido de grafite (Schniepp *et al.*, 2006). Só foi possível devidamente isolar o grafeno em camada com os trabalhos de Geim e Novoselov em 2004 (Novoselov *et al.*, 2004).

Durante esse percurso muito se foi desenvolvido sobre essa estrutura tanto teoricamente como experimentalmente, muitos avanços são observados principalmente após 1984 com os trabalhos de Semenoff e Di Vincenzo, aplicando as equações de Dirac e observação de efeito Hall quântico na estrutura. Após a década de 90 intensificaram a pesquisa sobre esse material em específico (Pereira Júnior, 2021).

A superfície do grafeno, quando é sem defeitos ou altamente cristalina, aparenta ser quimicamente inerte. Em sua forma pura, o grafeno interage com outras moléculas predominantemente por meio de adsorção física como as interações π - π . Para aumentar a reatividade da superfície do grafeno, geralmente são introduzidos defeitos ou grupos funcionais específicos. A dopagem química utilizando átomos como Boro e Nitrogênio, e a introdução de grupos funcionais, como carboxila, carbonila e grupos amina, podem alterar as propriedades de superfície e as características eletrônicas do grafeno (Vieira Segundo & Vilar, 2016).

O grafeno exibe uma característica única em relação aos seus portadores de carga. Esses portadores de carga imitam partículas relativísticas e comportam-se como férmions de Dirac sem massa, o que pode ser equiparado a elétrons que perderam sua massa de repouso ou a neutrinos que adquiriram a carga elétrica e consequentemente, essas quase-partículas são mais fáceis e naturalmente descritas por uma equação do tipo Dirac, em oposição à equação de Schrodinger usual para partículas quânticas não relativísticas (Novoselov *et al.*, 2004, Chen *et al.*, 2010).

O grafeno é o material mais fino já identificado e o mais resistente já quantificado. Possui um módulo de Young extraordinariamente alto, atingindo 1 TPa, e descreve a maior resistência intrínseca já registrada, aproximadamente 130 GPa (Wei & Kivioja, 2013).

1.4 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (NC) foram inicialmente produzidos em 1991 por Iijima, utilizando o processo de pirólise de grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio. A descoberta de Iijima, em conjunto com os fulerenos encontrados por Kroto, Smalley e Curl em 1985, revolucionou o entendimento das estruturas baseadas em carbonos. Com uma ampla gama de aplicações possíveis, a necessidade de pesquisa nessa área cresce, principalmente para entender controlar diferentes morfologias e aplicações, incluindo a síntese até mesmo o processamento em diferentes formas e a qualidade dos NC (Herbst *et al.*, 2004).

Existem dois tipos principais de nanotubos de carbono que podem exibir alta perfeição estrutural. Os nanotubos de parede única (NCPU) são formados por uma única folha de grafite enrolada de maneira contínua em formato de tubo cilíndrico. Já os nanotubos de parede múltipla (NCPM) consistem em uma disposição desses nanotubos, sendo concêntricos e aninhados como anéis em um tronco de árvore (Baughman *et al.*, 2002).

Apesar de assemelhar com uma folha de grafeno que apresenta propriedades semicondutoras de gap zero, os NCPU podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor, tudo isso dependente da direção na qual a folha de grafeno é enrolada para formá-lo. Sendo sua diferença no contorno observado nas ligações entre os carbonos localizados nas bordas do NC. São os tipos armchair, zigzag ou quirais.

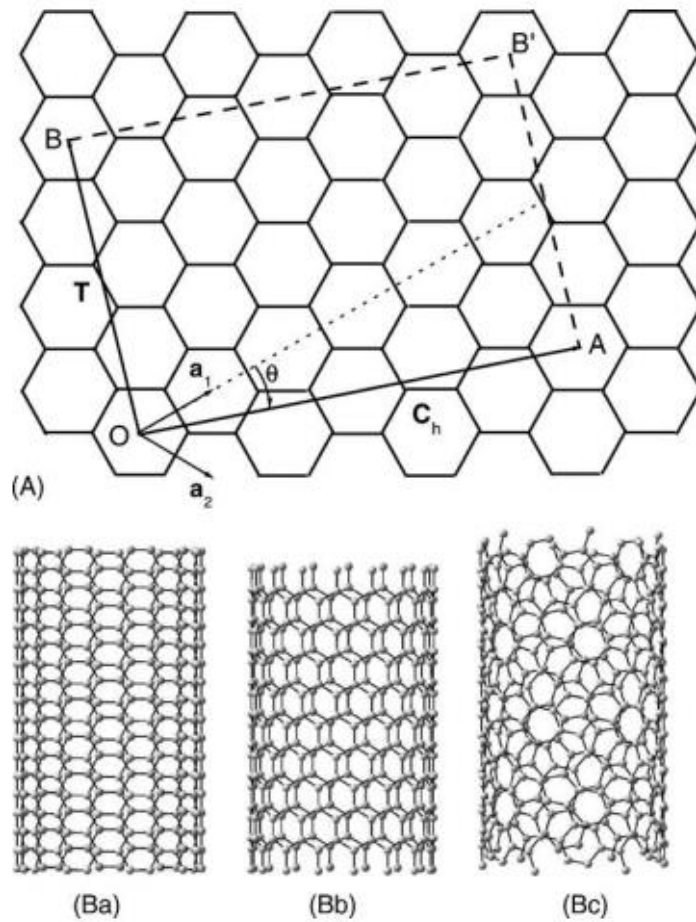


Figura 1: Direções para o vetor quiral e nanotubo do tipo armchair (Ba) zigzag (Bb) e quiral(Bc).
Fonte: (Popov, 2004).

As condições para a formação dos NC *armchair* ou *zigzag* depende de um vetor chamado quiral e do diâmetro do NC. O vetor quiral, que define a posição relativa dos dois sítios cristalograficamente equivalentes é definido mediante dois números inteiros (n, m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 ($C = na_1 + ma_2$) (Dresselhaus, 1995).

O nanotubo é considerado do tipo armchair (Ba) se o valor de n for igual a m , nanotubo do tipo zigzag (Bb) o valor de n é igual a 0 ou o valor de m é igual a 0. O nanotubo é considerado quiral (Bc) quando apresenta qualquer outro de n e m .

Todos os NCPUs do tipo armchair apresentam comportamento metálicos; aqueles com $n - m = 3k$, onde k é um inteiro não nulo, são semicondutores com um pequeno *bandgap*, e todos os outros são semicondutores com um *bandgap* que depende inversamente do diâmetro do nanotubo (Baughman *et al.*, 1987).

O ângulo formado pelo vetor quiral também depende dos valores de n e m poder identificar o tipo de NCPU, se o ângulo for de 0° o NC é do tipo zigzag, se for de

30° é do tipo armchair, quaisquer outros valores de ângulos entre 0° e 30° são denominados quirais (Souza Filho & Fagan, 2007).

As propriedades eletrônicas dos NCPMs perfeitos são bastante semelhantes às dos NCPUs perfeitos devido ao fraco acoplamento entre os cilindros nos NCPMs. Devido à estrutura eletrônica quase unidimensional, o transporte eletrônico em NCPUs e NCPMs metálicos ocorre sem espalhamento ao longo de longos comprimentos de nanotubo, permitindo altas correntes com praticamente nenhum aquecimento. Além disso, os fônons se propagam facilmente ao longo do nanotubo, resultando em uma alta condutividade térmica, medida em aproximadamente 3000 W/mK para um único NCPM, excedendo a do diamante natural. Embora a supercondutividade tenha sido observada em NCPUs, ela ocorre apenas em baixas temperaturas, com temperaturas de transição variando de aproximadamente 0,55 K para NCPUs de 1,4 nm de diâmetro a cerca de 5 K para NCPUs de 0,5 nm de diâmetro crescidos em zeólitos (Baughman *et al.*, 2002).

Os NCPUs de pequeno diâmetro se diferenciam por sua rigidez e resistência excepcionais, exibindo um alto módulo de Young e uma alta resistência à tração. No entanto, a determinação precisa desses parâmetros mecânicos pode ser complicada devido a diferentes métodos de medição utilizados na literatura. Considerando a área total ocupada por nanotubo para normalizar a força aplicada e obter a tensão aplicada, o módulo de Young calculado para um nanotubo individual é aproximadamente 0,64 TPa, consistente com medições experimentais. A resistência à tração do NCPU, calculada a partir da deformação elástica antes da ruptura, é de aproximadamente 37 GPa (Baughman *et al.*, 2002).

1.5 Penta-grafeno

O penta-grafeno é um alótropo de carbono proposto teoricamente na literatura em 2015 pelo trabalho de Zhang *et al.* O penta-grafeno é formado por anéis pentagonais de carbono, seus anéis se assemelham aos ladrilhos de Cairo. O penta-grafeno consiste em um sistema hibridizado sp^2 e sp^3 , contendo dois átomos de carbono em estado sp^3 e quatro átomos de carbono em estado hibridizado sp^2 em sua célula unitária (S. Zhang *et al.*, 2015a).

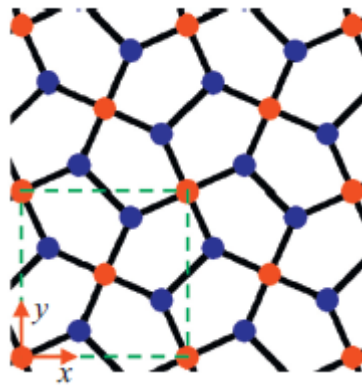


Figura 2: Estrutura do penta-grafeno.
Fonte: (Le, 2017).

Em seu trabalho Zhang prevê que o penta-grafeno seja capaz de resistir a temperaturas tão elevadas quanto 1000 K. O penta-grafeno apresenta um coeficiente de Poisson negativo incomum além de possuir um bandgap indireto de 3,25 eV juntamente com valores de módulo de Young e razão de Poisson de aproximadamente 263,80 GPa·nm e -0,068, respectivamente. Com base nessas propriedades, espera-se que o penta-grafeno tenha bastantes aplicações em nanoeletrônica e nanomecânica (W. Xu *et al.*, 2015).

Cálculos *ab initio* mostraram que o penta-grafeno tem estabilidade dinâmica, térmica e mecânica, mas ainda não foi sintetizado, sendo proposto por Zhang *et al.* o método para sintetização a esfoliação de uma estrutura conhecida como T12-Carbon.

Observando as características mecânicas, eletrônicas, ópticas, de transporte térmico, adsorção e catalíticas do penta-grafeno, as possíveis aplicações partiriam da captura de CO₂, utilizado como heterojunções, sensores de gás, catalizador de CO e baterias de íons de lítio (Nazir *et al.*, 2022).

1.6 Nanotubos de Penta-grafeno

Por ser um material 2D parecido com o grafeno e por sua estabilidade dinâmica, térmica e mecânica, a possibilidade de formação de nanotubos foi intensamente explorada.

Uma camada única de penta-grafeno pode ser transformada em um nanotubo de base pentagonal, chamado de nanotubo de penta-grafeno NTPG. Zhang em 2015 já propunha que todos os NTPG seriam semicondutores (Zhang *et al.*, 2015b), cálculos teóricos demonstraram que independentemente da quiralidade eles são semicondutores e confirmaram a estabilidade mecânica e térmica dos NTPGs. Sob o ponto de

vista da morfologia, apesar de análogo nanotubos de carbono, o NTPG apresenta superfícies internas e externas ásperas devido à natureza ondulada do penta-grafeno (Wang *et al.*, 2020).

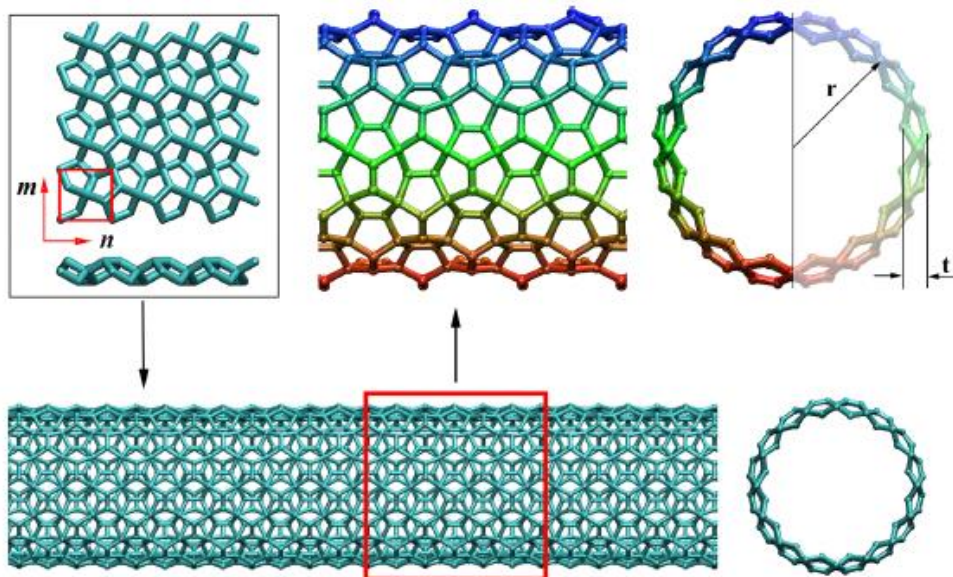


Figura 3: Exemplificação dos nanotubos de pentagrafeno.
Fonte: (M. Chen *et al.*, 2017)

NTPG apresentam resultados com valores de módulo de Young de 680 a 800 GPa, deformação crítica de 18 a 21%, tensão de tração final de 85 a 110 GPa, e valores de coeficiente de Poisson variando de -0,05 a -0,30 (De Sousa *et al.*, 2021).

1.7 Grafinos

O grafino é um alótropo de carbono, foi previsto em 1987 por Baughman, Eckhardt e Kertesz (Baughman *et al.*, 1987). O Grafino pode ser entendido também como o menor membro de uma família de estruturas formadas por carbonos hibridizados do tipo sp e sp^2 (Narita *et al.*, 1998). As estruturas previstas foram baseadas na estrutura do grafite aonde os átomos de carbono estão organizados em anéis hexagonais com a hibridização sp^2 , aonde seria substituído um terço das ligações carbonos-carbonos por acetilenos ($-C\equiv C-$), os dois terços dos anéis hexagonais no grafite se transformam nos anéis de carbono encontrados em compostos conhecidos como o sym-tribenzotrideidro[12]anuleno. Essa estrutura foi nomeada grafino pela presença dos acetilenos na estrutura (Baughman *et al.*, 1987).

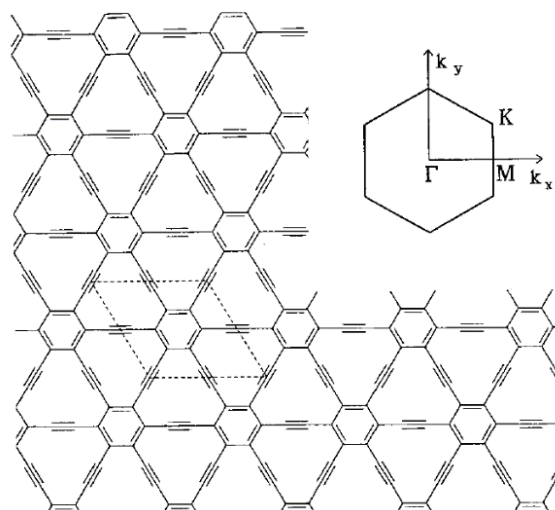


Figura 4: Estrutura do grafino.
Fonte: (Narita *et al.*, 1998)

Os outros membros dessa família apresentariam ligações entre os grupos acetilenos com outros grupos acetilenos, destaca-se outro membro dessa família o grafodiino por apresentar dois grupos acetilenos (J. Kang *et al.*, 2019).

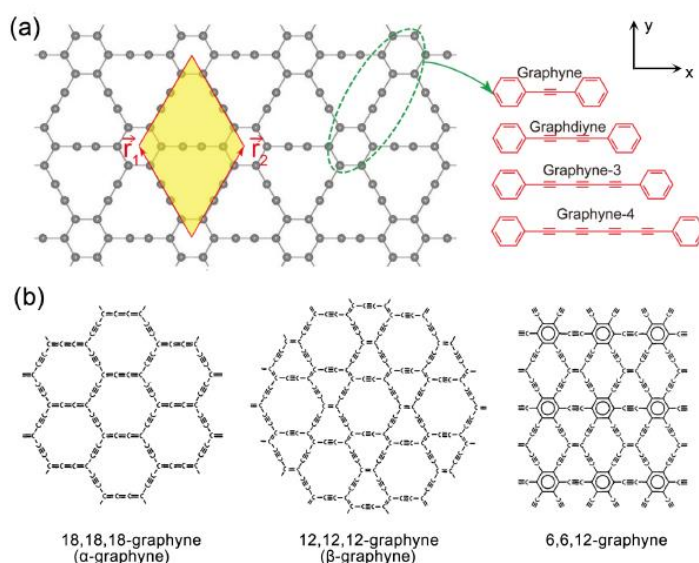


Figura 5: Diversas estruturas de grafino.
Fonte: (J. Kang *et al.*, 2019).

O grafino apresenta várias formas com a combinação diferente de seus carbonos sp e sp^2 , amplamente estudadas na literatura. Dessas formas uma se destaca por recentemente ter sido sintetizada e caracterizada, o gama grafino ou γ -grafino (Q. Li *et al.*, 2018). A estrutura do γ -grafino está demonstrado na figura 4.

A definição da geometria das bordas dos grafinos é semelhante as do grafeno: armchair ou zigzag com base na orientação da rede cristalina hexagonal. A forma zigzag é orientada ao longo do eixo x , no entanto, devido às ligações de tripla ligação,

as bordas esperadas do tipo armchair são caracterizadas por uma topologia mais linear de unidades acetilênicas e aromáticas repetidas (em oposição às unidades aromáticas deslocadas do grafeno). Definiram essas bordas como 'cadeira reclinada' (reclinedchair) (Cranford & Buehler, 2011).

Pelas propriedades observadas do grafino, suas aplicações são diversas como a utilização como Nanopreenchedor de compósitos, transistor, sensor, híbridos de semicondutores e metais, Condutor anisotrópico e dessalinizador (Peng *et al.*, 2014).

1.8 γ -grafino

O γ -grafino é um tipo de grafino que foi sintetizado em 2018 por Li *et al.* A técnica utilizada foi por meio de uma reação mecanoquímica, simples e de alto rendimento. Foram empregados como precursores para a reação o carbeto de cálcio (CaC_2) quanto o hexabromobenzeno (PhBr_6). Foram moídos juntamente com bolas de aço como força motriz para a reação de acoplamento cruzado (Q. Li *et al.*, 2018).

Após a sua produção foi possível a identificação através de uma série de técnicas, tais como: espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX), espectroscopia Raman, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de elétrons em área selecionada correspondente (SAED) e difração de raios-X (XRD), onde se constatou algumas características do material (Q. Li *et al.*, 2018).

Os resultados revelam que o γ -grafino produzido é um semicondutor de tipo p (Ouyang *et al.*, 2013), com uma bandgap de 2,58 eV, enquanto suas posições experimentais da banda de valência e de condução estão aproximadamente em +2,53 eV -0,05 eV (em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio Normalizado), respectivamente (Q. Li *et al.*, 2018).

1.9 Nanotubos de γ -grafino

Dado que existem muitos tipos diferentes de grafinos, é possível gerar várias novas famílias de nanotubos de carbono puro, cada uma apresentando diferentes características eletrônicas e estruturais. Da mesma forma que uma folha de grafeno pode ser enrolada para formar diferentes tipos de nanotubo de carbono (armchair, zigzag ou quiral), é igualmente possível obter vários nanotubos baseados em grafinos

(NTG). Além disso, a nomenclatura usual (n, m) utilizada para descrever os nanotubos de carbono pode ser mantida (Coluci *et al.*, 2003).

Dependendo do tipo de grafino utilizado as propriedades do nanotubo apresentam características diferentes por exemplo, os α -NTGs possuem propriedades eletrônicas semelhantes às dos nanotubos de grafeno convencionais, enquanto os β -NTGs armchair são metálicos e os de zigzag apresentam comportamento metálico ou semicondutor, dependendo de uma regra fracional para o índice do tubo. Prevê-se que os γ -NTG exibam valores de bandgap que não dependem do diâmetro do tubo ou das quiralidades (M. Hu *et al.*, 2015, Kang & Lee, 2015).

1.10 Pentagrafino

Um estudo teórico recente introduziu um novo alótropo de carbono 2D denominado pentagrafino (PG-ino, do inglês *Penta-Graphyne*) (Deb *et al.*, 2020). Em comparação com outras variantes de grafino, incluindo monocamadas de grafino sintetizadas experimentalmente (Y. Hu *et al.*, 2022) e grafedino (Gao *et al.*, 2019), o PG-ino exibe maior estabilidade termodinâmica e favorabilidade energética. Ele deriva do PG pela introdução de ligações acetilênicas entre átomos de carbono hibridizados sp^3 e sp^2 , assim como os grafinos se originam do grafeno (Desyatkin *et al.*, 2022).

Cálculos computacionais confirmaram a estabilidade dinâmica, térmica e mecânica do PG-ino, permitindo-lhe suportar temperaturas de até 1000 K (Deb *et al.*, 2020). Além disso, o PG-ino exibe propriedades semicondutoras inerentes, caracterizadas por um bandgap eletrônico de aproximadamente 1,0 eV, que pode ser ajustado pela aplicação de tensão. Essas características impulsionam a exploração das propriedades mecânicas e padrões de fratura do PG-ino para ampliar a compreensão de suas aplicações e futuras investigações sobre sua síntese.

1.11 Dinâmica Molecular e Aplicações

A dinâmica molecular (MD) é uma técnica computacional que simula o movimento de átomos e moléculas em sistemas físicos. Ela teve suas origens nas décadas de 1950 e 1960, quando os primeiros modelos computacionais começaram a ser desenvolvidos para simular o comportamento de partículas atômicas em uma escala de tempo determinada pela física estatística. Inicialmente, as simulações eram limitadas

em escala e precisão devido à capacidade computacional limitada da época e à complexidade das interações atômicas. No entanto, com os avanços tecnológicos em hardware e algoritmos, a dinâmica molecular evoluiu consideravelmente ao longo das décadas.

Alder e Wainwright nos anos de 1957 e 1959, apresentaram cálculos com mudança de fase utilizando MD ao realizarem o estudo do comportamento da interação de esferas rígidas, que apresentaram diversos mecanismos envolvidos no comportamento de líquidos não muito complexos (Alder & Wainwright, 1959, Alder & Wainwright, 1957).

Em 1964, Rahman realizou a primeira simulação utilizando um potencial mais realista para argônio líquido (Rahman, 1964).

Novamente, Rahman em colaboração com Stillinger, realizaram uma simulação de dinâmica molecular sobre água em estado líquido e 1974 (Stillinger & Rahman, 1974). Em 1977, foi dada a primeira simulação de um sistema biológico (proteínas), ao estudar um inibidor de tripsina pancreática bovina (BPTI, do inglês bovine pancreatic trypsin inhibitor) (McCammon *et al.*, 1977).

Um marco significativo na evolução da dinâmica molecular foi a introdução de potenciais de campo de força, que descrevem as interações entre átomos e moléculas em um sistema. Esses potenciais permitem modelar uma variedade de materiais e fenômenos, desde sólidos cristalinos até biomoléculas complexas. Com o aprimoramento dos modelos de potencial, tornou-se possível estudar uma ampla gama de sistemas, incluindo reações químicas, comportamento de proteínas, e até mesmo fenômenos em nanomateriais e nanotecnologia.

Além disso, a evolução da dinâmica molecular tem sido impulsionada pela melhoria dos algoritmos de integração temporal e técnicas de paralelização, que permitiram simulações em escalas de tempo mais longas e sistemas de maior tamanho. A introdução de métodos avançados de amostragem, como simulação de dinâmica aumentada e métodos de amostragem, também tem sido de grande importância para explorar espaços de configuração mais complexos e obter informações mais profundas sobre o comportamento dos sistemas estudados.

As aplicações da dinâmica molecular abrangem uma variedade de campos científicos e industriais. Na biologia, por exemplo, a MD é usada para estudar a estrutura e função de proteínas, a interação entre fármacos e seus alvos moleculares, e até

mesmo o comportamento de membranas celulares. Em materiais, a dinâmica molecular é aplicada para entender propriedades fundamentais de sólidos, líquidos e interfaces, permitindo o estudo de novos materiais com propriedades específicas. Além disso, na química e na física de materiais, a MD é usada para investigar reações químicas em escala atômica e para prever propriedades termodinâmicas de sistemas complexos.

Recentemente, a dinâmica molecular também tem sido aplicada em áreas emergentes, como a nanotecnologia e a medicina. Na nanotecnologia, a MD é usada para projetar e otimizar nano materiais com aplicações em eletrônica, catálise e térmicas. Na medicina, a MD é empregada para estudar interações entre drogas e proteínas alvo específicas, permitindo a concepção de terapias mais eficazes para tratamento de doenças. Essas aplicações demonstram a importância da dinâmica molecular na compreensão e manipulação de sistemas complexos em escalas atômicas e moleculares.

2. Metodologia

Nesta dissertação, foram conduzidas simulações atomísticas de dinâmica molecular reativa (MD, do inglês *Molecular Dynamics*) empregando o campo de força ReaxFF. O objetivo principal foi investigar as propriedades mecânicas, padrões de fratura e comportamento térmico de monocamadas e nanotubos de PG-ino. As simulações abrangeram desde uma monocamada a uma variedade de diâmetros de tubos e quiralidades em PG-ino. O conhecido impacto do aumento da temperatura nas constantes elásticas, conforme relatado na literatura (Andrievski & Glezer, 2009), também fica evidente nos resultados.

2.1 Dinâmica molecular

A Dinâmica Molecular é uma abordagem conhecida no campo da simulação computacional que permite investigar o comportamento dinâmico de sistemas atômicos e moleculares em função do tempo. Em sua essência, a dinâmica molecular simula a trajetória temporal das partículas em um sistema, fornecendo informações sobre fenômenos microscópicos que influenciam as propriedades macroscópicas da matéria. Esta técnica é empregada para investigar desde propriedades termodinâmicas de líquidos até a caracterização detalhada de biomoléculas complexas (Sharma *et al.*, 2019).

A Dinâmica Molecular utiliza das equações de movimento de Newton para cada partícula no sistema simulado. Utilizando essas equações, pode-se calcular as trajetórias e as posições de cada átomo ao longo do tempo. Ao integrar as interações entre átomos e moléculas, a dinâmica molecular permite uma visão dinâmica dos processos moleculares, contribuindo para a visualização de fenômenos em escalas de tempo que muitas vezes desafiam a observação experimental direta (Verli, 2014).

Por ser baseada nas equações de Newton, a Dinâmica Molecular faz parte dos métodos conhecido como métodos clássicos, sem a necessidade do uso de cálculos quânticos diretamente, possibilitando menor custo computacional, com uma perda aceitável de propriedades e acurácia física (Pereira Júnior, 2021).

2.2 Integração numérica

Existem vários algoritmos disponíveis para a integração numérica das equações de movimento, tais como Runge-Kutta, Verlet, Adams-Moulton, Gear, e os métodos predictor-corrector, entre outros. Dentre esses diversos métodos de integração alguns se destacam como o método de Verlet e Velocity-Verlet (Pires, 2009).

O algoritmo de Verlet tem como motivação uma expansão da série de Taylor, até a potência quatro. O método Verlet minimiza os erros no cálculo da próxima posição de um corpo com base apenas na posição anterior, dispensando a necessidade de usar a velocidade (Verlet, 1967). Apresenta uma série de vantagens como a evolução das posições mais precisa do que o método de Euler, é estável para longos tempos de interação, podendo ser reversível no tempo e apresenta boa conservação de energia para tempos longos. Contudo apresenta desvantagens como as equações de evolução têm problemas para tempo zero, a equação da velocidade tem problemas numéricos (divisão de números pequenos). O erro na velocidade é grande além da posição e a velocidade são avaliadas a tempos distintos (Diehl, 2018).

Por isso foi desenvolvido o método Velocity-Verlet, que adapta o método de Verlet onde a velocidade e a posição são calculadas simultaneamente (Pereira Júnior, 2021). Esse algoritmo só funciona quando a posição não depende da velocidade. Outra desvantagem que esse método exige o cálculo das acelerações duas vezes num mesmo ciclo de integração (Diehl, 2018).

2.3 Campos de Força

Na dinâmica molecular clássica, a interação entre átomos é descrita por meio de forças newtonianas, onde a interação entre os átomos é definida por potenciais de interação. Esses potenciais de interação, conhecidos como campo de força, são geralmente representados como a soma de diversos termos de energia potencial, incluindo termos ligados (envolvendo comprimentos e ângulos de ligação) e termos não ligados (como van der Waals e Coulomb). Os potenciais empregam parâmetros que podem ser determinados através de cálculos quânticos, como *ab initio*, ou a partir de resultados experimentais.

Os potenciais não ligados afetam átomos que não estão quimicamente ligados. Os mais comuns são o potencial de Coulomb para interações eletrostáticas e o potencial de Lennard-Jones para interações de Van der Waals. Já uma alternativa para os

campos de forças clássicos seriam os campos de força reativos como o AIREBO (do inglês *Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order*) e o ReaxFF (do inglês *Reactive Force Field*).

O campo de força AIREBO, desenvolvido por Stuart J. Stuart, em 1991, é um avançado modelo molecular baseado em forças empíricas que captura com precisão as interações entre átomos de carbono em sistemas complexos, como grafite, diamante, nanotubos de carbono e fullerenos (Stuart *et al.*, 2000).

Sua eficácia decorre de sua capacidade de capturar as ligações covalentes e não-covalentes de maneira adaptativa, permitindo a representação realista de processos de ligação e quebra de ligações em escala atômica.

Ao incorporar termos de energia potencial que dependem do tipo de ligação, ângulos de ligação e comprimentos de ligação, o campo de força AIREBO pode simular reações químicas, tais como a formação de defeitos em grafeno ou a interação de nanotubos de carbono com moléculas de gases, com alta precisão.

Além disso, o AIREBO é conhecido por sua eficiência computacional e flexibilidade. Sua implementação em pacotes de simulação molecular, como o LAMMPS e o GROMACS.

O campo de força ReaxFF desenvolvido por Adri van Duin e William A. Goddard III em 2001, é um método de simulação computacional que permite a modelagem de reações químicas em sistemas complexos em escala atômica. Diferentemente de outros campos de força tradicionais, o ReaxFF é altamente adaptável e permite a representação realista das interações entre átomos em um amplo espectro de materiais, incluindo compostos orgânicos, inorgânicos e sistemas híbridos (Van Duin *et al.*, 2001).

Uma característica fundamental do ReaxFF é sua capacidade de descrever reações químicas em tempo real, permitindo a investigação de fenômenos dinâmicos, como a quebra e formação de ligações, a migração de átomos e a evolução de estruturas moleculares ao longo do tempo. Isso torna o ReaxFF uma ferramenta muito utilizada para estudar uma variedade de sistemas, desde reações em fase gasosa até reações em interfaces sólido-líquido e sólido-gás.

O ReaxFF utiliza uma abordagem baseada em potencial de energia, onde a energia potencial do sistema é expressa como uma função das posições atômicas. Esta função de energia é derivada de uma combinação de termos de repulsão, atração

e termos de ligação que são ajustados para reproduzir dados experimentais e resultados de cálculos de dinâmica *ab initio*. Esta abordagem permite que o ReaxFF apresente as interações químicas e reproduza propriedades termodinâmicas e cinéticas.

2.4 LAMMPS

O LAMMPS (do inglês *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). É um código GPLv2 (do inglês GNU GENERAL PUBLIC LICENSE Version 2) de dinâmica molecular clássica com foco na modelagem de materiais, escrito em C++. O LAMMPS possui potenciais para diversos materiais em estado sólido como metais e semicondutores; materiais condensados como biomoléculas e polímeros; sistemas de granulação grossa ou mesoscópicos.

O LAMMPS pode ser executado em processadores individuais ou em paralelo, sendo o código projetado para ser fácil de modificar ou estender com novas funcionalidades (Plimpton, 1995).

O código pode ser utilizado para diversas finalidades, segundo Sharma o código pode ser aplicado a tarefas específicas como a interação da água com monocamadas auto-organizadas, morfologias de ionômeros, estruturas de revestimento de nanopartículas, auto montagem de superfícies de lipídios, reologia de materiais moles, molhabilidade e propriedades de superfície de fluidos complexos, nano indentação, comportamento de corrosão e baterias de polímero de lítio, como também a previsão de propriedades mecânicas e térmicas de diferentes tipos de materiais (Sharma *et al.*, 2019).

2.5 Propriedades Mecânicas

As constantes elásticas são fundamentais para o entendimento de materiais, pois estão intimamente relacionados à descrição de diversas propriedades mecânicas. Esses módulos representam propriedades intrínsecas dos materiais, que delineiam a relação entre tensão e deformação no regime elástico, levando em conta defeitos como poros e trincas, além da composição química e microestrutura do material (HIBBELER, 2015).

O módulo de Young (ou módulo de elasticidade) é uma grandeza que reflete a rigidez de um material quando este é submetido a uma tensão externa de tração ou compressão. Essencialmente, é a relação entre a tensão aplicada e a deformação

resultante do corpo, especialmente na região onde o comportamento do material é linearmente elástico (Cossolino & Pereira, 2010).

Ele é definido como a razão entre a tensão aplicada (σ) e a deformação resultante (ϵ), quando o comportamento do material é elástico, ou seja, quando ele retorna à sua forma original após a remoção da carga, é expressa pela equação $E = \sigma/\epsilon$.

Em termos simples, o módulo de Young indica a rigidez de um material, ou seja, sua capacidade de resistir à deformação sob tensão. Materiais com um alto módulo de Young são mais rígidos e requerem uma força maior para deformá-los, enquanto materiais com um baixo módulo de Young são mais flexíveis e deformam-se mais facilmente.

Em relação aos materiais nano estruturados, nestes materiais, a relação entre estrutura e propriedades mecânicas pode ser significativamente diferente dos materiais convencionais. Por exemplo, nano fios, nanotubos e nanopartículas podem exibir módulos de Young incomuns devido à sua alta relação área-superfície.

As aplicações dos materiais nanoestruturados são vastas e incluem áreas como eletrônica, medicina, energia e materiais avançados. Por exemplo, nanomateriais com módulos de Young ajustáveis podem ser utilizados em dispositivos eletrônicos flexíveis, implantes biomédicos mais compatíveis com tecidos humanos, e materiais estruturais mais leves e resistentes para aeroespacial e engenharia civil.

2.6 Curva Tensão-Deformação

A curva tensão-deformação é uma representação gráfica fundamental para compreender o comportamento mecânico de materiais quando submetidos a uma carga externa. Esta curva descreve a relação entre a tensão aplicada a um material e a deformação resultante, fornecendo informações sobre suas propriedades mecânicas. No início da curva, geralmente observa-se uma região de elasticidade linear, na qual o material se deforma proporcionalmente à tensão aplicada e retorna à sua forma original quando a carga é removida. Esta região é caracterizada por um módulo de elasticidade, que representa a rigidez do material.

A curva de tensão-deformação tipicamente exibe diferentes regiões, incluindo a região elástica, onde o material se deforma reversivelmente e segue a Lei de Hooke, e a região plástica, onde ocorrem deformações irreversíveis e o material sofre mudanças permanentes em sua estrutura. Além disso, a curva pode mostrar pontos críticos

como a tensão de escoamento, que indica o limite entre as regiões elástica e plástica, e a tensão de ruptura, que é a tensão máxima que o material pode suportar antes de falhar (HIBBELER, 2015).

À medida que a tensão aumenta, o material pode entrar em uma região de deformação plástica, onde a deformação continua a aumentar mesmo quando a tensão é reduzida. Nesta fase, as ligações interatômicas começam a se mover e deslocamentos permanentes ocorrem, resultando em uma deformação irreversível. A extensão desta região plástica antes da ruptura do material é uma indicação de sua ductilidade.

Quando a curva atinge o ponto de ruptura, no qual a tensão atinge um valor máximo, o material se rompe. Este ponto marca o limite de resistência do material, além do qual não pode mais suportar a carga aplicada. Além disso, a inclinação da curva após o ponto de ruptura pode indicar a tenacidade do material, que é sua capacidade de absorver energia antes da falha. Como demonstrado na figura 10 na seção de resultados.

2.7 Detalhes Computacionais

Para explorar as propriedades mecânicas e os padrões de fratura de monocamadas de PG-ino e PG-inoNTs, conduziu-se simulações de dinâmica molecular reativa. Essas simulações foram realizadas utilizando o código LAMMPS (PLIMPTON, 1995) em conjunto com o potencial ReaxFF (Van Duin *et al.*, 2001). O potencial ReaxFF é amplamente utilizado para estudar propriedades mecânicas de nanoestruturas devido à sua capacidade de modelar a formação e quebra de ligações em nível atômico (Mueller *et al.*, 2010).

Para os parâmetros iniciais de simulação, foi utilizado um modelo de supercélula PG-ino. Para a formação dos nanotubos, visando explorar distintas quiralidades, foram nomeados (n, n) e $(n, 0)$, conforme representado na Figura 6. Testes foram realizados para diferentes campos de força, incluindo Tersoff (Tersoff, 1989), AIREBO (Brenner *et al.*, 2002) e dois potenciais ReaxFF (Chenoweth *et al.*, 2008, Ashraf & van Duin, 2017).

Ao longo dessas simulações, foram encontrados vários desafios ao tentar modelar o sistema com precisão. Por exemplo, ao utilizar o AIREBO, observa-se um colapso do sistema na direção perpendicular à tensão uniaxial aplicada. Por outro lado,

a aplicação do campo de força de Tersoff levou a desvios dentro do sistema durante a simulação de equilíbrio. Após uma avaliação minuciosa, o campo de força apresentado em (Chenoweth *et al.*, 2008) demonstrou maior coerência entre as opções exploradas. Este campo de força representou com precisão as ligações triplas e a estrutura do pentagrafino em conformidade com o apresentado no estudo original de proposição do alótropo, permitindo-nos alcançar os resultados desejados.

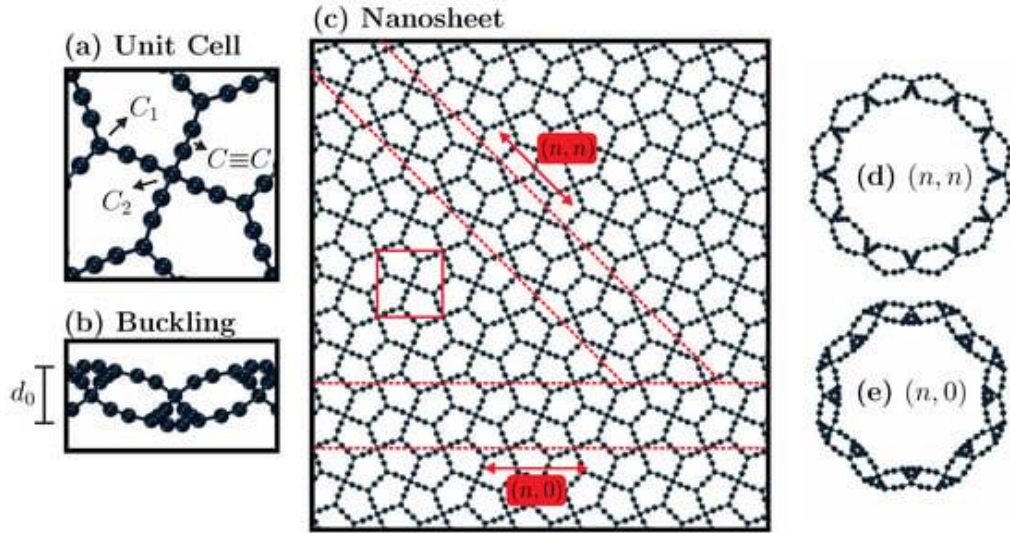


Figura 6: As representações esquemáticas dos sistemas investigados.

Na modelagem computacional de PG-inoNTs, estabeleceu-se o vetor quiral, denotado como C_h , como $na+mb$, onde a e b representam os vetores de rede, e n e m são inteiros que determinam a quiralidade do nanotubo. O diâmetro do nanotubo, d_t , é obtido a partir de $d_t = |C_h|/\pi$. Além disso, estabeleceu-se o vetor de translação, T , que é perpendicular a C_h , e este é definido como $T = t_1a + t_2b$, com t_1 e t_2 sendo os menores inteiros derivados da relação de produto interno $C_h \cdot T = 0$. O comprimento do nanotubo é representado como $L = |T|$, e os vetores quiral e translacional definem em conjunto a célula unitária do nanotubo. É importante notar que, como a célula unitária PG-ino é quadrada ($a = b$), as configurações identificadas como $(n,0)$ e $(0, n)$ para PG-inoNTs são equivalentes, com a única distinção sendo uma diferença rotacional.

Na figura 6a, a célula unitária do PG-ino é apresentada, compreende 26 átomos. Dentro desta célula unitária, pode-se observar partículas exibindo diferentes hibridizações, incluindo sp^1 (envolvido em ligações $C \equiv C$), sp^2 (átomos do tipo C_1) e sp^3 (átomos do tipo C_2). Esta célula unitária é quadrada, com lados medindo 9,85 Å.

Dentro do PG-ino, ligações de acetileno são introduzidas entre átomos hibridizados sp^2 (C_1) e hibridizados sp^3 (C_2). Esses acetilenos dão origem a ligações triplas do tipo sp^1 . Quando visto de lado, o PG-ino, assim como o pentagrafeno, o sistema se apresenta de forma não-plana. Denota-se a diferença entre os valores máximo e mínimo na direção perpendicular ao plano 2D como d_0 . Nos cálculos da curva tensão-deformação, este valor é adicionado à espessura do grafeno ($d_{gr} = 3,35 \text{ \AA}$), tornando-o um parâmetro essencial.

Na figura 6b, a *buckling* (rugosidade/encurvatura) do sistema é destacada, denotada como d_0 , e tem um valor de $3,45 \text{ \AA}$.

Na figura 6c mostra a monocamada de PG-ino utilizada e apresentamos a vista frontal da nanocamada. O quadrado vermelho denota a célula unitária. Ao mesmo tempo, as direções quirais para os nanotubos, nomeadamente (n, n) e $(n,0)$, são indicadas por linhas vermelhas tracejadas. Vistas frontais dessas configurações de nanotubos correspondentes para os respectivos tipos de quiralidade são apresentadas nos itens Figura 6d,e.

No caso do sistema 2D, foi empregada uma super célula de dimensões $11 \times 11 \times 1$, com área de $117,4 \text{ nm}^2$ medindo $108,35 \text{ \AA}$ de cada lado, compreendendo um total de 3.146 átomos. Condições de contorno periódicas foram aplicadas para as direções x e y e as condições de contorno espelhadas para z . Para os nanotubos foram considerados os sistemas $(3,3)$, $(6,6)$ e $(8,8)$ com diâmetros de $12,5$, $25,0$ e $37,6 \text{ \AA}$, respectivamente. Além disso, também foram estudados os nanotubos $(4,0)$, $(8,0)$ e $(12,0)$, com diâmetros de $13,3$, $26,6$ e $35,5 \text{ \AA}$, respectivamente. Esses valores foram escolhidos para comparar nanotubos com diferentes quiralidades e diâmetros semelhantes.

Nos casos $(n,0)$, onde a célula unitária coincide em termos de comprimento com a célula unitária 2D ($9,85 \text{ \AA}$), foi considerada uma super célula $1 \times 1 \times 11$, totalizando 1144, 2288 e 3432 átomos para os sistemas $(4,0)$, $(8,0)$ e $(12,0)$, respectivamente. Os sistemas $(3,3)$, $(6,6)$ e $(8,8)$ possuem 1.248, 2.496 e 3.328 átomos, respectivamente, com um comprimento total de $111,44 \text{ \AA}$ em todos os casos. Em todos os nanotubos, as condições de contorno periódicas foram aplicadas na direção z , com as condições de contorno espelhadas nas direções x e y .

Na abordagem computacional, primeiro minimizou-se a energia dos sistemas PG-ino e PG-inoNTs. Posteriormente, acoplou-se a uma cadeia de termostatos para

equilíbrio termodinâmico. Realizada a integração constante do conjunto NPT a pressão nula e 300 K para garantir que não haja tensão residual. Foi usado um baróstato de pressão Nosé/Hoover (Evans & Holian, 1985) com 50 ps de simulação. Em seguida, foram realizadas, no conjunto canônico NVT, mais 50 ps de simulação. Esta abordagem permitiu gerar as posições e velocidades amostradas à temperatura ambiente. Em todas as simulações o intervalo de tempo foi definido em 0,05 fs.

Para o estudo da estabilidade térmica, após equilíbrio e termalização à temperatura ambiente e pressão zero, o sistema é submetido a uma rampa de temperatura utilizando um conjunto canônico, variando de 300 a 7000 K em uma simulação de 2 ns, equivalente a uma taxa de 3,35 K/ps. Para caracterizar a resposta do sistema, considerando a primeira lei da termodinâmica, $dU = \delta Q - pdV$, é possível expressar a energia interna (δQ) em função da temperatura e do volume como:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV. \quad (1)$$

No caso do conjunto canônico, o volume é constante, ou seja, a capacidade térmica pode ser definida como $C_V = \delta Q / dT = (\partial U / \partial T)_V$, e assim ajuda a identificar transições de fase no sistema quando a resposta de energia varia significativamente com a temperatura.

Para investigar o comportamento mecânico geral dos PG-ino e PG-inoNTs, foram realizadas simulações de tração uniaxial dos sistemas até a ruptura. As simulações foram feitas usando uma taxa de deformação de engenharia constante de 10^{-6} /fs em relação à caixa de simulação na direção de deformação. Um ensemble NPT foi empregado para o caso 2D, mantendo pressão zero na direção ortogonal à direção de deformação, e um conjunto NVT foi utilizado para o caso 1D, variando também a quiralidade $((n,0)$ e $(n,n))$. Desta forma, a taxa de deformação foi aplicada ao PG-ino ao longo da direção x e aos PG-inoNTs ao longo da direção z . Analisou-se as curvas tensão-deformação para extrair as propriedades elásticas de cada estrutura à temperatura ambiente. Além disso, descreveu-se quebras de ligação e definiu-se padrões de fratura das estruturas PG-ino e PG-inoNTs analisando os instantâneos das simulações MD.

Nas curvas de tensão-deformação, calculou-se a porcentagem de deformação e o tensor de tensão $S_{aa} = -mv_a^2 - W_{aa}$ dividido pelo volume, onde a assume valores x ou z , dependendo se é um sistema 2D ou 1D (Thompson *et al.*, 2009). No caso

bidimensional, o volume é dado por $V_{2D} = L_x L_y h_0$, onde $h_0 = d_0 + d_{gr}$, com h_0 representando a espessura do sistema, d_{gr} como a espessura do grafeno, e L_x e L_y representa os comprimentos nas direções x e y , respectivamente. No sistema 1D, $V_{1D} = 2\pi R L_z h_0$, com raio R e comprimento L_z na direção z . O termo W_{aa} é definido como:

$$\begin{aligned}
 W_{aa} = & \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (r_{1a} F_{1a} + r_{2a} F_{2a}) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1a} F_{1a} + r_{2a} F_{2a}) \\
 & + \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1a} F_{2a} + r_{2a} F_{2a} + r_{3a} F_{3a}) + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} (r_{1a} F_{2a} + r_{2a} F_{2a} + r_{3a} F_{3a} + r_{4a} F_{4a}) \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_i} (r_{1a} F_{2a} + r_{2a} F_{2a} + r_{3a} F_{3a} + r_{4a} F_{4a}), \quad (2)
 \end{aligned}$$

onde N_p é o vizinho do átomo i , $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$, são as posições dos dois átomos na interação aos pares, e $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ são as forças resultantes desta interação aos pares. N_b , N_a , N_d , e N_i são o número de ligações, ângulos, diédricos e impróprios do átomo i , respectivamente. Para visualizar os instantâneos MD, utilizamos o software VMD (do inglês Visual Molecular Dynamics) versão 1.9.4 (Humphrey *et al.*, 1996).

3. Resultados

Inicialmente analisou-se a estrutura PG-ino após otimização a 0 K, seguida de equilíbrio a pressão zero e temperatura ambiente, e termalização a volume constante à temperatura ambiente. Na Figura 6a, a célula unitária do PG-ino contém 26 átomos e os comprimentos das ligações são distribuídos essencialmente em três valores. No caso das ligações entre átomos de acetileno, existe um comprimento de ligação de aproximadamente 1,22 Å, e essas ligações são conhecidas por sua hibridização sp^1 . Em PG-ino, as ligações envolvendo átomos denotados como C_1 e C_2 têm comprimentos de ligação de cerca de 1,45 Å e 1,54 Å.

Sistemas semelhantes a grafinos têm um aspecto interessante, onde a substituição de uma ligação de acetileno leva a um rearranjo do ângulo atômico energeticamente mais favorável (T. A. Oliveira *et al.*, 2022). Aqui, os ângulos centrados nos átomos do tipo C_1 estão próximos de 120° , enquanto os ângulos centrados nos átomos do tipo C_2 são aproximadamente 108° , valores típicos para hibridização sp^2 e sp^3 , respectivamente. Estes resultados são consistentes com o trabalho original (Deb *et al.*, 2020) e indicam a estabilidade estrutural do PG-ino com a coexistência de ligações envolvendo átomos de carbono hibridizados sp^2 e sp^3 . Por outro lado, os dois tipos de nanotubos, (n,n) e $(n,0)$, apresentam quase a mesma configuração, com a diferença esperada no alargamento das ligações externas, compensada pelo estreitamento das ligações internas. Os ângulos são apenas ligeiramente alterados.

Uma característica do PG, que se estende ao PG-ino, é a presença de uma estrutura de encurvadura (ver Figura 6b). Após o equilíbrio do sistema, $d_0=3,45$ Å. Além disso, uma simulação de 50 ps foi conduzida com a monocamada finita de PG-ino usando um conjunto canônico à temperatura ambiente para verificar a integridade da encurvadura no caso de um sistema não periódico. O valor de d_0 permaneceu inalterado.

Conforme mencionado anteriormente, realizou-se uma simulação de rampa de temperatura para investigar as propriedades térmicas do PG-ino. Nesta simulação, o sistema foi considerado termicamente equilibrado à temperatura ambiente e pressão zero como condições iniciais. A duração total da simulação foi de 2 ns, com a temperatura aumentando a uma taxa de 3,35 K/ps em relação à termalização do sistema. Durante esta simulação, foram obtidas tanto a temperatura quanto a energia total do sistema, calculando esses parâmetros com base no teorema da equipartição.

Posteriormente, foi realizado um ajuste linear entre temperatura e tempo, para obter uma relação entre temperatura e energia. Essa relação é representada pela curva verde na Figura 7. Foram observadas duas alterações na taxa de variação de energia com o aumento da temperatura. A primeira corresponde a uma mudança de fase na topologia do sistema 2D. Em contraste, a segunda indica a transição para o estado gasoso.

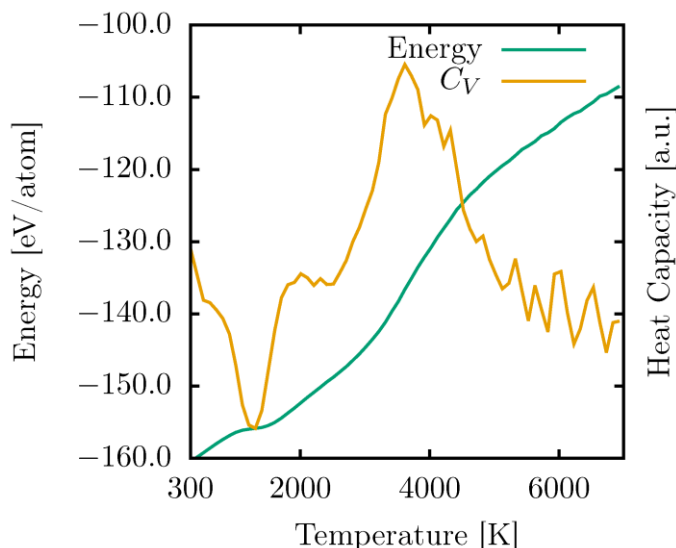


Figura 7: Resposta da energia total (curva verde) e capacidade térmica (C_V , curva amarela) de PG-ino.

A partir da Equação (1), a capacidade térmica corresponde a taxa de mudança de energia em relação à temperatura dentro de um sistema mantido em um volume constante. Os resultados estão representados na Figura 7 (ilustrados pela curva amarela).

A transição de fase PG-ino observada se manifesta como uma transformação em um sistema amorfo semelhante ao grafino, ocorrendo por volta de 1100 K. Consequentemente, a topologia resultante prova ser mais estável energeticamente do que PG-ino quando as temperaturas excedem levemente 1000 K. A mudança mais substancial em energia ocorre a 3616 K quando o PG-ino faz a transição para um estado gasoso. Este comportamento está alinhado com o do PG, que apresenta duas mudanças de fase, sendo a primeira em 1593 K, resultando em uma configuração mais estável dentro dessa faixa de temperatura, e a segunda em 4944 K, significando o início do processo de fusão (Fu *et al.*, 2022).

A Figura 8 fornece uma representação visual de instantâneos selecionados que descrevem o comportamento da monocamada de PG-ino ao longo da simulação de aquecimento, conforme quantificado na Figura 7. O estado inicial do sistema já estava

termicamente equilibrado em 300 K e mantinha pressão zero nas direções x e y. Como observado anteriormente, o sistema sofre uma transição de fase significativa em torno de 1100 K.

A Figura 8a apresenta o estado do sistema em 2.000 K, retratando a transição de fase já discutida, de forma que os átomos de acetileno do tipo C_1 com hibridização sp^2 permanecem intactos, enquanto aqueles do tipo C_2 que exibem hibridização sp^3 passam por uma mudança na ligação. Esta observação sugere que o último grupo de átomos é menos suscetível ao aumento de temperatura neste sistema específico.

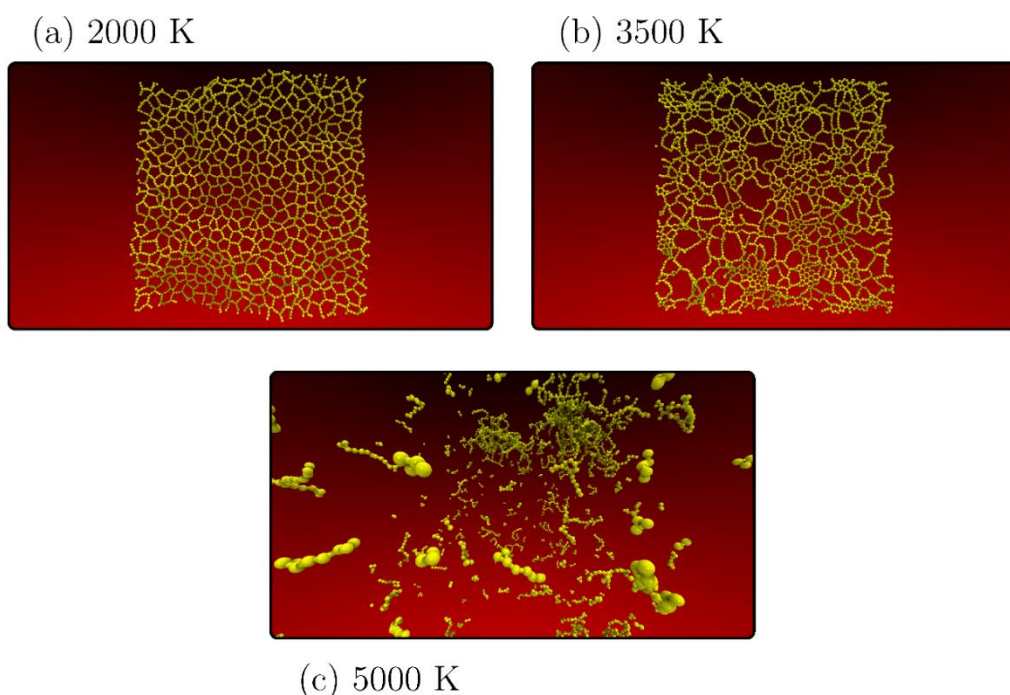


Figura 8: Instantâneos MD representativos do processo de aquecimento de monocamadas de PG-ino.

Na Figura 8b, à medida que o sistema se aproxima do ponto de colapso (ocorrendo a 3600 K), apresenta um sistema amorfo, altamente poroso, caracterizado pela presença de cadeias atômicas lineares (LACs, do inglês *Linear Atomic Chains*) e pequenos domínios de grafeno. Este comportamento pode ser atribuído à estabilidade e proximidade dos átomos hibridizados sp^2 dentro da estrutura. Passando para a Figura 8c a 5000 K, observou-se que o sistema sublimou, resultando em múltiplos aglomerados, compreendendo LACs dispersas por toda a caixa de simulação. A 7.000 K, o sistema passou para o estado gasoso. Além da transição de fase inicial até 1000 K, o padrão de fusão se assemelha ao de vários outros alótropos bidimensionais de carbono (Pereira Júnior *et al.*, 2023) (Pereira & Ribeiro, 2020). Sabe-se ainda que a mudança na topologia do sistema, sendo nanotubo ou uma folha, não altera significativamente a sua resposta ao aumento da temperatura.

Em relação às propriedades mecânicas do PG-ino, a Figura 9 apresenta a curva tensão-deformação para o caso 2D. Nessas simulações, a tensão uniaxial é aplicada na direção x, induzindo deformação na caixa periódica a uma taxa de 10^{-6} fs^{-1} . Dada a simetria do sistema, uma simulação com deformação na direção y produziria resultados análogos. Para evitar o acúmulo de tensão na direção perpendicular à deformação, utilizamos um conjunto NPT, garantindo que a pressão zero na direção y seja mantida.

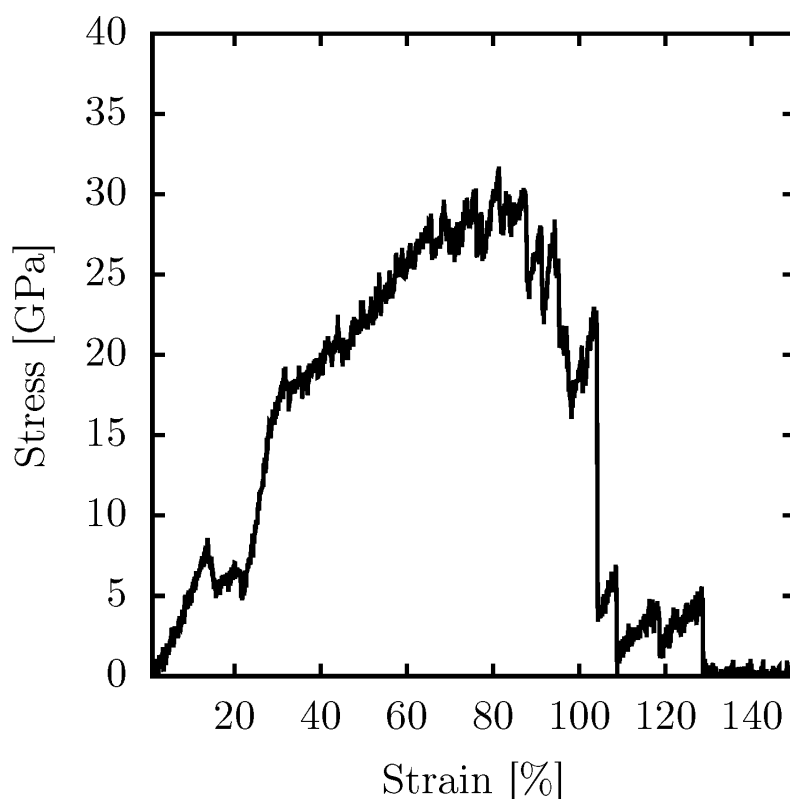


Figura 9: Curva tensão-deformação para monocamadas de PG-ino à temperatura ambiente quando submetidas a tensão uniaxial na direção x, usando um conjunto NPT.

O PG-ino apresenta o comportamento dúctil que se assemelha ao comportamento como de um metal quando submetida a tensão axial, demonstrado de forma genérica na figura 10. Após a ruptura do PG-ino ainda há tensão pela presença dos LACs que foram formados.

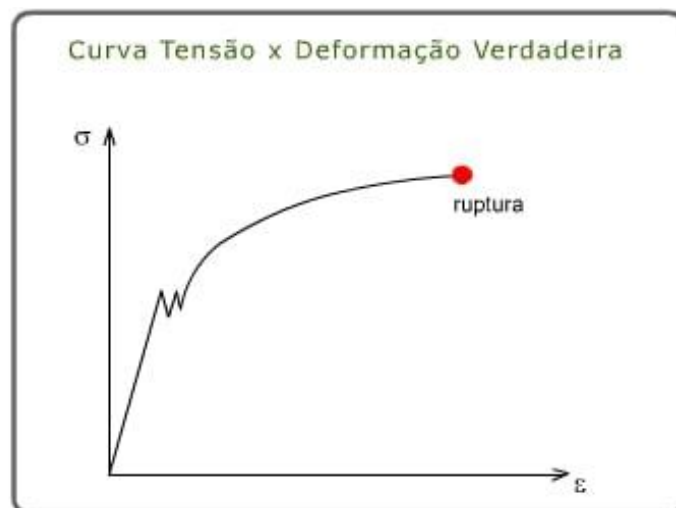


Figura 10 Curva tensão x Deformação Verdadeira genérica. (fonte: Centro de Informação Metal Mecânica)

De maneira geral, o acetileno é normalmente associado a uma estrutura rígida. No entanto, quando incorporado em alótropos de carbono 2D caracterizados por hibridização sp^2 e sp^3 , ele forma microporos dentro da rede. A presença desses microporos é conhecida por reduzir a rigidez geral dos materiais. No caso específico do PG-ino, que consiste em anéis contendo 16 átomos, uma espessura de 6,8 Å e uma deformação de 1%, o módulo de Young é de aproximadamente 51 GPa. Este valor representa apenas um décimo do módulo de Young relatado para o PG puro, o qual apresenta uma encurvadura menor (0,6 Å), com um valor aproximado de 500 GPa. Esses valores foram calculados utilizando as abordagens da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) (Li *et al.*, 2016) e da Dinâmica Molecular clássica reativa (Le, 2017).

Semelhante ao cenário com aumento de temperatura, ocorre uma transformação crítica no sistema com uma porcentagem de deformação em torno de 12%. Nesta fase, observamos a conversão para um sistema amorfo semelhante à grafino. Consequentemente, a região elástica do PG-ino é restrita a um máximo aproximado de 12%. Esta limitação surge devido à implementação da abordagem NPT, evitando o acúmulo de tensões na direção y . Assim, o sistema passa por uma gama de reconfigurações, evitando condições de alto estresse. O sistema pode suportar tensões significativas altas de atingir a fratura completa, em torno de até 108% de tensão. Além deste ponto, até 130% de deformação, o sistema ainda encontra tensão devido à formação LACs durante a ruptura. A resistência máxima observada pelo sistema é aproximada de 32 GPa.

A adaptabilidade de estruturas periódicas do tipo grafite 2D e suas propriedades mecânicas relacionadas foram examinadas em relação à curva tensão-deformação, conforme representado na Figura 9. Complementando isso, a Figura 11 fornece informações sobre os padrões de fratura. Na Figura 11a, observamos o sistema em estado de equilíbrio caracterizado por pressão constante zero. Neste ponto, ele foi equilibrado termicamente à temperatura ambiente sem nenhuma tensão aplicada.

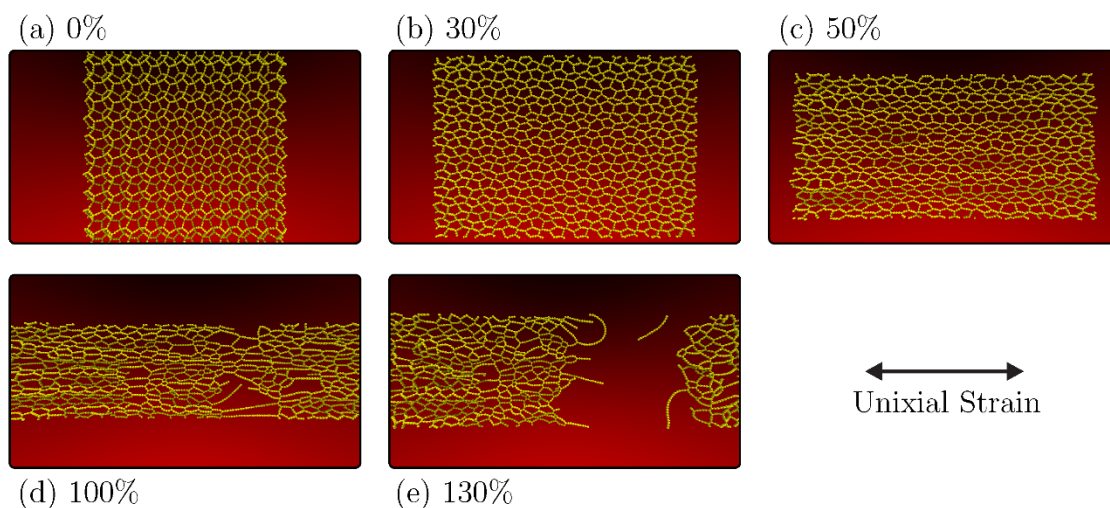


Figura 11: Instantâneos MD representativos do padrão de fratura da monocamada PG-ino com tensão uniaxial aplicada na direção x, enquanto a direção y é livre de tensão.

Na Figura 11b, uma deformação de 30% é introduzida no sistema, levando à conversão do material em uma estrutura semelhante à grafino. Esta transformação envolve um padrão distinto de transição de átomos do tipo C_2 com hibridização sp^3 em átomos com hibridização sp^2 . Além disso, o sistema perde a sua encurvadura. Este produto resultante do PG-ino acumula um estresse mais significativo do que o sistema original, levando à reorganização das ligações.

Já a Figura 11c, apresenta as LACs formadas, que estão cada vez mais alinhadas com a direção da deformação, acompanhadas pelo início de um efeito Poisson. Este efeito é marcado pela redução contínua das dimensões da caixa de simulação na direção y. Com deformação de 100% (Figura 10d), o sistema assume uma qualidade altamente porosa caracterizada por LACs estendidas na região que acabarão por fraturar totalmente em 108%, como discutido anteriormente. Finalmente, a Figura 11e captura o sistema em estado totalmente fraturado, marcado pela ruptura da última LAC remanescente, em 130% de deformação. Notavelmente, ao considerar um conjunto NVT para a fissura deste sistema, a ruptura ocorre abruptamente devido ao acúmulo de tensão na direção perpendicular à deformação aplicada.

A transição na topologia do PG-ino tem um impacto relativamente pequeno na resposta do sistema à deformação longitudinal. Na simulação de nanotubos, mantivemos a maioria dos parâmetros, exceto o conjunto, que foi alterado para NVT devido à natureza unidimensional do sistema. As condições de contorno periódicas foram preservadas na direção z . A Figura 12 mostra dois nanotubos com quiralidades diferentes, mas diâmetros semelhantes. Na Figura 12a, observamos o (6,6) PG-inoNT a 0% de deformação, com o sistema em equilíbrio e termicamente equilibrado. Na Figura 12b, com deformação de 30%, temos a mesma transição de fase discutida anteriormente para monocamadas. Esta transição envolve a interrupção da hibridização sp^3 de átomos do tipo C_2 .

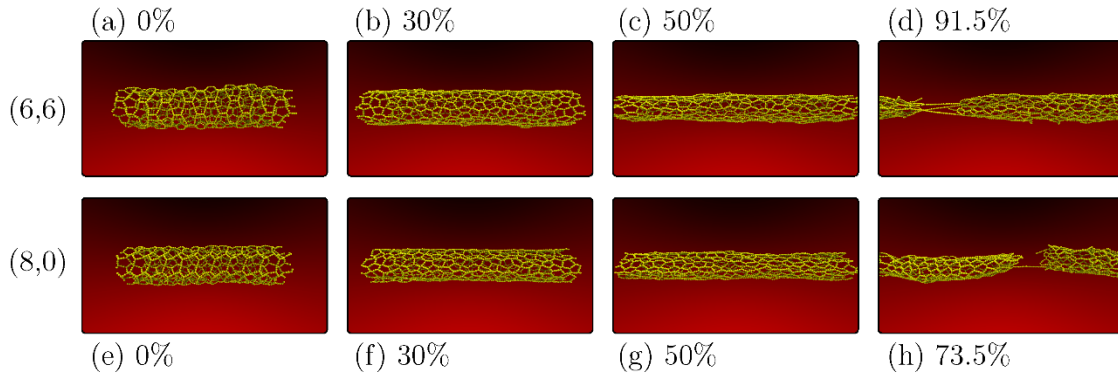


Figura 12: Instantâneos MD representativos para a deformação do nanotubo PG-ino para quiralidades (6,6) (painéis (a–d)) e (8,0) (painéis (e–h)).

Em 50% de deformação, a Figura 12c apresenta o alinhamento das LACs com a direção da deformação e, por fim (Figura 12d), com deformação de 91,5%, o sistema próximo da fratura completa, restando apenas alguns LACs. A diferença mais aparente dos PG-inoNT e a monocamada é a natureza infinita da dissipação de tensão na direção y para a monocamada. Em contraste, apesar da sua capacidade de adaptação em relação ao diâmetro, os nanotubos não possuem a mesma liberdade em referência as mudanças na direção perpendicular à deformação aplicada, particularmente em comparação com o caso bidimensional. Consequentemente, apesar de um padrão de fratura semelhante, os nanotubos tendem a fraturar significativamente com menor deformação do que no caso 2D.

Um padrão semelhante é evidente quando se considera o caso (8,0) PG-inoNT. A Figura 12e-g representa o sistema em equilíbrio, a transição de fase desencadeada pela interrupção da hibridização sp^3 e o alinhamento das LACs juntamente com a formação de microporos crescentes. A Figura 12h mostra o sistema com deformação de 73,5%, deformação próxima a de fratura completa. Em todos estes casos, o efeito

Poisson é observável, manifestando-se como uma redução distinta no diâmetro do tubo com o aumento da deformação.

Além das discussões sobre nanotubos apresentadas anteriormente, a Figura 13 fornece curvas tensão-deformação. A figura 13a ilustra os casos $(n,0)$, enquanto a figura 13b exibe os casos (n,n) . Como mencionado, todos os sistemas empregam 1% de deformação com espessura $d_0=6,8$ Å. O módulo de Young para todos os sistemas é de cerca de 45 GPa neste caso. A variância em relação à monocamada pode ser atribuída à topologia do sistema, pois possui capacidade limitada de ajustes na direção perpendicular à deformação.

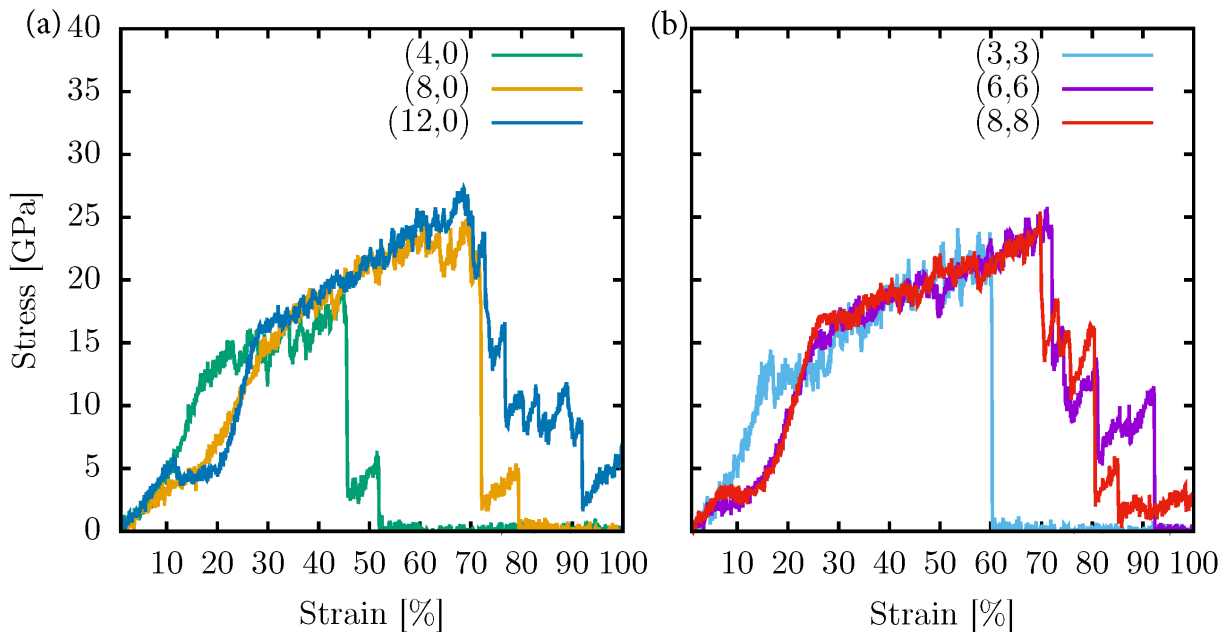


Figura 13: Curvas tensão-deformação para $(n,0)$ PG-inoNTs (a) e (n,n) PG-inoNTs (b) com diferentes diâmetros à temperatura ambiente.

Uma observação interessante para casos com diâmetros menores é a mudança de topologia resultante da interrupção da hibridização sp^3 . Contudo, vale a ressaltar que a tensão do sistema não se torna imediatamente plana após esta transição, como observado no caso da monocamada. No caso de $(4,0)$ PG-inoNT, o diâmetro menor leva a uma ocorrência única onde o sistema entra em colapso devido às interações de van der Waals entre as paredes internas. Este colapso é revertido quando a tensão ultrapassa as forças van der Waals envolvidas, causando um aumento na tensão dentro do sistema, ocorrendo em torno de 10–20% da deformação.

Situação semelhante ocorre no caso de $(3,3)$ PG-inoNT, onde a interação van der Waals é ainda mais forte, dado o diâmetro consideravelmente menor deste nanotubo. Devido à sua topologia, especificamente aos seus diâmetros menores, ambos

os nanotubos atingem uma resistência máxima de 18 GPa com uma deformação crítica de 45% para (4,0) PG-inoNT (curva verde, painel esquerdo da Figura 13), e 22 GPa com uma deformação crítica de 60% para (3,3) PG-inoNT (curva ciano, painel direito da Figura 13).

No caso dos sistemas $(n,0)$ PG-inoNT (painel esquerdo da Figura 13), à medida que o diâmetro aumenta, o padrão de fratura torna-se mais semelhante ao da monocamada. Especificamente, o nanotubo (8,0) atinge uma resistência máxima de 25 GPa. O nanotubo (12,0) atinge 27 GPa, exibindo uma deformação crítica de aproximadamente 70%. Em ambos os casos, LACs são formadas até que o sistema sofra uma ruptura completa.

Por fim, (n,n) PG-inoNTs (painel direito da Figura 13) se comportam de forma semelhante com diâmetros maiores, mostrando resistência última quase idêntica (26 GPa) e deformação crítica (72%). Esta observação ressalta que a topologia afeta diretamente as constantes elásticas do sistema devido à reorganização limitada dos átomos na direção perpendicular à deformação. No entanto, o padrão de fratura permanece quase idêntico nesses sistemas.

4. Considerações Finais

Em resumo, essa investigação baseou-se em simulações MD usando o potencial ReaxFF para compreender as propriedades mecânicas e padrões de fratura dos sistemas PG-ino e PG-inoNT. Explorou-se uma variedade de diâmetros de nanotubos e consideramos duas quiralidades distintas. Examinado a resposta do sistema aos aumentos de temperatura, descobriu-se duas transições de fase significativas. A aproximadamente 1100 K, as ligações hibridizadas sp^3 exibiram estabilidade diminuída, levando à formação de átomos com ligações sp^2 , que são mais estáveis. Esta transformação alterou significativamente o comportamento do sistema à medida que se aproximava de temperaturas mais elevadas. Resultou em uma monocamada amorfa que lembra ao grafino com hibridização sp^1 e sp^2 . Consequentemente, a encurvadura do sistema também foi afetada. À medida que a temperatura subiu para 3600 K, o sistema passou de sólido para gasoso.

Em relação às propriedades mecânicas, observações revelam consistentemente que a topologia estrutural do PG-ino, seja na forma de nanotubos 2D ou monocamadas 1D, influencia suas constantes elásticas. Apesar desta influência estrutural, ambos os tipos de estruturas apresentam um padrão de fratura paralelo. Cada sistema pode suportar tensões de 45% a 130% antes de atingir a fratura completa. Porém, com cerca de 10% de deformação, eles passam por uma transição de fase semelhante à transformação observada durante o processo de aquecimento. Consequentemente, a região elástica é comparativamente limitada.

O módulo de Young para esses sistemas está na faixa de 45–51 GPa, aproximadamente um décimo do módulo de Young para PG puro. Este resultado é um resultado antecipado, uma vez que o PG-ino é inerentemente poroso e compreende ligações acetilênicas altamente rígidas. A resistência máxima para todos os casos não excede 30 GPa. A diferença crítica nas propriedades mecânicas destes sistemas reside na sua capacidade de dissipar tensões na direção perpendicular à deformação aplicada. A monocamada é tratada como um sistema infinito, permitindo-lhe suportar deformações críticas significativamente maiores do que os sistemas tubulares. Além disso, vale a pena notar que quanto maior o diâmetro do tubo, mais o comportamento do sistema se assemelha ao da monocamada.

5. REFERÊNCIAS

- Alder, B. J., & Wainwright, T. E. (1957). Phase transition for a hard sphere system. In *The Journal of Chemical Physics* (Vol. 27, Issue 5, pp. 1208–1209). <https://doi.org/10.1063/1.1743957>
- Alder, B. J., & Wainwright, T. E. (1959). Studies in molecular dynamics. I. General method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2), 459–466. <https://doi.org/10.1063/1.1730376>
- Andrievski, R. A., & Glezer, A. M. (2009). Strength of nanostructures. *Physics-Uspexhi*, 52(4), 315–334. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0179.200904a.0337>
- Ashraf, C., & van Duin, A. C. T. (2017). Extension of the ReaxFF Combustion Force Field toward Syn-gas Combustion and Initial Oxidation Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(5), 1051–1068. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b12429>
- Aydil, E. S. (2007). Nanomaterials for solar cells. *Nanotech. L. & Bus.*, 4, 275.
- Baughman, R. H., Eckhardt, H., & Kertesz, M. (1987). Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp² and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 87(11), 6687–6699. <https://doi.org/10.1063/1.453405>
- Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., & De Heer, W. A. (2002). Carbon nanotubes - The route toward applications. In *Science* (Vol. 297, Issue 5582, pp. 787–792). <https://doi.org/10.1126/science.1060928>
- Botello-Méndez, A. R., Lherbier, A., & Charlier, J.-C. (2013). Modeling electronic properties and quantum transport in doped and defective graphene. *Solid State Communications*, 175, 90–100.
- Brenner, D. W., Shenderova, O. A., Harrison, J. A., Stuart, S. J., Ni, B., & Sinnott, S. B. (2002). A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4), 783–802. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/4/312>
- Cao, M., Xiong, D.-B., Yang, L., Li, S., Xie, Y., Guo, Q., Li, Z., Adams, H., Gu, J., Fan, T., & others. (2019). Ultrahigh electrical conductivity of graphene embedded in metals. *Advanced Functional Materials*, 29(17), 1806792.
- Celis, A., Nair, M. N., Taleb-Ibrahimi, A., Conrad, E. H., Berger, C., De Heer, W. A., & Tejeda, A. (2016). Graphene nanoribbons: fabrication, properties and devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(14), 143001.
- Chen, D., Tang, L., & Li, J. (2010). Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3157–3180. <https://doi.org/10.1039/b923596e>
- Chenoweth, K., van Duin, A. C. T., & Goddard, W. A. (2008). ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(5), 1040–1053. <https://doi.org/10.1021/jp709896w>
- Chung, D. D. L. (2002). Review graphite. *Journal of Materials Science*, 37, 1475–1489.
- Coluci, R., Braga, F., Legoas, B., Galvão, S., & Baughman, H. (2003). Families of carbon nanotubes: Graphyne-based nanotubes. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 68(12). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.035430>
- Cossolino, L. C., & Pereira, A. H. A. (2010). *Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização*. www.atcp.com.br/pt/produtos/caracterizacao-materiais.html
- Cranford, S. W., & Buehler, M. J. (2011). Mechanical properties of graphyne. *Carbon*, 49(13), 4111–4121. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.024>

- Damodharan, J. (2021). Nanomaterials in medicine—An overview. *Materials Today: Proceedings*, 37, 383–385.
- De Sousa, J. M., Aguiar, A. L., Girão, E. C., Fonseca, A. F., Coluci, V. R., & Galvão, D. S. (2021). Mechanical properties of single-walled penta-graphene-based nanotubes: A DFT and Classical molecular dynamics study. *Chemical Physics*, 547. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111187>
- Deb, J., Paul, D., & Sarkar, U. (2020). Pentagraphyne: a new carbon allotrope with superior electronic and optical property. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(45), 16143–16150. <https://doi.org/10.1039/D0TC04245E>
- Desyatkin, V. G., Martin, W. B., Aliev, A. E., Chapman, N. E., Fonseca, A. F., Galvão, D. S., Miller, E. R., Stone, K. H., Wang, Z., Zakhidov, D., Limpoco, F. T., Almahdali, S. R., Parker, S. M., Baughman, R. H., & Rodionov, V. O. (2022). Scalable Synthesis and Characterization of Multilayer γ -Graphyne, New Carbon Crystals with a Small Direct Band Gap. *Journal of the American Chemical Society*, 144(39), 17999–18008. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c06583>
- Diehl, A. (n.d.). *As bases da Dinâmica Molecular - 2*. https://Wp.Ufpel.Edu.Br/Diehl/Files/2018/09/SCEF_MD_aula2.Pdf.
- Dobrzański, L. A. (2006). Significance of materials science for the future development of societies. *Journal of Materials Processing Technology*, 175(1–3), 133–148. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.003>
- Dresselhaus, M. S. D. G. ; A. Ph. (1995). *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications*.
- Dutta, S., & Pati, S. K. (2010). Novel properties of graphene nanoribbons: a review. *Journal of Materials Chemistry*, 20(38), 8207–8223.
- El-Kady, M. M., Ansari, I., Arora, C., Rai, N., Soni, S., Verma, D. K., Singh, P., & Mahmoud, A. E. D. (2023). Nanomaterials: A comprehensive review of applications, toxicity, impact, and fate to environment. *Journal of Molecular Liquids*, 370, 121046. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121046>
- Evans, D. J., & Holian, B. L. (1985). The Nose–Hoover thermostat. *The Journal of Chemical Physics*, 83(8), 4069–4074. <https://doi.org/10.1063/1.449071>
- Fu, R., Xu, Y., Liu, Y., Lin, Y., Xu, K., Chang, Y., Fu, Y., Zhang, Z., & Wu, J. (2022). Thermally induced hex-graphene transitions in 2D carbon crystals. *Nanotechnology Reviews*, 11(1), 1101–1114. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0066>
- Gao, X., Liu, H., Wang, D., & Zhang, J. (2019). Graphdiyne: synthesis, properties, and applications. *Chemical Society Reviews*, 48(3), 908–936. <https://doi.org/10.1039/C8CS00773J>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6. www.nature.com/naturematerials
- Herbst, M. H., Macêdo, M. I. F., & Rocco, A. M. (2004). TECNOLOGIA DOS NANOTUBOS DE CARBONO: TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS DE UMA ÁREA MULTIDISCIPLINAR. In *Quim. Nova* (Vol. 27, Issue 6).
- HIBBELER, R. C. (2015). *Resistencia Materiais*.
- Hu, M., Jing, Y., & Zhang, X. (2015). Low thermal conductivity of graphyne nanotubes from molecular dynamics study. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 91(15). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.155408>
- Hu, Y., Wu, C., Pan, Q., Jin, Y., Lyu, R., Martinez, V., Huang, S., Wu, J., Wayment, L. J., Clark, N. A., Raschke, M. B., Zhao, Y., & Zhang, W. (2022). Synthesis of γ -graphyne using dynamic covalent chemistry. *Nature Synthesis*, 1(6), 449–454. <https://doi.org/10.1038/s44160-022-00068-7>

- Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1), 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
- Hussein, H. S. (2023). The state of the art of nanomaterials and its applications in energy saving. *Bulletin of the National Research Centre*, 47(1), 7. <https://doi.org/10.1186/s42269-023-00984-4>
- Jana, S., Bandyopadhyay, A., Datta, S., Bhattacharya, D., & Jana, D. (2021). Emerging properties of carbon based 2D material beyond graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 34(5), 53001.
- Jariwala, D., Sangwan, V. K., Lauhon, L. J., Marks, T. J., & Hersam, M. C. (2013). Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing. *Chemical Society Reviews*, 42(7), 2824–2860.
- Javaid, M., Haleem, A., Singh, R. P., Suman, R., & Gonzalez, E. S. (2022). Understanding the adoption of Industry 4.0 technologies in improving environmental sustainability. *Sustainable Operations and Computers*, 3, 203–217. <https://doi.org/10.1016/j.susoc.2022.01.008>
- Joensen, P., Frindt, R. F., & Morrison, S. R. (1986). SINGLE-LAYER MoS₂. *Materials Research Bulletin*, 21(4), 457–461. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90011-5)
- Kang, B., & Lee, J. Y. (2015). Electronic properties of α -graphyne nanotubes. *Carbon*, 84(1), 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.002>
- Kang, J., Wei, Z., & Li, J. (2019). Graphyne and Its Family: Recent Theoretical Advances. In *ACS Applied Materials and Interfaces* (Vol. 11, Issue 3, pp. 2692–2706). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03338>
- Karthik, V., Selvakumar, P., Senthil Kumar, P., Vo, D.-V. N., Gokulakrishnan, M., Keerthana, P., Tamil Elakkiya, V., & Rajeswari, R. (2021). Graphene-based materials for environmental applications: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(5), 3631–3644.
- Kim, I.-S., Shim, C.-E., Kim, S. W., Lee, C.-S., Kwon, J., Byun, K.-E., & Jeong, U. (2023). Amorphous carbon films for electronic applications. *Advanced Materials*, 35(43), 2204912.
- Kim, T. Y., Park, C.-H., & Marzari, N. (2016). The electronic thermal conductivity of graphene. *Nano Letters*, 16(4), 2439–2443.
- Kumah, E. A., Fopa, R. D., Harati, S., Boadu, P., Zohoori, F. V., & Pak, T. (2023). Human and environmental impacts of nanoparticles: a scoping review of the current literature. *BMC Public Health*, 23(1), 1–28. <https://doi.org/10.1186/s12889-023-15958-4>
- Le, M. Q. (2017). Mechanical properties of penta-graphene, hydrogenated penta-graphene, and penta-CN₂ sheets. *Computational Materials Science*, 136, 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.05.004>
- Li, Q., Li, Y., Chen, Y., Wu, L., Yang, C., & Cui, X. (2018). Synthesis of γ -graphyne by mechanochemistry and its electronic structure. *Carbon*, 136, 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.081>
- Li, X., Zhang, S., Wang, F. Q., Guo, Y., Liu, J., & Wang, Q. (2016). Tuning the electronic and mechanical properties of penta-graphene via hydrogenation and fluorination. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(21), 14191–14197. <https://doi.org/10.1039/C6CP01092J>
- Liu, Y., Xie, B., Zhang, Z., Zheng, Q., & Xu, Z. (2012). Mechanical properties of graphene papers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 60(4), 591–605.
- Ma, R., & Sasaki, T. (2010). Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites. In *Advanced Materials* (Vol. 22, Issue 45, pp. 5082–5104). <https://doi.org/10.1002/adma.201001722>

- Mazari, S. A., Ali, E., Abro, R., Khan, F. S. A., Ahmed, I., Ahmed, M., Nizamuddin, S., Siddiqui, T. H., Hossain, N., Mubarak, N. M., & others. (2021). Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges—A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105028.
- Mbayachi, V. B., Ndayiragije, E., Sammani, T., Taj, S., Mbuta, E. R., & others. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, 3, 100163.
- McCammon, J. A., Gelin, B. R., & Karplus, M. (1977). Dynamics of folded proteins. *Nature*, 267(5612), 585–590. <https://doi.org/10.1038/267585a0>
- MECÂNICA, Centro de Informação Metal. Ensaio de Tração de Materiais Dúcteis. Disponível em: https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6538-ensaio-de-tracao-de-materiais-ducteis
- Mueller, J. E., van Duin, A. C. T., & Goddard, W. A. (2010). Development and Validation of ReaxFF Reactive Force Field for Hydrocarbon Chemistry Catalyzed by Nickel. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(11), 4939–4949. <https://doi.org/10.1021/jp9035056>
- Murthy, S. K. (2007). Nanoparticles in modern medicine: state of the art and future challenges. *International Journal of Nanomedicine*, 2(2), 129–141.
- Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2011). Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti 3AlC 2. *Advanced Materials*, 23(37), 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
- Narita, N., Nagai, S., Suzuki, S., & Nakao, K. (1998). Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family. *Physical Review*, 58(16). <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.11009>
- Nazir, M. A., Hassan, A., Shen, Y., & Wang, Q. (2022). Research progress on penta-graphene and its related materials: Properties and applications. In *Nano Today* (Vol. 44). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2022.101501>
- Neupane, G. P., Ma, W., Yildirim, T., Tang, Y., Zhang, L., & Lu, Y. (2019). 2D organic semiconductors, the future of green nanotechnology. *Nano Materials Science*, 1(4), 246–259.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Ohtake, N., Hiratsuka, M., Kanda, K., Akasaka, H., Tsujioka, M., Hirakuri, K., Hirata, A., Ohana, T., Inaba, H., Kano, M., & others. (2021). Properties and classification of diamond-like carbon films. *Materials*, 14(2), 315.
- Olabi, A. G., Abdelkareem, M. A., Wilberforce, T., & Sayed, E. T. (2021). Application of graphene in energy storage device—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110026.
- Oliveira, F. M. M. (2014). *Dissertação de Mestrado Mestrado em Propriedades e Tecnologia de Polímeros Trabalho efectuado sob a orientação do Professor Doutor Zlatan Denchev e da Doutora Nadya Dencheva*.
- Oliveira, T. A., Silva, P. V., Saraiva-Souza, A., da Silva Filho, J. G., & Girão, E. C. (2022). Structural and electronic properties of nonconventional α -graphyne nanocarbons. *Physical Review Materials*, 6(1), 016001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.016001>
- Ouyang, T., Xiao, H., Xie, Y., Wei, X., Chen, Y., & Zhong, J. (2013). Thermoelectric properties of gamma-graphyne nanoribbons and nanojunctions. *Journal of Applied Physics*, 114(7). <https://doi.org/10.1063/1.4818616>

- Pacilé, D., Meyer, J. C., Girit, Ç., & Zettl, A. (2008). The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. *Applied Physics Letters*, 92(13). <https://doi.org/10.1063/1.2903702>
- Pandey, P., & others. (2022). Role of nanotechnology in electronics: A review of recent developments and patents. *Recent Patents on Nanotechnology*, 16(1), 45–66.
- Peng, Q., Dearden, A. K., Crean, J., Han, L., Liu, S., Wen, X., & De, S. (2014). New materials graphene, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, Science and Applications*, 1–29.
- Pereira Júnior, M. L. (2021). *Dinâmica Eletrônica e Clássica em Sistemas Biológicos e Nanoestruturados*.
- Pereira Júnior, M. L., da Cunha, W. F., Giozza, W. F., de Sousa Junior, R. T., & Ribeiro Junior, L. A. (2023). Irida-graphene: A new 2D carbon allotrope. *FlatChem*, 37, 100469. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2023.100469>
- Pereira, M. L., & Ribeiro, L. A. (2020). Thermomechanical insight into the stability of nanoporous graphene membranes. *FlatChem*, 24, 100196. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2020.100196>
- Pires, M. da S. (2009). *Dinâmica Molecular e Cálculos Ab Initio em Moléculas, Nanocones de Carbono e Agregados de Água*.
- Plimpton, S. (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1), 1–19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
- PLIMPTON, S. (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal Of Computational Physics*, 117.
- Pop, E., Varshney, V., & Roy, A. K. (2012). Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin*, 37(12), 1273–1281. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.203>
- Rahman, A. (1964). Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*. *Physical Review*, 136(2).
- Saba, N., Allothman, O. Y., Almutairi, Z., Jawaid, M., & Asad, M. (2019). Introduction of graphene-based nanotechnologies. *Graphene-Based Nanotechnologies for Energy and Environmental Applications*, 3–21.
- Saleem, A. M., Desmaris, V., Enoksson, P., & others. (2016). Performance enhancement of carbon nanomaterials for supercapacitors. *Journal of Nanomaterials*, 2016.
- Saleh, H. M., & Hassan, A. I. (2023). Synthesis and characterization of nanomaterials for application in cost-effective electrochemical devices. *Sustainability*, 15(14), 10891. <https://doi.org/10.3390/su151410891>
- Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonson, M., Adamson, D. H., Prud'homme, R. K., Car, R., Seville, D. A., & Aksay, I. A. (2006). Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535–8539. <https://doi.org/10.1021/jp060936f>
- Sharma, S., Kumar, P., & Chandra Rakesh. (2019). *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs*.
- Sheehy, D. E., & Schmalian, J. (2009). Optical transparency of graphene as determined by the fine-structure constant. *Physical Review B*, 80(19), 193411.
- Silva, G. G., Ribeiro Junior, L. A., Pereira Junior, M. L., Fonseca, A. L. de A., de Sousa Júnior, R. T., & Silva, G. M. e. (2019). Bipolaron dynamics in graphene nanoribbons. *Scientific Reports*, 9(1), 2909.

- Siwal, S. S., Zhang, Q., Devi, N., & Thakur, V. K. (2020). Carbon-based polymer nanocomposite for high-performance energy storage applications. *Polymers*, 12(3), 505.
- Souza, M. A. F. de, & Longo, R. L. (2018). *DINÂMICA MOLECULAR DE BORN-OPPENHEIMER metodologia e aplicações em mecanismos e seletividades de reações químicas*. <https://doi.org/10.7476/9786580216123.0002>
- Souza Filho, A. G. de, & Fagan, S. B. (2007). FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO. *Quim. Nova*, 30(7), 1695–1703.
- Stillinger, F. H., & Rahman, A. (1974). Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 60(4), 1528–1532. <https://doi.org/10.1063/1.1681229>
- Stuart, S. J., Tutein, A. B., & Harrison, J. A. (2000). A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *Journal of Chemical Physics*, 112(14), 6472–6486. <https://doi.org/10.1063/1.481208>
- Terra, A., & Magalhães, A. (2023). Alótropos do carbono. *Revista de Ciência Elementar*, 11(3). <https://doi.org/10.24927/rce2023.033>
- Tersoff, J. (1989). Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B*, 39(8), 5566–5568. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.5566>
- Thompson, A. P., Plimpton, S. J., & Mattson, W. (2009). General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 131(15). <https://doi.org/10.1063/1.3245303>
- Tiwari, S. K., Sahoo, S., Wang, N., & Huczko, A. (2020). Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5(1), 10–29.
- Van Duin, A. C. T., Dasgupta, S., Lorant, F., & Goddard, W. A. (2001). ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(41), 9396–9409. <https://doi.org/10.1021/jp004368u>
- Verlet, L. (1967). “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98>
- Verli, H. (2014). *Bioinformática: da Biologia à Flexibilidade Molecular*.
- Vieira Segundo, J. E. D., & Vilar, E. O. (2016). Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 11, 54–57. www.ufcg.edu.br
- Wang, H., Ding, N., Jiang, T., Zhang, F., Zhao, X., Liu, W., & Zairi, F. (2020). Investigation on electronic and mechanical properties of penta-graphene nanotubes. *Journal of Materials Science*, 55(29), 14336–14344. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05035-1>
- Wei, D., & Kivioja, J. (2013). Graphene for energy solutions and its industrialization. In *Nanoscale* (Vol. 5, Issue 21, pp. 10108–10126). <https://doi.org/10.1039/c3nr03312k>
- Wu, Q., Miao, W., Zhang, Y., Gao, H., & Hui, D. (2020). Mechanical properties of nanomaterials: A review. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 259–273.
- Xu, H., Kong, Z., Siegenthaler, J., Zheng, B., Tong, Y., Li, J., Schuelke, T., Fan, Q. H., Wang, K., Xu, H., & others. (2023). Review on recent advances in two-dimensional nanomaterials-based cathodes for lithium-sulfur batteries. *EcoMat*, 5(2), e12286.
- Xu, W., Zhang, G., & Li, B. (2015). Thermal conductivity of penta-graphene from molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics*, 143(15). <https://doi.org/10.1063/1.4933311>
- Yang, G. (2022). Synthesis, properties, and applications of carbyne nanocrystals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 151, 100692.

- Yeung, K.-W., Dong, Y., Chen, L., Tang, C.-Y., Law, W.-C., & Tsui, G. C.-P. (2020). Nanotechnology of diamondoids for the fabrication of nanostructured systems. *Nanotechnology Reviews*, 9(1), 650–669.
- Yun, Y.-H., Eteshola, E., Bhattacharya, A., Dong, Z., Shim, J.-S., Conforti, L., Kim, D., Schulz, M. J., Ahn, C. H., & Watts, N. (2009). Tiny medicine: nanomaterial-based biosensors. *Sensors*, 9(11), 9275–9299.
- Zhang, Q., Uchaker, E., Candelaria, S. L., & Cao, G. (2013). Nanomaterials for energy conversion and storage. *Chemical Society Reviews*, 42(7), 3127–3171.
- Zhang, S., Zhou, J., Wang, Q., Chen, X., Kawazoe, Y., & Jena, P. (2015a). Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(8), 2372–2377. <https://doi.org/10.1073/pnas.1416591112>
- Zhang, S., Zhou, J., Wang, Q., Chen, X., Kawazoe, Y., & Jena, P. (2015b). Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(8), 2372–2377. <https://doi.org/10.1073/pnas.1416591112>

Apêndice A – Artigo Publicado

Nanomechanical Behavior of Pentagraphyne-Based Single-Layer and Nanotubes
through Reactive Classical Molecular Dynamics

José Moreira de Sousa

Wjefferson Henrique da Silva Brandão

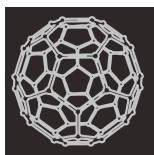
Weverson Lucas Aguiar Paula Silva

Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Douglas Soares Galvão

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Journal of Carbon Research, **9** ,4 (2023)



Article

Nanomechanical Behavior of Pentagraphyne-Based Single-Layer and Nanotubes through Reactive Classical Molecular Dynamics

José Moreira de Sousa, Wjefferson Henrique da Silva Brandão, Weverson Lucas Aguiar Paula Silva,
Luiz Antônio Ribeiro Júnior, Douglas Soares Galvão and Marcelo Lopes Pereira Júnior

Special Issue

Advanced Carbon Nanomaterials and Hybrids

Edited by

Prof. Dr. Aleksey A. Vedyagin



Article

Nanomechanical Behavior of Pentagraphyne-Based Single-Layer and Nanotubes through Reactive Classical Molecular Dynamics

José Moreira de Sousa ^{1,2} , Wjefferson Henrique da Silva Brandão ³, Weverson Lucas Aguiar Paula Silva ⁴, Luiz Antônio Ribeiro Júnior ^{5,*} , Douglas Soares Galvão ^{2,6}  and Marcelo Lopes Pereira Júnior ^{4,7} 

¹ Federal Institute of Education, Science em Technology of Piauí, São Raimundo Nonato 64770-000, Piauí, Brazil

² Applied Physics Department, “Gleb Wataghin” Institute of Physics, University of Campinas, Campinas 13083-859, São Paulo, Brazil

³ Department of Physics, Federal University of Piauí, Teresina 64049-550, Piauí, Brazil; wjefferson.henrique@ufpi.edu.br

⁴ Faculty UnB Planaltina, University of Brasília, PPGCIMA, Federal District, Brasília 73345-010, Goiás, Brazil; marcelo.lopes@unb.br (M.L.P.J.)

⁵ Institute of Physics, University of Brasília, Federal District, Brasília 70910-900, Goiás, Brazil

⁶ Center for Computing in Engineering and Sciences, University of Campinas, Campinas 13083-859, São Paulo, Brazil

⁷ Department of Electrical Engineering, Faculty of Technology, University of Brasília, Federal District, Brasília 70910-900, Goiás, Brazil

* Correspondence: ribeirojr@unb.br

Abstract: A novel 2D carbon allotrope, pentagraphyne (PG-yne), was introduced in a recent theoretical study. This unique structure is derived from pentagraphene by incorporating acetylenic linkages between sp^3 and sp^2 hybridized carbon atoms. Given its intriguing electronic and structural properties, it is imperative to investigate the mechanical characteristics and thermal responses of PG-yne in both monolayer and nanotube configurations, which encompass different chiralities and diameters. We conducted fully atomistic reactive molecular dynamics (MD) simulations employing the ReaxFF potential to address these aspects. Our findings reveal that Young’s modulus of PG-yne monolayers stands at approximately 51 GPa at room temperature. In contrast, for the studied nanotubes, regardless of their chirality, it hovers around 45 GPa. Furthermore, our observations indicate that PG-yne-based systems feature an extensive and relatively flat plastic region before reaching the point of total fracture, irrespective of their topology. Regarding their thermal properties, we identified a melting point at approximately 3600 K, accompanied by a phase transition around 1100 K.

Keywords: molecular dynamics; mechanical properties; thermal properties; ReaxFF; pentagraphynes



Citation: 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*, 110. <https://doi.org/10.3390/c9040110>

Academic Editors: Stefano Bellucci and Aleksey A. Vedyagin

Received: 14 June 2023

Revised: 19 October 2023

Accepted: 6 November 2023

Published: 15 November 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Two-dimensional (2D) carbon-based materials have garnered significant attention owing to their exceptional physical and chemical properties, which have found utility in the realm of flat electronics [1]. Among these materials, graphene emerges as one of the most prominent choices [1]. Graphene exhibits remarkable characteristics, comprising a single layer of carbon atoms arranged in a hexagonal lattice, including outstanding electrical conductivity, robust mechanical strength, and excellent thermal properties [2,3]. The combination of these properties positions graphene as an up-and-coming candidate for a diverse array of applications, encompassing electronics [2], energy storage [4], and sensor technology [2,5].

Several other 2D carbon allotropes, such as γ -graphyne [6], monolayers of biphenylene [7], amorphous carbon [8], and fullerene networks [9], have been successfully synthesized. Despite these achievements, ongoing efforts are focused on creating new materials

that can overcome certain limitations associated with graphene. Notably, graphene's absence of an electronic bandgap hinders its application in digital devices, and researchers are actively seeking alternatives to address this issue.

One study introduced the concept of pentagraphene (PG), a material entirely composed of pentagonal carbon rings arranged in a pattern reminiscent of Cairo pentagonal tiling [10]. This unique material offers a compelling combination of high stability, a negative Poisson's ratio, and anisotropic conductivity. It possesses a semiconducting and indirect band gap measuring 3.25 eV, along with Young's modulus and Poisson's ratio values of approximately 263.8 GPa·nm and -0.068 , respectively. Although the synthesis of PG has not yet been realized, its innovative properties have sparked further research to develop new materials with similar topological features. These efforts involve fused pentagonal rings, which aim to retain the attractive properties of PG.

A recent theoretical study introduced a novel 2D carbon allotrope named pentagraphyne (PG-yne) [11]. In comparison to other graphyne variants, including experimentally synthesized graphyne monolayers [6] and graphdiyne [12], PG-yne exhibits greater thermodynamic stability and energy favorability. It derives from PG by introducing acetylenic linkages between sp^3 and sp^2 hybridized carbon atoms, much like graphynes originate from graphene [13].

Computational calculations have confirmed PG-yne's dynamic, thermal, and mechanical stability, enabling it to withstand temperatures of up to 1000 K [11]. Furthermore, PG-yne exhibits inherent semiconducting properties, characterized by an electronic bandgap of approximately 1.0 eV, which can be fine-tuned by applying strain. These exceptional attributes drive our comprehensive exploration of PG-yne's mechanical properties and fracture patterns to broaden the understanding of its potential applications and inspire further investigations into its synthesis.

In this study, we have conducted fully atomistic reactive molecular dynamics (MD) simulations employing the ReaxFF force field. Our primary objective was to investigate the mechanical properties, fracture patterns, and thermal behavior of PG-yne monolayers and nanotubes. Our simulations encompassed a monolayer and spanned a range of tube diameters and chiralities within the PG-yne system. At room temperature, we determined Young's modulus of the monolayers to be approximately 50 GPa. The nanotubes considered in this study exhibited values hovering around 45 GPa. The well-known impact of rising temperature on the elastic constants, as reported in existing literature [14], was also evident in our findings. A noteworthy observation emerged after subjecting both PG-yne and $(n, 0)$ PG-yneNTs and (n, n) PG-yneNTs to specific strain levels. In each case, a distinct flat plastic region was between the elastic and fully fractured areas, brought about by a phase transition within PG-yne. This phase transition led to a transformation of the material into an amorphous graphyne-like structure. A comparable transformation was observed when increasing the temperature. Under a constant temperature ramp, the system converted at around 1100 K, completely melting the structure at approximately 3600 K.

2. Methodology

To explore the mechanical properties and fracture patterns of PG-yne monolayers and PG-yneNTs, we conducted fully atomistic reactive molecular dynamics (MD) simulations. These simulations were carried out using the LAMMPS code [15] in conjunction with the ReaxFF potential [16]. The ReaxFF potential is widely employed to study nanostructures' mechanical properties due to its capability to model atomic-level bond formation and breakage [17]. In our simulation setup, we utilized a PG-yne supercell model (refer to Figure 1). For the nanotubes, we explored two distinct chirality types, namely (n, n) and $(n, 0)$, as depicted in Figure 1.

We performed extensive tests of various force fields, including Tersoff [18], AIREBO [19], and two ReaxFF potentials [20,21]. Throughout these simulations, we encountered several challenges when attempting to model the system accurately. For instance, when using AIREBO, we observed a system collapse in the direction perpendicular to the applied

uniaxial stress. On the other hand, applying the Tersoff force field led to deviations within the system during the equilibration simulation. After a thorough assessment, the force field presented in [20] emerged as the most suitable choice among our explored options. This force field accurately represented triple bonds and the unique penta-graphene allotrope structure, allowing us to achieve the desired results.

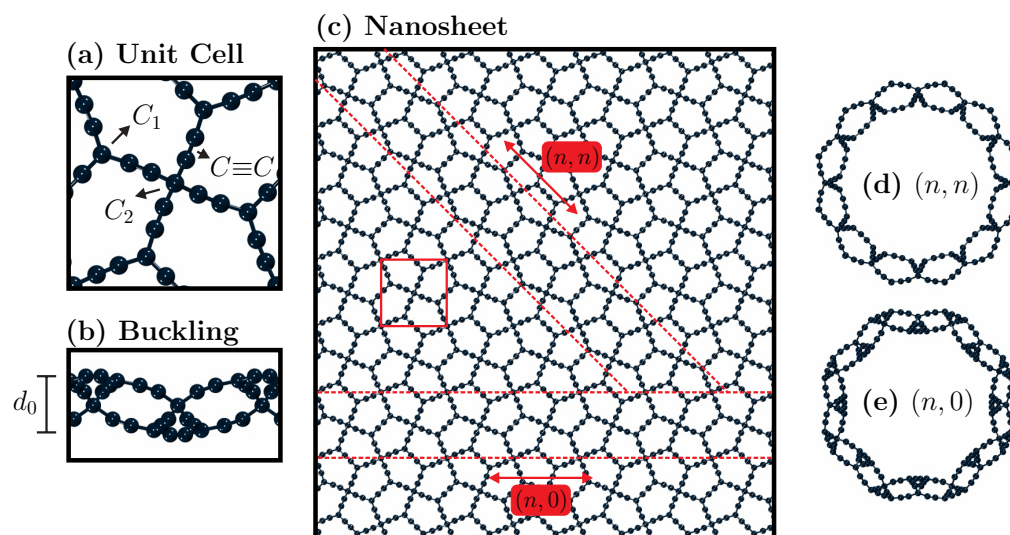


Figure 1. The schematic representations of the systems under investigation are presented here. In Panel (a), the unit cell comprises 26 atoms. Within this unit cell, one can observe particles exhibiting different hybridizations, including sp^1 (involved in $C\equiv C$ bonds), sp^2 (type- C_1 atoms), and sp^3 (type- C_2 atoms). This unit cell is square, with sides measuring 9.85 Å. In Panel (b), the buckling of the system is highlighted, denoted as d_0 , and it has a value of 3.45 Å. Moving to Panel (c), we present the frontal view of the PG-yne nanosheet. The red square outlined by solid lines represents the unit cell, whereas the dashed lines indicate the two chiral directions we considered to form nanotubes: (n,n) and $(n,0)$. Frontal views are depicted in Panels (d,e) for the corresponding nanotubes for the respective chirality types.

In our computational modeling of PG-yneNTs, we establish the chiral vector, denoted as C_h , as $na + mb$, where a and b represent the lattice vectors, and n and m are integers that dictate the chirality of the nanotube. The nanotube's diameter, d_t , is determined as $d_t = |C_h|/\pi$. Furthermore, we establish the translational vector, T , which is perpendicular to C_h , and this is defined as $T = t_1a + t_2b$, with t_1 and t_2 being integers derived from the inner product relationship $C_h \cdot T = 0$. The length of the nanotube is represented as $L = |T|$, and the chiral and translational vectors jointly define the nanotube's unit cell. It is worth noting that because the PG-yne unit cell is square ($a = b$), configurations labeled as $(n,0)$ and $(0,n)$ for PG-yneNTs are fundamentally equivalent, with the only distinction being a rotational difference.

Figure 1 provides an illustrative overview of the systems under investigation, emphasizing key elements relevant to their thermal and mechanical characteristics. In Figure 1a, we present the unit cell of the system, consisting of 26 atoms and featuring a symmetrical structure with a side length of 9.85 Å. Within PG-yne, acetylene linkages are introduced between sp^2 hybridized (C_1) and sp^3 hybridized (C_2) atoms. These acetylenes give rise to triple bonds of the sp^1 type. When viewed from the side, PG-yne, much like pentagraphene, deviates from being perfectly flat. We denote the difference between the maximum and minimum values in the direction perpendicular to the 2D plane as d_0 . In calculations of the stress–strain curve, this value is added to the graphene thickness ($d_{gr} = 3.35$ Å), making it an essential parameter. Figure 1c showcases the monolayer of PG-yne employed in this study. The red square denotes the unit cell. At the same time, the chiral directions for the

nanotubes, namely (n, n) and $(n, 0)$, are indicated by dashed red lines. Frontal views of these nanotube configurations are presented in items Figure 1d,e.

In the case of the 2D system, a supercell of dimensions $11 \times 11 \times 1$ was employed, with an area of 117.4 nm^2 measuring $108.35 \text{ \AA}$ on each side, comprising a total of 3146 atoms. Periodic boundary conditions were applied for the x and y directions, and mirror boundary conditions for z . For the nanotubes, the systems $(3, 3)$, $(6, 6)$, and $(8, 8)$ with diameters of 12.5, 25.0, and $37.6 \text{ \AA}$, respectively, were considered. Furthermore, the $(4, 0)$, $(8, 0)$, and $(12, 0)$ nanotubes, with diameters of 13.3, 26.6, and $35.5 \text{ \AA}$, respectively, were also studied. These values were chosen to compare nanotubes with different chiralities and similar diameters. In the $(n, 0)$ cases, where the unit cell coincides in terms of length with the 2D unit cell ($9.85 \text{ \AA}$), a $1 \times 1 \times 11$ supercell was considered, totaling 1144, 2288, and 3432 atoms for the $(4, 0)$, $(8, 0)$, and $(12, 0)$ systems, respectively. The $(3, 3)$, $(6, 6)$, and $(8, 8)$ systems have 1248, 2496, and 3328 atoms, respectively, with a total length of $111.44 \text{ \AA}$ in all cases. In all nanotubes, periodic boundary conditions were applied in the z -direction, with mirror boundary conditions in the x and y directions.

In our computational approach, we first minimized the energy of the PG-yne and PG-yneNTs systems. Subsequently, we coupled them to a thermostat chain for thermodynamic equilibrium. We performed constant NPT ensemble integration at null pressure and 300 K to ensure no remaining stress. We used a Nose/Hoover [22] pressure barostat for 50 ps. Following this, we coupled all the systems in the canonical NVT ensemble for an additional 50 ps. This approach enabled the generation of sampled positions and velocities at room temperature. In all simulations, the time step was set to 0.05 fs.

For the study of thermal stability, after equilibration and thermalization at room temperature and zero pressure, the system is subjected to a temperature ramp using a canonical ensemble, ranging from 300 K to 7000 K over a 2 ns simulation, equivalent to a rate of 3.35 K/ps. To characterize the system's response, considering the first law of thermodynamics, $dU = \delta Q - pdV$, it is possible to express the internal energy as a function of temperature and volume as:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV. \quad (1)$$

In the case of the canonical ensemble, the volume is constant, i.e., the heat capacity can be defined as $C_V = \delta Q/dT = (\partial U/\partial T)_V$, and so it helps identify phase transitions in the system when the energy response varies significantly with temperature.

To investigate the overall mechanical behavior of PG-yne and PG-yneNTs, we conducted tensile tests by stretching the systems until rupture. The tests were performed using a constant engineering tensile strain rate of $10^{-6}/\text{fs}$ concerning the simulation box in the strain direction. An NPT ensemble was employed for the 2D case, maintaining zero pressure in the direction orthogonal to the strain direction, and an NVT ensemble was used for the 1D case, also varying the chirality ($(n, 0)$ and (n, n)). In this way, the strain rate was applied to PG-yne along the x -direction and to PG-yneNTs along the z -direction. We analyzed the stress–strain curves to extract the elastic properties of each structure at room temperature. Furthermore, we described bond breaks and defined fracture patterns of the PG-yne and PG-yneNTs structures by analyzing the snapshots from MD simulations.

In the generation of the stress–strain curves, we calculated the percentage of strain and the stress tensor $S_{aa} = -mv_a^2 - W_{aa}$ divided by the volume, where a takes on values x or z , depending on whether it's a 2D or 1D system [23]. In the two-dimensional case, the volume is given by $V_{2D} = L_x L_y h_0$, where $h_0 = d_0 + d_{gr}$, with d_0 representing the system's buckling, d_{gr} as the thickness of graphene, and L_x and L_y denotes the lengths in x - and y -direction, respectively. In the 1D system, $V_{1D} = 2\pi R L_z h_0$, with the radius R , and length L_z in z -direction. The term W_{aa} is defined as:

$$\begin{aligned}
W_{aa} = & \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (r_{1a} F_{1a} + r_{2a} F_{2a}) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1a} F_{1a} + r_{2a} F_{2a}) \\
& + \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1a} F_{2a} + r_{2a} F_{2a} + r_{3a} F_{3a}) + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} (r_{1a} F_{2a} + r_{2a} F_{2a} + r_{3a} F_{3a} + r_{4a} F_{4a}) \quad (2) \\
& + \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_i} (r_{1a} F_{2a} + r_{2a} F_{2a} + r_{3a} F_{3a} + r_{4a} F_{4a}),
\end{aligned}$$

where N_p is the neighbor of atom i , $\vec{r}_1$ and $\vec{r}_2$, are the positions of the two atoms in the pairwise interaction, and $\vec{F}_1$ and $\vec{F}_2$ are the forces resulting of this pairwise interaction. N_b , N_a , N_d , and N_i are the number of bonds, angles, dihedrals, and impropers of i -atom, respectively. To visualize the MD snapshots, we used the VMD software version 1.9.4 [24].

3. Results

We start the discussion by analyzing the PG-yne structure after optimization at 0 K, equilibration at zero pressure and room temperature, and thermalization at constant volume at room temperature. In Figure 1a, the unit cell of PG-yne contains 26 atoms, and the bond lengths are distributed essentially in three values. In the case of the bonds between acetylene atoms, there is a bond length of approximately 1.22 Å, and these bonds are known for their sp^1 hybridization. In PG-yne, the bonds involving atoms denoted as C_1 and C_2 have bond lengths of around 1.45 Å and 1.54 Å.

Graphyne-like systems have an interesting aspect: replacing a bond with an acetylene bond leads to a more energetically favorable atomic angle rearrangement [25]. Here, the angles centered on atoms of type- C_1 are close to 120° , whereas the angles centered on type- C_2 atoms are approximately 108° , typical values for sp^2 and sp^3 hybridization, respectively. These results are consistent with the original work [11] and indicate the structural stability of PG-yne with the coexistence of bonds involving sp^2 and sp^3 hybridized carbon atoms. On the other hand, the two types of nanotubes, (n, n) and $(n, 0)$, exhibit almost the same configuration, with the expected difference in the widening of the outer bonds, compensated by the narrowing of the inner bonds. The angles are only slightly altered.

A characteristic of PG, which extends to PG-yne, is the presence of a buckling structure (see Figure 1b). After the system equilibration, $d_0 = 3.45$ Å. Additionally, a 50 ps simulation was conducted with the finite PG-yne monolayer using a canonical ensemble at room temperature to verify the integrity of the buckling in the case of a non-periodic system. The value of d_0 remained unchanged.

As mentioned in the previous section, we conducted a temperature ramp simulation to explore the thermal properties of PG-yne. This simulation considers the thermally equilibrated system at room temperature and zero pressure as input. The total simulation time is 2 ns, with the temperature incrementing at a rate of 3.35 K/ps concerning the system's thermal bath. We monitored the system's temperature and total energy during this simulation, computing these values following the equipartition theorem.

Subsequently, we established a linear fit between temperature and time, which allowed us to confirm the correlation between temperature and energy. This relationship is illustrated by the green curve in Figure 2. Notably, there are two shifts in the energy variation rate with increasing temperature: the first corresponds to a phase change in the 2D system's topology. In contrast, the second indicates the transition to a gaseous state.

We quantified these values by employing Equation (1), which calculates the heat capacity by assessing the rate of energy change concerning temperature within a system held at a constant volume. The results are depicted in Figure 2 (illustrated by the orange curve).

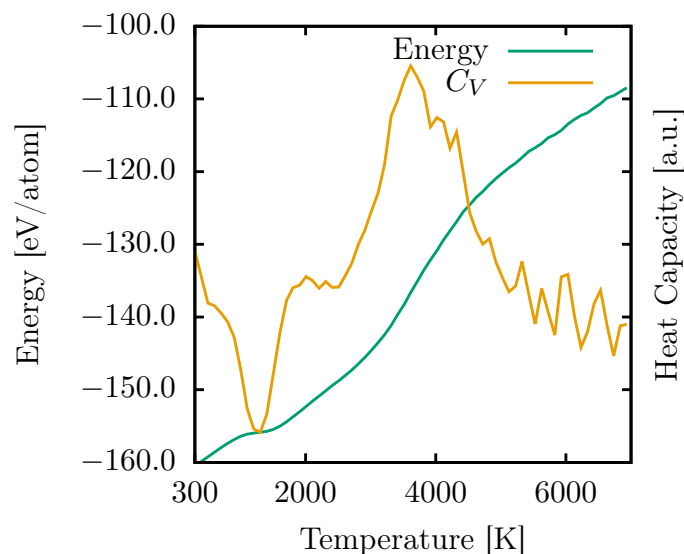


Figure 2. Response of the total energy (green curve) and heat capacity (C_V , yellow curve) of PG-yne as a function of increasing temperature from 300 to 7000 K.

The observed PG-yne phase transition manifests as a transformation into an amorphous graphyne-like system, taking place around 1100 K. Consequently, the resulting topology proves to be more energetically stable than PG-yne when temperatures exceed 1000 K. The most substantial shift in energy occurs at 3616 K when the original PG-yne transitions to a gaseous state. This behavior aligns with that of PG, which exhibits two notable phase changes: the first at 1593 K, resulting in a more stable configuration within that temperature range, and the second at 4944 K, signifying the onset of the melting process [26].

Figure 3 provides a visual representation of selected snapshots depicting the behavior of the PG-yne monolayer throughout the heating simulation, as quantified in Figure 2. The system's initial state was already thermally equilibrated at 300 K and maintained zero pressure in the x and y directions. As previously noted, the system undergoes a significant phase transition around 1100 K. Panel (a) captures the system's state at 2000 K, portraying a discernible transformation. Many acetylene structures and atoms of type C_1 with sp^2 hybridization remain intact. In contrast, those of type C_2 exhibiting sp^3 hybridization have experienced bond breakage. This observation suggests that the latter group of atoms is less susceptible to the temperature increase in this particular system.

In Figure 3b, as the system approaches the point of collapse (occurring at 3600 K), we observe a solid system characterized by a notable presence of linear atomic chains (LACs) and small graphene domains. This behavior can be attributed to the stability and proximity of sp^2 hybridized atoms within the structure. Moving on to Figure 3c at 5000 K, we observe that the system has melted, resulting in multiple clusters comprising dispersed LACs scattered throughout the simulation box. At 7000 K, the system has transitioned into a gaseous state. See the supplementary material for more information on this process. Notably, beyond the initial phase transition up to 1000 K, the melting pattern resembles that of various other two-dimensional carbon allotropes [27,28]. Notably, the change in system topology does not significantly alter its response to increasing temperature.

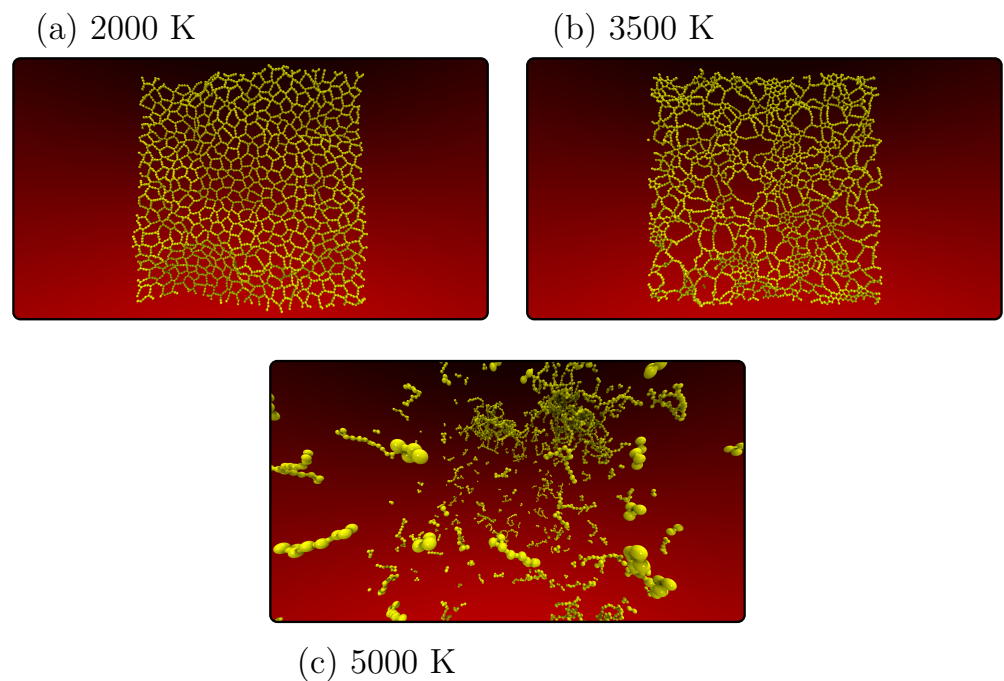


Figure 3. Representative MD snapshots of the heating process of PG-yne monolayers at different temperatures: 2000 K (a), 3500 K (b), and 5000 K (c) to mark critical temperatures for phase transition in the lattice arrangement of the system.

Regarding the mechanical properties of PG-yne, Figure 4 presents the stress–strain curve for the 2D case. In these simulations, uniaxial stress is applied in the x direction, inducing deformation in the periodic box at a rate of 10^{-6} fs^{-1} . Given the system's symmetry, a simulation with deformation in the y direction would yield analogous results. To prevent the accumulation of stress in the direction perpendicular to the strain, we used an NPT ensemble, ensuring zero pressure in the y direction is maintained.

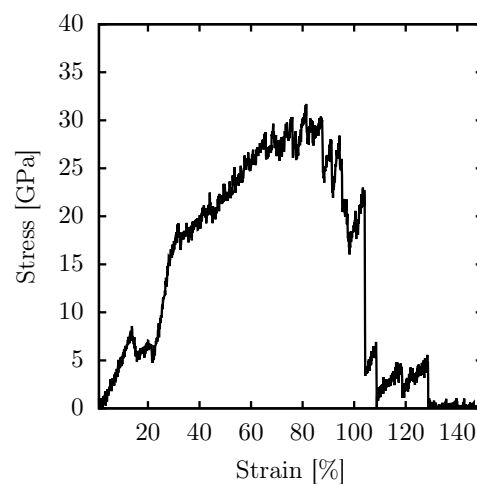


Figure 4. Stress–strain curve for PG-yne monolayers at room temperature when subjected to uniaxial stress in the x direction, using an NPT ensemble.

In general, acetylene is typically associated with a rigid structure. However, it forms micropores within the lattice when it replaces bonds in 2D carbon allotropes characterized by sp^2 and sp^3 hybridization. This presence of micropores is known to reduce the overall rigidity of the materials. The specific case of PG-yne consists of rings containing 16 atoms.

Given a buckling of 6.8 Å and a 1% strain, Young's modulus of PG-yne is approximately 51 GPa. This value represents only one-tenth of the reported Young's modulus for pure PG, which exhibits a much smaller buckling of 0.6 Å, measuring approximately 500 GPa. This value was calculated using both Density Functional Theory (DFT) [29] and classical (reactive) MD [30] approaches.

Similar to the scenario with temperature increase, a critical transformation in the system occurs with a relatively modest strain percentage of around 12%. At this stage, we observe the conversion to an amorphous graphyne-like system. Consequently, the elastic region of PG-yne is constrained to an approximate maximum of 12%. This limitation arises due to the implementation of the NPT approach, preventing stress accumulation in the y direction. This constraint prompts the system to reconfigure itself, averting persistent high-stress conditions. The system can endure significant strain before reaching complete fracture, accommodating up to 108% of strain. Beyond this point, up to 130% of strain, the system still encounters stress due to linear atomic chains (LACs) forming during rupture. The ultimate strength supported by the system approximates 32 GPa.

The adaptability of periodic 2D graphyne-type structures and their related mechanical properties have been examined regarding the stress–strain curve, as depicted in Figure 4. Complementing this, Figure 5 provides insights into the fracture patterns. In Figure 5a, we observe the system in an equilibrium state characterized by zero constant pressure. At this point, it has been thermally equilibrated to room temperature with no applied strain.

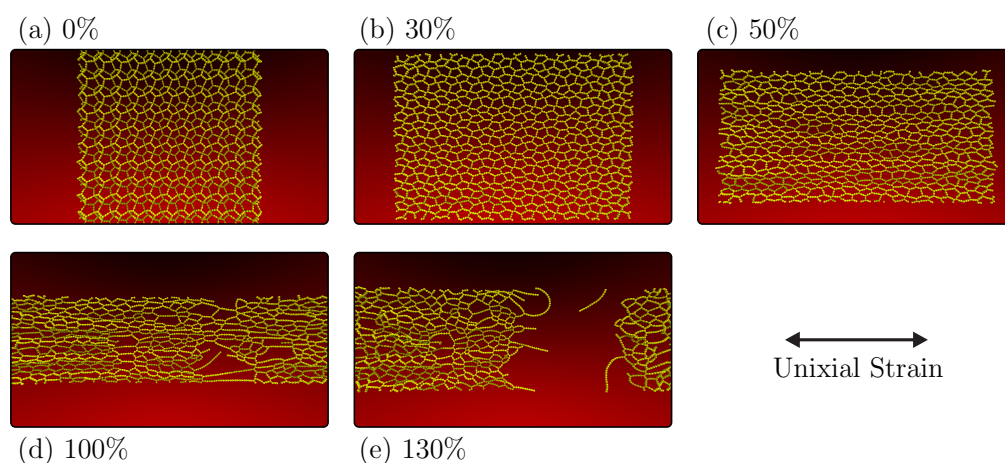


Figure 5. Representative MD snapshots of the fracture pattern of the PG-yne monolayer with uniaxial tension applied in the x direction, while the y direction is stress-free, as obtained from the NPT ensemble. Panel (a) depicts the system thermalized and equilibrated at 300 K with no applied strain. Panels (b–e) show snapshots of the system with strains of 30%, 50%, 100%, and 130%, respectively.

In Figure 5b, a 30% strain is introduced to the system, leading to the conversion of the material into an amorphous graphyne-like structure. This transformation involves a distinct pattern of transitioning atoms of type C_2 with sp^3 hybridization into atoms featuring sp^2 hybridization. Additionally, the system loses its inherent buckling. This yielded product from PG-yne accumulates more significant stress than the original system, prompting the reorganization of bonds to prevent abrupt stress escalation.

Moving on to Figure 5c, one can note that the linear atomic chains (LACs) formed are increasingly aligned with the direction of strain, accompanied by the onset of a Poisson effect. This effect is marked by continuously reducing the simulation box's dimensions in the y direction. At 100% strain (Figure 5d), the system takes on a highly porous quality characterized by extended LACs in the region that will eventually fracture entirely at 108%, as previously discussed. Finally, panel (e) captures the system in a fully fractured state, marked by the rupture of the last remaining LAC connecting the system at 130%. Notably, when considering an NVT ensemble for the crack of this system (see Supplementary

Material), the breakage occurs abruptly due to the accumulation of stress in the direction perpendicular to the applied strain. For more details about the PG-yne fracture process, see Supplementary Material.

The transition in the topology of PG-yne has a relatively modest impact on the system's response to longitudinal strain. When simulating nanotubes, we maintained most parameters, except the ensemble, which was changed to NVT due to the one-dimensional nature of the system. Periodic boundary conditions were preserved in the z-direction. Figure 6 showcases two nanotubes with differing chiralities but similar diameters. In Figure 6a, we observe the (6,6)PG-yneNT at 0% strain, with the system in equilibrium and thermally equilibrated. In Figure 6b, at 30% strain, we witness the same phase transition previously discussed for monolayers. This transition involves the disruption of the sp^3 hybridization of type- C_2 atoms.

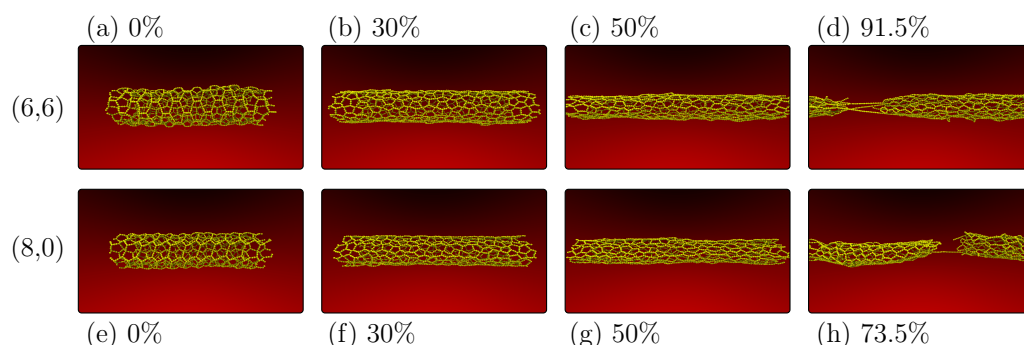


Figure 6. Representative MD snapshots for the PG-yne nanotube deformation for chiralities (6,6) (panels (a–d)) and (8,0) (panels (e–h)). Both nanotubes have similar diameters and are shown at 0% strain (panels (a,e)), 30% strain (panels (b,f)), 50% strain (panels (c,g)), and at the specific fracture moments for each of them, which are 91.5% for (6,6)PG-yneNT (d) and 73.5% for (8,0)PG-yneNT (h).

Advancing to 50% strain Figure 6c, we note the alignment of linear atomic chains (LACs) with the direction of strain. Finally, in Figure 6d, at 91.5% strain, the system is on the verge of complete fracture, with only a few LACs remaining. The critical observation is the infinite nature of stress dissipation in the y-direction for monolayers. In contrast, despite their ability to adapt concerning diameter, nanotubes cannot as effectively accommodate changes in the direction perpendicular to the applied strain, particularly compared to the two-dimensional case. Consequently, despite a similar fracture pattern, nanotubes tend to fracture significantly earlier than the 2D case.

A similar pattern is evident when considering the (8,0)PG-yneNT case. Figure 6e–g represent the system in equilibrium, the phase transition triggered by sp^3 hybridization disruption, and the alignment of linear atomic chains (LACs) alongside the formation of increasing micropores. Figure 6h depicts the system with 73.5% strain, teetering on the brink of complete fracture following the emergence of LACs. In all these instances, the Poisson effect is observable, manifesting as a distinct reduction in tube diameter with increasing deformation.

In addition to the nanotube discussions presented earlier, Figure 7 provides stress–strain curves. The left panel illustrates the $(n,0)$ cases, whereas the right panel displays the (n,n) cases. As mentioned, all systems employ 1% strain with a $d_0 = 6.8$ Å thickness. Young's modulus for all systems is about 45 GPa in this case. The marginal variance compared to the monolayer can be attributed to the system's topology, as it possesses limited capacity for adjustments in the direction perpendicular to the strain. Furthermore, within the study of PG-yneNTs' mechanical properties, two distinct groups can be identified based on behavior.

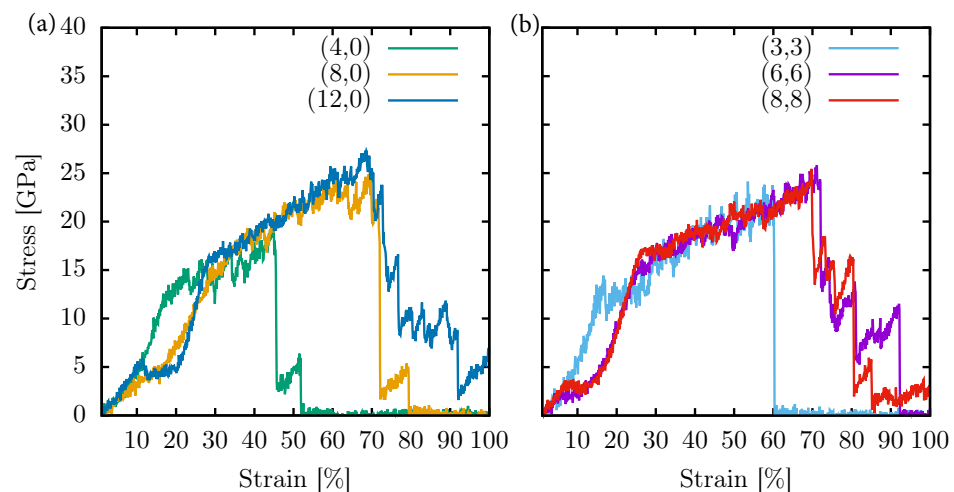


Figure 7. Stress–strain curves for $(n,0)$ PG-yneNTs (a) and (n,n) PG-yneNTs (b) with different diameters at room temperature. The NVT ensemble was considered with a longitudinal strain application.

An interesting observation for cases with smaller diameters is the topology change resulting from the disruption of sp^3 hybridization. However, it is worth noting that the system's stress does not immediately become flat after this transition, as observed in the monolayer case. In the case of $(4,0)$ PG-yneNT, the smaller diameter leads to a unique occurrence where the system collapses due to van der Waals interactions between the inner walls (see the Supplementary Material for a video of this dynamic process). This collapse is reversed when the stress surpasses the vdW forces involved, causing a surge in stress within the system, occurring around 10–20% of strain.

A similar situation occurs in the case of $(3,3)$ PG-yneNT, where the vdW interaction is even stronger, given the exceptionally narrow diameter of this nanotube. Due to their topology, specifically their narrow diameters, both nanotubes reach an ultimate strength of 18 GPa with a critical strain of 45% for $(4,0)$ PG-yneNT (green curve, left panel of Figure 7), and 22 GPa with a critical strain of 60% for $(3,3)$ PG-yneNT (cyan curve, right panel of Figure 7).

In the case of $(n,0)$ PG-yneNT systems (left panel of Figure 7), as the diameter increases, the fracture pattern becomes more akin to that of the monolayer. Specifically, the $(8,0)$ nanotube reaches an ultimate strength of 25 GPa. The $(12,0)$ nanotube achieves a similar 27 GPa, exhibiting a critical deformation of approximately 70%. In both cases, linear atomic chains (LACs) are formed until the system experiences complete rupture.

Notably, (n,n) PG-yneNTs (right panel of Figure 7) similarly behave with larger diameters, showing nearly identical ultimate strength (26 GPa) and critical strain (72%). This observation underscores that the topology directly affects the elastic constants of the system due to the limited reorganization of atoms in the direction perpendicular to the strain. However, the fracture pattern remains almost identical across these systems. Detailed videos are available in the supplementary material for a comprehensive view of all these simulations.

4. Conclusions

In summary, our investigation relied on fully atomistic MD simulations using the ReaxFF potential to delve into the mechanical properties and fracture patterns of PG-yne and PG-yneNT systems. We explored a range of nanotube diameters and considered two distinct chiralities in our analyses. We examined the system's response to temperature increases, uncovering two significant phase transitions. At approximately 1100 K, the sp^3 hybridized bonds exhibited decreased stability, leading to the formation of atoms with sp^2 bonds, which are more stable. This transformation significantly altered the system's behavior as it approached higher temperatures. It resulted in an amorphous monolayer reminiscent of graphyne with sp^1 and sp^2 hybridization. Consequently, the system's

buckling was also affected. As the temperature climbed to 3600 K, the system transitioned from solid to gaseous.

Regarding mechanical properties, our observations consistently reveal that the structural topology of PG-yne, whether in the form of 2D nanotubes or 1D monolayers, influences their elastic constants. Despite this structural influence, both types of structures exhibit a parallel fracture pattern. Each system can withstand strains from 45% to 130% before reaching complete fracture. However, at around 10% strain, they undergo a phase transition akin to the transformation observed during the heating process. Consequently, the elastic region is comparatively limited.

The Young's modulus for these systems falls within the range of 45–51 GPa, approximately one-tenth of the Young's modulus for pure PG. This result is an anticipated result since PG-yne is inherently porous and comprises highly rigid acetylenic bonds. The ultimate strength for all cases does not exceed 30 GPa. The critical difference in the mechanical properties of these systems lies in their capacity to dissipate stress in the direction perpendicular to the applied strain. The monolayer is treated as an infinite system, allowing it to endure significantly higher critical deformation than tubular systems. Furthermore, it's worth noting that the larger the tube, the more closely the system's behavior resembles that of the monolayer.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/c9040110/s1>, Video S1: Mechanical response of (3,3)PG-yneNT. Video S2: Mechanical response of (4,0)PG-yneNT. Video S3: Mechanical response of (6,6)PG-yneNT. Video S4: Mechanical response of (8,0)PG-yneNT. Video S5: Mechanical response of (8,8)PG-yneNT. Video S6: Mechanical response of (12,0)PG-yneNT. Video S7: Thermal Response of PG-yne.

Author Contributions: W.L.A.P.S., J.M.d.S. and W.H.d.S.B.: Data curation, Formal analysis, Methodology, Writing—original draft. L.A.R.J., D.S.G. and M.L.P.J.: Conceptualization, Supervision, Funding acquisition, Writing—review, and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, FAPEPI, FAPDF, and FAPESP.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data is available upon reasonable request to the authors.

Acknowledgments: This work received partial support from Brazilian agencies CAPES, CNPq, FAPDF, FAPESP, and FAPEPI. J.M.S. and D.S.G. thank the Center for Computational Engineering and Sciences at Unicamp for financial support through the FAPESP/CEPID Grant #2013/08293-7. L.A.R.J. acknowledges CAPES for partially financing this study—Finance Code 88887.691997/2022-00. CENAPAD-SP (Centro Nacional de Alto Desempenho em São Paulo – Universidade Estadual de Campinas—UNICAMP) provided computational support for L.A.R.J., J.M.S. and M.L.P.J. (proj634, proj842, and proj960). W.H.S.B. and J.M.S. were supported by Laboratório de Simulação Computacional Cajuína (LSCC) at Universidade Federal do Piauí. L.A.R.J. thanks the financial support from Brazilian Research Council FAP-DF grant 00193.00001808/2022-71, FAPDF-PRONEM grant 00193.00001247/2021-20, and CNPq grants 350176/2022-1. M.L.P.J. acknowledges the financial support from FAP-DF grant 00193-00001807/2023-16. L.A.R.J. and M.L.P.J. also thanks Núcleo de Computação de Alto Desempenho (NACAD) for computational facilities through the Lobo Carneiro supercomputer. This research also used computing resources and assistance from the John David Rogers Computing Center (CCJDR) in the Institute of Physics “Gleb Wataghin”, at the State University of Campinas.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. 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* **2004**, *306*, 666–669. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Geim, A.K.; Novoselov, K.S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

3. Balandin, A.A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C.N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902–907. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Stoller, M.D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R.S. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498–3502. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Neto, A.C.; Guinea, F.; Peres, N.M.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109. [[CrossRef](#)]
6. Hu, Y.; Wu, C.; Pan, Q.; Jin, Y.; Lyu, R.; Martinez, V.; Huang, S.; Wu, J.; Wayment, L.J.; Clark, N.A.; et al. Synthesis of γ -graphyne using dynamic covalent chemistry. *Nat. Synth.* **2022**, *1*, 449–454. [[CrossRef](#)]
7. 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 nonbenzenoid carbon allotrope. *Science* **2021**, *372*, 852–856. [[CrossRef](#)]
8. Toh, C.T.; Zhang, H.; Lin, J.; Mayorov, A.S.; Wang, Y.P.; Orofeo, C.M.; Ferry, D.B.; Andersen, H.; Kakenov, N.; Guo, Z.; et al. Synthesis and properties of free-standing monolayer amorphous carbon. *Nature* **2020**, *577*, 199–203. [[CrossRef](#)]
9. 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. [[CrossRef](#)]
10. Zhang, S.; Zhou, J.; Wang, Q.; Chen, X.; Kawazoe, Y.; Jena, P. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2015**, *112*, 2372–2377. [[CrossRef](#)]
11. Deb, J.; Paul, D.; Sarkar, U. Pentagraphyne: A new carbon allotrope with superior electronic and optical property. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 16143–16150. [[CrossRef](#)]
12. Gao, X.; Liu, H.; Wang, D.; Zhang, J. Graphdiyne: Synthesis, properties, and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 908–936. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Desyatkin, V.G.; Martin, W.B.; Aliev, A.E.; Chapman, N.E.; Fonseca, A.F.; Galvão, D.S.; Miller, E.R.; Stone, K.H.; Wang, Z.; Zakhidov, D.; et al. Scalable synthesis and characterization of multilayer γ -graphyne, new carbon crystals with a small direct band gap. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17999–18008. [[CrossRef](#)]
14. Andrievski, R.A.; Glezer, A.M. Strength of nanostructures. *Phys.-Uspekhi* **2009**, *52*, 315. [[CrossRef](#)]
15. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1–19. [[CrossRef](#)]
16. Van Duin, A.C.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard, W.A. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9396–9409. [[CrossRef](#)]
17. 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. [[CrossRef](#)]
18. Tersoff, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 5566. [[CrossRef](#)]
19. 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. Physics Condens. Matter* **2002**, *14*, 783. [[CrossRef](#)]
20. 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. [[CrossRef](#)]
21. Ashraf, C.; Van Duin, A.C. Extension of the ReaxFF combustion force field toward syngas combustion and initial oxidation kinetics. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 1051–1068. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Evans, D.J.; Holian, B.L. The nose–hoover thermostat. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4069–4074. [[CrossRef](#)]
23. Thompson, A.P.; Plimpton, S.J.; Mattson, W. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*. [[CrossRef](#)]
24. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33–38. [[CrossRef](#)]
25. Oliveira, T.A.; Silva, P.V.; Saraiva-Souza, A.; da Silva Filho, J.G.; Girão, E.C. Structural and electronic properties of nonconventional α -graphyne nanocarbons. *Phys. Rev. Mater.* **2022**, *6*, 016001. [[CrossRef](#)]
26. Fu, R.; Xu, Y.; Liu, Y.; Lin, Y.; Xu, K.; Chang, Y.; Fu, Y.; Zhang, Z.; Wu, J. Thermally induced hex-graphene transitions in 2D carbon crystals. *Nanotechnol. Rev.* **2022**, *11*, 1101–1114. [[CrossRef](#)]
27. Júnior, M.P.; da Cunha, W.; Giozza, W.; de Sousa Junior, R.; Junior, L.R. Irida-Graphene: A New 2D Carbon Allotrope. *FlatChem* **2023**, *37*, 100469. [[CrossRef](#)]
28. Júnior, M.L.P.; Júnior, L.A.R. Thermomechanical insight into the stability of nanoporous graphene membranes. *FlatChem* **2020**, *24*, 100196.
29. Li, X.; Zhang, S.; Wang, F.Q.; Guo, Y.; Liu, J.; Wang, Q. Tuning the electronic and mechanical properties of penta-graphene via hydrogenation and fluorination. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 14191–14197. [[CrossRef](#)]
30. Le, M.Q. Mechanical properties of penta-graphene, hydrogenated penta-graphene, and penta-CN₂ sheets. *Comput. Mater. Sci.* **2017**, *136*, 181–190. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.