

# Dinâmica Molecular Clássica Reativa – ReaxFF: Teoria e aplicações em nanociência

Reactive Classical Molecular Dynamics – ReaxFF: Theory and applications in nanoscience

J.M. De Sousa<sup>\*1,2,3,4</sup> 

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, 64770-000, São Raimundo Nonato, PI, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Departamento de Física Aplicada e Centro de Engenharia Computacional e Ciências, 13083-859, Campinas, SP, Brasil.

<sup>3</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília, DF, 70910-900, Brasil.

<sup>4</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Física, Laboratório de Materiais Computacionais, Brasília, DF, 70910-900, Brasil.

Recebido em 28 de dezembro de 2025. Revisado em 25 de março de 2026. Aceito em 29 de março de 2026.

O método de dinâmica molecular clássica é uma ferramenta fundamental para a descrição das interações dinâmicas em escala microscópica aplicável em diferentes tipos de sistemas nanoestruturados desenvolvidos em nanociência. Em sua base teórica, as posições e velocidades atômicas assumidas pelos átomos e moléculas de um sistema estudado são descritas pelas equações de movimento baseadas nas leis de Newton. Os fundamentos destas equações acopladas a campos de forças interatômicos reativos cada vez mais robustos têm gerado uma grande descrição teórica de fenômenos físicos, químicos, biológicos e de engenharia de materiais em escala nanométrica, auxiliando o desenvolvimento da nanociência. Nesse contexto, este trabalho distingue-se por apresentar, de forma sistemática e didática em língua portuguesa, os fundamentos da dinâmica molecular clássica reativa com ênfase no campo de força interatômico ReaxFF (Reactive Force Field), incluindo maior detalhamento de sua implementação computacional e a proposição de exemplos reproduzíveis aplicados a sistemas nanoestruturados. Atualmente, o avanço desenvolvimento tecnológico de suportes computacionais cada vez mais sofisticados tem permitido resultados significativos da dinâmica molecular clássica reativa de sistemas nanoestruturados na escala totalmente atômica, onde as forças atuantes nos átomos e moléculas de um sistema são calculadas a partir dos movimentos de partículas clássicas que são atualizadas em tempo real, à medida que suas trajetórias são geradas. Simulações computacionais com uso do ferramental de dinâmica molecular clássica com uso de campos de forças interatômicos reativos constituem o estado da arte da Física, Química, Biologia e engenharia de materiais em nanociência. É uma ferramenta poderosa para análise microscópica em ciência dos materiais, compreensão de mecanismos moleculares e reacionais, interações atômicas de curto e longo alcance, identificação das propriedades físicas na compreensão de comportamentos cinéticos de sistemas nanoestruturados não convencionais em nanociência. Este trabalho teórico tem como objetivo fornecer os fundamentos teóricos da dinâmica molecular clássica reativa com uso do campo de força interatômico reativo ReaxFF (*Reactive Force Field*). Assim, esperamos que este trabalho venha a contribuir para orientar futuras gerações de cientistas computacionais em nanociência e nanotecnologia. **Palavras-chave:** Dinâmica molecular clássica, campo de força interatômico reativo (ReaxFF), nanociência, ciência dos materiais.

Classical molecular dynamics is a fundamental tool for describing dynamical interactions at the microscopic scale, being applicable to different types of nanostructured systems developed in nanoscience. At its theoretical foundation, the atomic positions and velocities of atoms and molecules in a given system are described by the equations of motion based on Newton's laws. The foundations of these equations, coupled with increasingly robust reactive interatomic force fields, have enabled a comprehensive theoretical description of physical, chemical, biological, and materials engineering phenomena at the nanometric scale, thereby supporting the advancement of nanoscience. In this context, this work is distinguished by presenting, in a systematic and didactic manner in the Portuguese language, the fundamentals of reactive classical molecular dynamics with an emphasis on the ReaxFF (Reactive Force Field), including a more detailed description of its computational implementation and the proposition of reproducible examples applied to nanostructured systems. Currently, advances in increasingly sophisticated computational infrastructures have enabled significant results in reactive classical molecular dynamics simulations of nanostructured systems at the fully atomistic scale, where the forces acting on atoms and molecules are calculated from the motion of classical particles that are updated in real

\*Endereço de correspondência: [josemoreiradesousa@ifpi.edu.br](mailto:josemoreiradesousa@ifpi.edu.br)

Editor-Chefe: Marcello Ferreira 

time as their trajectories evolve. Computational simulations using classical molecular dynamics tools combined with reactive interatomic force fields represent the state of the art in Physics, Chemistry, Biology, and Materials Engineering within nanoscience. This approach constitutes a powerful tool for microscopic analysis in materials science, enabling the understanding of molecular and reaction mechanisms, short- and long-range atomistic interactions, and the identification of physical properties governing the kinetic behavior of unconventional nanostructured systems. This theoretical work aims to provide the theoretical foundations of reactive classical molecular dynamics using the ReaxFF reactive interatomic force field. Thus, it is expected that this work will contribute to guiding future generations of computational scientists in nanoscience and nanotechnology.

**Keywords:** Classical molecular dynamics, reactive interatomic force field (ReaxFF), nanoscience, materials science.

## 1. Introdução

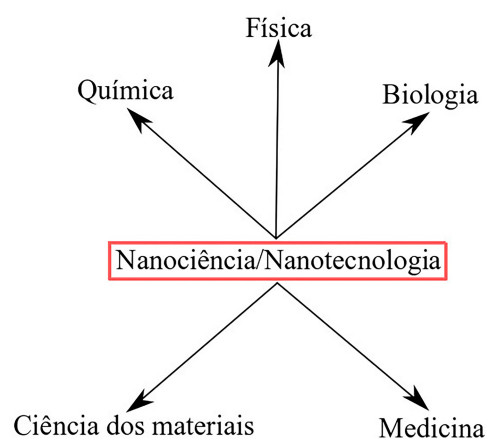
Em 29 de dezembro de 1959, o Professor Richard Feynman (renomado cientista do século XX) ministrou uma ilustre palestra no Instituto de Tecnologia da Califórnia – Caltech intitulada: “*There’s plenty of room at the bottom*”, o que significa “Há imenso espaço no fundo”. Apresentou de forma genial um repto científico que atravessou décadas. Apresentou sua visão científica com propriedade intelectual científica formulada na base da Física fundamental, nos apresentando genuinidade holística, integrada e avançada [1]. Sua visão estava lançada não apenas para os físicos, mas também para químicos, biólogos, engenheiros e de maneira geral, para a comunidade científica mundial que desenvolve pesquisas em nanociência.

O Professor Richard Feynman deixou sua contribuição nos dizendo que seria possível, em um futuro não tão distante, desenhar e construir materiais átomo a átomo, molécula a molécula, através de sua manipulação controlada e organizada por meio dos avanços em microscopia eletrônica [2], sem a violação das leis fundamentais da Física. Em 1990, engenheiros da IBM em Zurique (Suíça) depositaram átomos de Xe (xenônio) numa superfície de Ni (níquel) [3, 4]. Um alcance da ciência e da técnica científica, tornando-se realidade a previsão do renomado cientista. Assim, a nanociência, a nanotecnologia e os nanomateriais, se tornaram termos e conceitos regulares em nosso cotidiano. Por exemplo, podemos usar nossa imaginação e visualizar uma molécula de água como uma esfera com diâmetro de aproximadamente 0,18 nm, adotando que 1 nm é  $1 \times 10^{-9}$  m. Este formalismo nos mostra que, para qualquer partícula que se situe abaixo de 1 nm, estamos manipulando a matéria na escala atômica-molecular. Acima desta escala, apresentamos os fundamentos da nanociência e, assim, o nobre cientista Richard Feynman estava correto: há muito espaço lá embaixo para manipulação de átomos e moléculas. Portanto, nanomateriais organizados em escala nanométrica, são materiais que apresentam em sua composição química e estrutura fina, distâncias características compreendidas entre 1–100 nm [5].

Ao estudo das propriedades físicas destes sistemas nanoestruturados e novos materiais é dado o nome de a nanociência [6]. O termo nanotecnologia pode ser definido como a capacidade de construir materiais e dispositivos eletrônicos funcionais com base na manipulação

controlada da matéria à escala nanoscópica (1–100 nm) para futuras aplicações tecnológicas, analisando fenômenos físicos nesta escala [7]. Essa definição teve princípio numa conferência de engenharia em 1974, na qual o Professor Norio Taniguchi (Tokyo University of Science) apresentou uma investigação em semicondutores com uso das técnicas de deposição de filmes e feixes de energia de elevada precisão, controlando a matéria em baixa dimensionalidade [8]. Logo, a nanociência e nanotecnologia surgiram como áreas científicas consolidadas, com um conhecimento científico organizado e multidisciplinarmente sistematizado nas áreas de física, química, biologia e engenharia de materiais [9] (veja a Figura 1). Na escala nanométrica, as fronteiras científicas diluem-se em um ponto de vista de sistemas concretos como material de estudo científico. Porém, a necessidade de conhecimento transdisciplinar é fundamental para a compreensão dos fenômenos científicos para inovação de materiais e suas tecnologias em favor do desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos [10, 11].

Mas, o estudo e a compreensão da matéria e suas propriedades na escala atômica apresentam limitações. Nessa escala, a teoria quântica seria a mais adequada para investigação teórica de nanoestruturas, porém, o tratamento de muitos corpos pela mecânica quântica é muito custoso computacionalmente. Por isso, para auxiliar cientistas na área experimental, poderosas técnicas



**Figura 1:** A nanociência e a nanotecnologia e sua interdisciplinaridade com as áreas fundamentais das ciências e suas tecnologias.

teóricas foram desenvolvidas para elucidar as propriedades físicas na escala nanométrica. Logo, o método de dinâmica molecular clássica com uso de campos de forças interatômicos reativos se tornou altamente eficaz para apresentar resultados científicos, auxiliando os experimentalistas na compreensão da matéria na escala atômica [12, 13]. O aumento e os avanços do suporte computacional ao longo das últimas décadas, levaram ao surgimento de uma nova era no desenvolvimento científico, que está na intersecção da teoria com o experimento, conhecida atualmente como ciência computacional [14].

Essa poderosa ferramenta teórica permite elaborar “experimentos computacionais” sob condições perfeitamente controláveis e reproduzíveis [15]. Na atualidade, os resultados obtidos através de simulações computacionais [16], estão cada vez mais condizentes com os resultados experimentais, realizando boas previsões a respeito de dados que não são facilmente mensuráveis experimentalmente [17]. A técnica de dinâmica molecular clássica faz parte desse contexto, e tem se mostrado muito promissora nos objetivos de modelar o comportamento dinâmico microscópico da matéria encontrado na Física [18], Química [19], Biologia [20] e ciências dos materiais [21]. O marco inicial da dinâmica molecular foi nos anos 1950, quando os primeiros computadores realizaram simulações de sistemas simples [22]. Mas os sucessos não surgiram sem superação de algumas dificuldades. Os desafios da técnica de dinâmica molecular clássica consistem no cálculo dos campos de forças interatômicos [23]. Em simulações computacionais reativas clássicas, eles são definidos a partir de funções empíricas que reproduzem dados experimentais, e cujos parâmetros são obtidos a partir de resultados experimentais conhecidos ou cálculos baseados em primeiros princípios [24]. Em sua base fundamental teórica, a descrição científica é baseada nas equações de movimento no formalismo das leis de Newton, utilizadas para se obter as posições e as velocidades dos átomos e moléculas em sistemas nanoestruturados. Essas equações de movimento são integradas numericamente e os resultados são as posições e as velocidades dos átomos e moléculas. A simplicidade dessas equações os tornam uma ferramenta poderosa para estudar sistemas contendo milhares de átomos e moléculas, e que requer um tempo de cálculo computacional relativamente curto quando comparado com métodos quânticos [25].

Com a finalidade de aproximar bons resultados teóricos comparados com as previsões experimentais, um campo de força reativo tem se destacado no cenário científico mundial. Esse campo de força reativo interatômico é chamado de ReaxFF [26]. O ReaxFF é um campo de força interatômico reativo que foi desenvolvido para ser uma ponte entre os métodos químicos quânticos e os métodos clássicos convencionais, onde sua parametrização é obtida diretamente de cálculos baseados em primeiros princípios e seus resultados são comparados com resultados experimentais [26]. Portanto, neste trabalho

iremos apresentar uma descrição teórica e implementação computacional do método de dinâmica molecular clássica com uso do campo de força reativo interatômico ReaxFF. Esperamos que este trabalho venha a contribuir como um suporte teórico para auxiliar pesquisadores em pesquisas teóricas para conhecimento deste ferramental teórico tão utilizado pela comunidade científica. Buscamos apresentar esse ferramental teórico para estudantes e pesquisadores que não tenham familiaridade com campos de forças reativos interatômicos ReaxFF, e que desejam aprender uma das técnicas computacionais mais importantes da ciência na atualidade [27].

## 2. O Método de Dinâmica Molecular Clássica e os princípios da Mecânica Clássica

A base teórica fundamental do método de dinâmica molecular clássica consiste na solução numérica das equações clássicas do movimento [28], onde sua base teórica são as leis de Newton [29]. Para um sistema com  $N$  partículas clássicas que se move sob a ação de um potencial clássico, o Hamiltoniano do sistema é definido pela equação 1:

$$H(R^N, P^N) = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M_i} + U(R^N). \quad (1)$$

As forças que atuam em cada partícula são obtidas do potencial descrito pela equação 2 a seguir:

$$F(R^N) = -\frac{\partial U(R^N)}{\partial R_i}. \quad (2)$$

Portanto, as equações de movimento são obtidas diretamente da formulação clássica de Hamilton [30], descrita pela equação 3:

$$\dot{R}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} = \frac{P_i}{M_i}, \quad (3)$$

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial R_i} = F(R^N). \quad (4)$$

As equações do movimento também podem ser obtidas do formalismo Lagrangeano [31], representadas pela equação 5, a seguir:

$$L = (R^N, \dot{R}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} M_i \dot{R}_i^2 - U(R^N) \quad (5)$$

e a equação de Euler-Lagrange [32], representada pela equação 6, a seguir:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{R}_i} = \frac{\partial L}{\partial R_i}. \quad (6)$$

A equação 6 nos apresenta o mesmo resultado das equações 3 e 4 do formalismo de Hamilton. As duas

formulações clássicas são equivalentes [33]. As soluções computacionais das equações do movimento consistem em discretizar as equações diferenciais acopladas, transformando-as em diferenças finitas. Assim, com as condições iniciais do sistema no instante ( $t$ ) conhecidas, a posição e a velocidade de cada partícula do sistema podem ser adquiridas em um instante posterior ( $t + \Delta t$ ). Esse protocolo é conhecido como integração numérica [34].

### 3. O Algoritmo de Verlet

O objetivo da integração numérica das equações de movimento do sistema é encontrar as funções posições das partículas clássicas  $R(t + \Delta t)$  em termos das já conhecidas posições no tempo  $t$ . Na literatura, existem vários algoritmos com fundamentação matemática teórica da série de Taylor [35] para realizar essas integrações. Os métodos mais utilizados na dinâmica molecular clássica de átomos e moléculas são o Verlet e o *Velocity Verlet* [36]. As equações para as posições atômicas com a utilização do algoritmo numérico *Velocity Verlet* podem ser encontradas na referência [37]. As forças interatômicas podem ser calculadas usando a equação  $F = -\nabla U(R^N)$ .

A linha de comando computacional do algoritmo é facilmente representado por: “*run style verlet*”. De maneira resumida, o algoritmo funciona da seguinte forma: (i) Dado  $R(t)$  e  $v(t)$  e no instante  $t$ , o algoritmo calcula a força em cada partícula clássica, usando o campo de força reativo interatômico; (ii) Novas posições atômicas são obtidas aplicando a expansão de Taylor [38]; (iii) Novas forças são calculadas para novas posições atômicas e (iv) o algoritmo retorna ao passo (i). Com o conhecimento das trajetórias das partículas clássicas no espaço de fase, o avanço do código computacional de dinâmica molecular clássica gera as propriedades macroscópicas do sistema físico estudado. Através da ergodicidade, as propriedades físicas do sistema estudado são obtidas realizando médias temporais a partir da solução das equações do movimento. Logo, determina-se, a temperaturas finitas, as propriedades termodinâmicas do sistema físico estudado.

### 4. O Simulador Massivamente Paralelo Atômico/Molecular de Grande Escala (LAMMPS)

A execução de simulações computacionais utilizando a dinâmica molecular clássica reativa é frequentemente realizada com o pacote LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [39–41], desenvolvido e distribuído gratuitamente pelo Sandia National Laboratories. O LAMMPS é amplamente utilizado na comunidade científica devido à sua flexibilidade em modelar sistemas complexos, incluindo sólidos, líquidos, gases e interfaces, com interações que podem ser

tanto clássicas quanto reativas. Ele fornece uma ampla gama de potenciais interatômicos, incluindo potenciais de força reativos como ReaxFF, que permitem capturar a formação e quebra de ligações químicas em processos dinâmicos. Além disso, LAMMPS oferece algoritmos de integração numérica eficientes, como os métodos de Verlet, Gear predictor-corrector e “*Velocity-Verlet*”, garantindo estabilidade e precisão na evolução temporal das simulações [39–41].

Um dos grandes diferenciais do LAMMPS é sua escalabilidade em paralelo, que é implementada por meio da Message Passing Interface (MPI) [41–43]. Essa arquitetura permite que simulações envolvendo desde milhares até bilhões de átomos sejam executadas de forma eficiente em supercomputadores ou clusters de alto desempenho, reduzindo significativamente o tempo computacional necessário. A comunicação entre processadores é otimizada para minimizar latências, enquanto a decomposição espacial do sistema garante balanceamento de carga durante a simulação. Como resultado, estudos de dinâmica molecular em grande escala, como simulações de fratura em materiais, transporte de fluidos em nanoescala e reações químicas complexas, tornam-se viáveis [39–41]. A implementação prática no LAMMPS combina scripts de entrada em uma sintaxe específica, escrita em C++ [44] no núcleo, com uma interface de comandos que permite aos usuários definir de maneira intuitiva os parâmetros do sistema. Por exemplo, é possível configurar facilmente condições de contorno periódicas ou abertas, controlar a temperatura e pressão por meio de termostatos e barostatos, definir deformações mecânicas ou aplicar forças externas, além de especificar o tipo de integração temporal e timestep adequado para cada sistema. Um exemplo reproduzível de simulação de uma reação química em um sistema sólido usando ReaxFF poderia incluir comandos como “*pair\_style reax/c, pair\_coeff \* \*ffield.reax e fix nvt all nvt temp 300 300 0.1*”, seguidos da definição de “*dump*” files para monitorar energia, forças e trajetórias atômicas, garantindo a rastreabilidade completa da simulação [39–41].

Além disso, o LAMMPS permite a extensão e personalização por meio de bibliotecas externas e módulos de usuário, possibilitando a implementação de potenciais customizados, algoritmos de integração específicos ou análises avançadas sem a necessidade de modificar o núcleo do software [39–44]. A documentação detalhada fornece exemplos práticos, tutoriais passo a passo e scripts de simulação que podem ser imediatamente utilizados ou adaptados para diferentes sistemas, o que facilita a reprodutibilidade científica e o aprendizado de novos usuários. Esses exemplos incluem simulações de difusão, deformação plástica, reações catalíticas e dinâmica de fluidos confinados, todos prontos para serem testados em computadores pessoais ou clusters de alto desempenho [39–44]. Importante destacar que o código do LAMMPS é de acesso aberto e pode ser obtido gratuitamente no site oficial do projeto: <https://lammps.sandia.gov> [39–41]. Isso garante não apenas

a transparência e reprodutibilidade das pesquisas, mas também o contínuo desenvolvimento colaborativo pela comunidade científica global, permitindo que usuários de diferentes áreas contribuam com novos recursos, potenciais e melhorias de desempenho [39–44].

No contexto do estudo do comportamento nanomecânico de nanoestruturas, o LAMMPS é especialmente útil para investigar propriedades mecânicas, como tensões, deformações e módulos elásticos, que seriam muito difíceis ou inviáveis de medir experimentalmente em escala atômica. Para isso, a escolha de potenciais interatômicos reativos, como ReaxFF, permite modelar a resposta de materiais sujeitos a deformações, incluindo a formação ou ruptura de ligações químicas durante a simulação “seção 6.0”. No material suplementar, apresentamos um modelo padrão de “script” LAMMPS para simulações de stress-strain em nanoestruturas. Cada linha do script é cuidadosamente comentada, explicando sua função e relevância, oferecendo aos pesquisadores iniciantes uma ferramenta didática para reproduzir experimentos computacionais e adaptar os scripts a diferentes materiais ou condições de simulação. Esse recurso suplementar conecta diretamente a teoria do ReaxFF com a prática computacional, fornecendo um guia passo a passo para implementar estudos nanomecânicos reativos de forma reproduzível e eficiente.

Assim, a combinação de LAMMPS com scripts detalhados e potenciais ReaxFF permite:

1. Simular o comportamento mecânico de nanoestruturas em escala atômica.
2. Obter curvas de stress-strain e propriedades elásticas de forma confiável.
3. Oferecer um recurso didático para pesquisadores sem familiaridade prévia com dinâmica molecular reativa.

Essa abordagem garante que os resultados apresentados possam ser reproduzidos por outros grupos de pesquisa, atendendo ao princípio de transparência e reprodutibilidade científica.

## 5. Ensembles Estatísticos no Método de Dinâmica Molecular Clássica Reativa

As simulações de dinâmica molecular clássica reativa podem ser desenvolvidas no *ensemble* microcanônico [45], onde a temperatura não é uma variável fixa e predefinida. Mas, assim como experimentos reais ocorrem em determinadas condições fixas de temperatura, é desejável que algumas simulações computacionais para uma infinidade de sistemas clássicos físicos ocorram a uma temperatura média controlada. O controle da temperatura no método de dinâmica molecular clássica reativa é feito através de um algoritmo conhecido como termostato, que simula um banho térmico a uma temperatura fixa acoplado ao sistema físico sob estudo. O algoritmo de termostato mais utilizado em simulações

computacionais de dinâmica molecular clássica reativa é o chamado termostato de *Nosé-Hoover* [46].

O termostato de *Nosé-Hoover* consiste na implementação de uma Lagrangeana, onde um grau de liberdade e seu momento conjugado, acoplam o sistema físico simulado e o banho térmico externo. Considerando um sistema físico clássico a ser investigado pelo método de dinâmica molecular clássica reativa com  $N$  partículas, com coordenadas  $R'_i$ , massa  $M'_i$ , energia potencial  $U(R'^N)$  e momento  $P'_i$ , um grau de liberdade adicional,  $s$  é introduzido ao sistema agindo como sistema externo. Também são introduzidas variáveis virtuais (posição  $R_i$ , momento,  $P_i$ , e tempo,  $t$ ). A equação que representa a Lagrangeana do sistema clássico físico a ser estudado, em função do número de partículas  $N$  e da variável  $s$  em termos das variáveis virtuais, é:

$$L_{\text{Nosé-Hoover}} = \sum_{i=1}^N \frac{M_i s^2 \dot{R}_i^2}{2} - U(R^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - gkT \ln(s) \quad (7)$$

onde  $M_i$  é a massa do sistema físico,  $Q$  é a massa efetiva associada à variável  $s$  (sistema externo) e o parâmetro  $g$  é igual ao número de graus de liberdade do sistema físico clássico e  $k$  é a constante *Boltzmann* [47]. A dependência logarítmica do potencial sobre a variável  $s$  é fundamental para controlar a temperatura no sistema físico clássico sob análise computacional. Os momentos conjugados de  $R'_i$  e  $s$  são:

$$P_i = \frac{\partial L_{\text{Nosé-Hoover}}}{\partial \dot{R}_i} = M_i s^2 \dot{R}_i, \quad (8)$$

$$P_s = \frac{\partial L_{\text{Nosé-Hoover}}}{\partial \dot{s}} = Q. \quad (9)$$

Logo, a Hamiltoniana para um sistema clássico contendo  $N$  partículas como função da variável  $s$  em termos das variáveis virtuais é dada por:

$$H_{\text{Nosé-Hoover}} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M_i s^2} + U(R^N) + \frac{P_s^2}{2Q} + gk \ln(s), \quad (10)$$

onde as equações de movimento são dadas por:

$$\frac{dR_i}{dt'} = \frac{\partial H_{\text{Nosé-Hoover}}}{\partial P_i} = \frac{P_i}{M_i s^2}, \quad (11)$$

$$\frac{dP_i}{dt'} = \frac{\partial H_{\text{Nosé-Hoover}}}{\partial R_i} = -\frac{\partial U}{\partial R_i} = F, \quad (12)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H_{\text{Nosé-Hoover}}}{\partial P_s} = \frac{P_s}{Q}, \quad (13)$$

$$\frac{dP_s}{dt} = -\frac{\partial H_{\text{Nosé-Hoover}}}{\partial s} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{M_i s^2} - gkT}{s}. \quad (14)$$

Assim, a hamiltoniana para o sistema físico clássico,  $H_{\text{Nosé-Hoover}}$  é conservada quando o sistema da amostra computacional envolve as equações de movimento.

Portanto, estas equações produzem o ensemble canônico para um sistema físico clássico a ser estudado pelo método de dinâmica molecular clássica reativa. O termostato de *Nosé-Hoover* apresenta problemas de ergodicidade. Essa dificuldade pode ser resolvida pela termostatização do termostato original por outro termostato ou por uma cadeia de termostatos acoplados ao sistema físico clássico sob estudo computacional. Esse método é conhecido como termostato de cadeia. Esta técnica possui maior eficiência no controle da temperatura, além de restaurar a ergodicidade do sistema físico estudado [48].

No código LAMMPS, as linhas de comando escritas na linguagem computacional C++ para a cadeia de termostatos acoplados ao sistema físico estudado por simulação computacional são: (i) ensemble estatístico canônico *NVT* (*fix 1 all nvt temp Tstart Tstop – temperatura externa no início/fim da execução Tdamp* – parâmetro de amortecimento de temperatura (unidades de tempo – femtosegundo – *fs*)). Ensemble isothermal-isobaric *NPT* (*fix 1 all npt temp Tstart Tstop Tstart Tdamp tri Pstart Pstop – pressão escalar externa no início/fim da execução, (unidades de pressão – atm) Pdamp* – parâmetro de amortecimento de pressão (unidades de tempo – *fs*)). O modo padrão de saída termodinâmica via comando *thermo\_style* – LAMMPS é normalizar todas as quantidades extensivas pelo número de átomos do sistema físico estudado. Assim, a temperatura é intensiva, pois já é normalizada pelo número de átomos *N* do sistema físico estudado. Esse comportamento pode ser alterado via linha de comando computacional, *thermo\_modify norm* (os pesquisadores podem consultar o manual LAMMPS – [https://docs.lammps.org/thermo\\_modify.html](https://docs.lammps.org/thermo_modify.html)). Para simulações computacionais que utilizam o método de dinâmica molecular clássica reativa com uso do campo de força reativo interatômico ReaxFF, as linhas de comando computacional a serem escritas no código são: *pair\_style reaxff NULL, pair\_coeff \* \* ffield.reax* identificação do átomo 1 identificação do átomo 2, ... identificação *n*-ésimo átomo. Para mais detalhes, os pesquisadores podem acessar o manual em: [https://docs.lammps.org/pair\\_reaxff.html](https://docs.lammps.org/pair_reaxff.html).

## 6. Campo de Força Reativo Interatômico – ReaxFF

O ReaxFF é teoricamente desenvolvido com a finalidade de investigar sistemas complexos com muitos átomos e processos dinâmicos, como reações químicas (efeitos catalíticos), comportamento nanomecânico e combustão em novos materiais e nanoestruturas na escala nanométrica [49, 50]. Logo, o ReaxFF é um potencial interatômico reativo, ou seja, ele descreve as interações interatômicas de forma que a conectividade entre os átomos teoricamente parametrizados () pode mudar durante a simulação, permitindo que reações químicas ocorram. Ao contrário de potenciais interatômicos

clássicos, conhecidos pelas siglas MM3 [51], MM4 [52], CHARMM [53–55], que requerem uma conectividade atomística fixa, ReaxFF usa uma abordagem baseada na ordem da ligação, que calcula a probabilidade de formação de ligações entre átomos. Isso permite simular a quebra e formação de ligações de forma contínua, tornando possível modelar reações químicas com alto grau de complexidade sem a necessidade de cálculos quânticos, que requer elevados custos computacionais ao investigar fenômenos físicos, químicos, biológicos e em engenharia de materiais. O ReaxFF é um campo de força complexo devido à sua capacidade de modelar a quebra e formação de ligações químicas, que requerem um grande número de parâmetros. A parametrização entre átomos é otimizada usando dados obtidos em experimentos científicos, muitas vezes obtidos de cálculos teóricos baseados em primeiros princípios (estrutura eletrônica), como a teoria do funcional da densidade (DFT) [56], onde a qualidade de seus resultados para sistemas contendo átomos de carbono pode ser avaliada pelo fato de que os desvios médios entre os valores previstos e os dados experimentais para o calor de formação de sistemas não conjugados são 2,8 e 2,9 kcal/mol, respectivamente [26]. O desenvolvimento dos parâmetros atomísticos ReaxFF com eficiência requer uma investigação minuciosa e abrangente que envolve a determinação da energia potencial total do sistema físico investigado, que está em função contínua da distância interatômica na descrição da energia associada à formação de ligações químicas, deformação de ângulos, alongamento de ligação, energias de ativação, reação, além da equação de estado e energias de superfície. Cálculos computacionais com o ReaxFF são definidos em parcelas de energias, como: energia total (soma de várias contribuições de energia, como energia de ligação, energia de ângulo, energia de torsão, energia de van der Waals e energia de Coulomb), energia de ligação (descreve a energia associada à deformação dos ângulos formados pelos conjuntos de parâmetros atômicos), energia de torção (descreve a energia associada à rotação em torno de uma ligação química) e interações não-ligantes entre os átomos. O ReaxFF permite calcular tanto a energia de ativação quanto o fator de frequência de processos reacionais. Portanto, simulações de dinâmica molecular clássica reativa (ReaxFF) permitem calcular a energia de ativação e o fator de frequência de processos reacionais. O acesso aos dados das energias pode ser encontrado no arquivo de “log”, na saída da simulação computacional ou em arquivos de saída binários [26].

O ReaxFF é um campo de força dependente da ordem de ligação no qual as forças de van der Waals e Coulomb são consideradas. As curvas de dissociação e reação são calibradas a partir de cálculos quânticos [57]. Neste campo de força clássico, um formalismo de força central é considerado, onde todos os pares de átomos têm interações não ligadas (ligação, ângulo, termos de torção) com perturbações locais para uma melhor descrição dos sistemas moleculares estudados

por dinâmica molecular clássica reativa. Na metodologia ReaxFF, a energia total do sistema é calculada a partir de uma contribuição dos termos de ligação ( $E_{\text{ligação}}$ ), excesso de ligação ( $E_{\text{sobrecoordenação}}$ ), falta de ligação ( $E_{\text{subcoordenação}}$ ), ângulo de valência ( $E_{\text{valência}}$ ), penalização ( $E_{\text{penalidade}}$ ), torção ( $E_{\text{torção}}$ ), sistemas conjugados ( $E_{\text{conjugação}}$ ), interação de van der Waals ( $E_{\text{vdW}}$ ) e interações de Coulomb ( $E_{\text{coulomb}}$ ), portanto, a energia do sistema é dada por [26]:

$$E_{\text{sistema}} = E_{\text{ligação}} + E_{\text{sobrecoordenação}} + E_{\text{subcoordenação}} + E_{\text{valência}} + E_{\text{penalidade}} + E_{\text{torção}} + E_{\text{conjugação}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{coulomb}}. \quad (15)$$

A ordem de ligação é calculada instantaneamente a partir da distância interatômica através da soma dos termos  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $\pi\pi$ , conforme mostrado na equação 16 a seguir [26]:

$$BO'_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp \left[ p_{bo1} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] + \exp \left[ p_{bo3} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] + \exp \left[ p_{bo5} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right]. \quad (16)$$

A ordem de ligação é corrigida para casos em que ocorre sobrecoordenação (mais ligações do que o permitido), por  $f_1$  e ordem de ligação residual 1 – 3 para ângulos de valência, por  $f_4$  e  $f_5$ . A correção devido à sobre-coordenação ocorre apenas para ligações entre dois átomos de carbono, enquanto a correção na ordem de ligação residual 1 – 3 para ângulos de valência ocorre para todas as ligações [26]. Assim, o ReaxFF é dividido em contribuições dependentes da ordem de ligação e independentes da ordem de ligação. A ordem de ligação é calculada diretamente a partir da distância interatômica usando a fórmula empírica dada pela equação (16). Assim, as configurações atômicas são obtidas a partir da distância interatômica  $r_{ij}$  de três termos exponenciais, tais como, a ligação  $\sigma$  ( $p_{bo1}$ ) e ( $p_{bo2}$ ), primeira ligação  $\pi$  ( $p_{bo3}$ ) e ( $p_{bo4}$ ) e ligação  $\pi\pi$  ( $p_{bo5}$ ) e ( $p_{bo6}$ ), com suas respectivas dependências nas distâncias interatômicas entre átomos ( $\sigma \sim 1,5\text{\AA}$ ), ( $\pi \sim 1,2\text{\AA}$ ) e ( $\pi\pi \sim 1,0\text{\AA}$ ) [26].

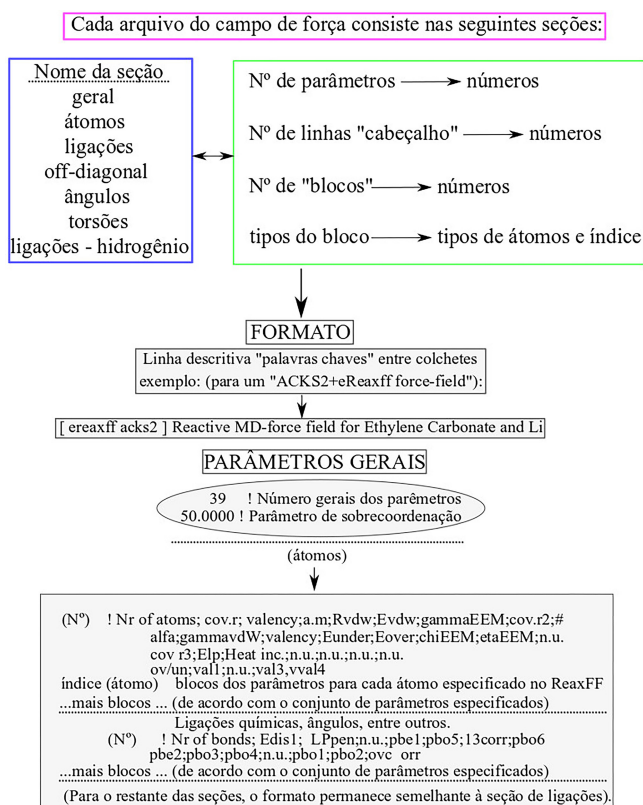
Finalmente, um esquema de balanço de carga é aplicado a cada iteração para calcular as cargas atômicas parciais, que são então usadas para calcular as interações de Coulomb [26]. Para cada elemento da tabela periódica para o qual um conjunto de parâmetros ReaxFF foi publicado, os pesquisadores podem acessar a referência [50]. Embora haja uma descrição do ReaxFF para esses elementos, não podemos simplesmente usar esses conjuntos de parâmetros em qualquer combinação e esperar obter resultados físicos em nanociência satisfatórios. Para usar corretamente um conjunto de parâmetros do ReaxFF, é fundamental garantir que o conjunto de parâmetros tenha sido desenvolvido e validado especificamente para os tipos de elementos e

condições químicas (como densidade e temperatura) presentes no seu sistema de simulação [58]. Normalmente, os testes iniciais com ReaxFF são realizados em problemas físicos de interesse, onde os resultados obtidos nas simulações computacionais são comparados com valores experimentais, resultados obtidos a partir de cálculos baseados em primeiros princípios com o objetivo de validar o conjunto de parâmetros descrito pelo ReaxFF e assim utilizar o campo de força interatômico de forma correta e eficiente no estudo das propriedades físicas em nanociência de novos materiais e novas nanoestruturas investigadas. O ReaxFF, atualmente, é amplamente utilizado de maneira eficiente no estudo das propriedades físicas, químicas, biológicas e engenharia de materiais em nanociência e nanotecnologia. Uma descrição detalhada das aplicações do ReaxFF está detalhada nas seções 6.1, 6.1.1 e 6.2. Os conjuntos de parâmetros ReaxFF estão disponíveis em vários grupos de pesquisa, incluindo van Duin et al. (Penn State Materials Research Institute), Strachan et al. (Purdue University), Chenoweth et al. (California Institute of Technology – Caltech) e W. Goddard III et al. (California Institute of Technology – Caltech) [57].

## 6.1. Especificação do formato do campo de força ReaxFF

Os conjuntos de parâmetros ReaxFF disponíveis para simulações computacionais de dinâmica molecular clássica reativa podem ser encontrados no manual do ReaxFF (<https://www.scm.com/doc/ReaxFF/index.html>) e em diversas publicações científicas. Esses conjuntos são utilizados para descrever reações químicas e fenômenos de quebra e formação de ligações, sendo adaptados para diferentes sistemas físicos e materiais. Os elementos atualmente descritos em conjuntos de parâmetros disponíveis ReaxFF são (representação através da tabela periódica): H, Li, Na, K, Kb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Ti, Cr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, B, Al, Ga, C, Si, N, P, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, I, He, Ne, Ar, Kr e Xe. Especificação do formato do campo de força pode ser melhor compreendida na representação esquemática ilustrada na Figura 2, a seguir [26].

A Figura 2 apresenta uma representação esquemática da estrutura de um arquivo de potencial interatômico reativo ReaxFF, destacando a organização sequencial e hierárquica das suas seções. A figura evidencia como os parâmetros do campo de força são divididos em blocos específicos: inicialmente, os parâmetros gerais (**General**) definem características globais da interação; em seguida, os parâmetros atômicos (**Atoms**) especificam propriedades individuais de cada elemento, incluindo raios, energias e dureza; os parâmetros de ligações (**Bonds**) descrevem as interações entre pares de átomos, enquanto os ângulos (**Angles**) e diédricos (**Torsions**) estabelecem as energias associadas a conformações tridimensionais. A figura também inclui a



**Figura 2:** Arquitetura de um arquivo de potencial ReaxFF: Diagrama esquemático ilustrando a organização hierárquica do arquivo de força reativa, incluindo seções de parâmetros gerais (*General*), atômicos (*Atoms*), de ligações (*Bonds*), ângulos (*Angles*), diédricos (*Torsions*) e ligações de hidrogênio (*Hydrogen Bonds*). Cada seção contém blocos numéricos estruturados para leitura computacional, garantindo a definição completa das interações interatômicas e suas dependências químicas, conforme especificações oficiais do ReaxFF [26].

seção opcional de ligações de hidrogênio (**Hydrogen Bonds**), que define interações não covalentes específicas. Cada seção é representada como um bloco contendo linhas estruturadas de valores numéricos, permitindo a leitura direta por programas de dinâmica molecular. Conectada a essa organização estrutural, a parametrização numérica detalhada de cada bloco, essencial para a reprodutibilidade dos dados, encontra-se disponível no **Material Suplementar** deste artigo. Os parâmetros atômicos e as constantes de ligação (Tabelas 1 e 2 do Material Suplementar) definem a identidade das espécies e as energias de dissociação, permitindo a simulação dinâmica de quebra e formação de ligações químicas. As interações de pares e termos fora da diagonal (Tabela 3 do Material Suplementar) refinam as forças de *van der Waals*, enquanto as interações de três e quatro corpos (Tabelas 4 e 5 do Material Suplementar) regem a rigidez angular e as barreiras de torção. Adicionalmente, os termos para ligações de hidrogênio (Tabela 6 do Material Suplementar) e os parâmetros globais de controle (Índices 1 a 41) asseguram o rigor geométrico

e a eficiência computacional do modelo. Em síntese, a integração desses parâmetros permite que o potencial mimetize com precisão superfícies de energia potencial complexas em escalas nanométricas, fornecendo a base quantitativa robusta necessária para as simulações reativas apresentadas.

Nesse contexto, as ordens de ligação ( $BO'_{ij}$ ) são refinadas por meio de correções de sobrecoordenação e de ordens residuais (1 – 3) em ângulos de valência, conforme detalhado pelas Equações 16 a 22. Enquanto a correção 1 – 3 é aplicada universalmente, a penalidade por sobrecoordenação é direcionada especificamente a ligações entre átomos de carbono, resultando em ordens de ligação finais que sustentam a reatividade do modelo. A parametrização numérica completa que alimenta essas equações, essencial para a reprodutibilidade dos dados, encontra-se disponível no Material Suplementar deste trabalho. Os parâmetros atômicos e as constantes de ligação (Tabelas 1 e 2 do Material Suplementar) definem a identidade das espécies e as energias de dissociação, enquanto as interações de pares, ângulos, torções e ligações de hidrogênio (Tabelas 3 a 6 do Material Suplementar) regem a rigidez e a estabilidade conformacional. Em síntese, a integração desses parâmetros globais (Índices 1 a 41) permite que o potencial mimetize com precisão superfícies de energia potencial complexas em escalas nanométricas, fornecendo a base quantitativa robusta para as simulações aqui apresentadas. Cada seção começa com uma ou mais linhas de cabeçalho contendo, na primeira linha, o número de blocos na seção, possivelmente seguido pela descrição dos parâmetros. O número de linhas de cabeçalho deve corresponder ao número de linhas em um bloco da seção correspondente (4 em átomos, 2 em ligações e 1 em cada seção). As linhas de cabeçalho adicionais após a primeira são ignoradas na leitura do arquivo de campo de força. As ordens de ligação  $BO'_{ij}$  (veja a equação 16), são corrigidas para sobrecoordenação e para ordens de ligação residuais de 1 a 3 em ângulos de valência usando o esquema descrito nas equações 17, 18, 19, 20, 21 e 22. Enquanto a correção da ordem de ligação de 1 a 3, descrita nas equações 21 e 22, é aplicada a todas as ligações na molécula, a correção de sobrecoordenação (equações 18, 19 e 20) é aplicada apenas a ligações contendo dois átomos de carbono. As ordens de ligação finais na molécula são obtidas multiplicando-se as ordens de ligação da equação 16 pelos fatores de correção das equações 17–22, [26].

$$BO_{ij} = BO'_{ij} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) \cdot f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}) \quad (17)$$

$$f_1 = (\Delta_i, \Delta_j) = \frac{1}{2} \left( \frac{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \right) + \left( \frac{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \right) \quad (18)$$

$$f_2 = (\Delta'_i, \Delta'_j) = \exp(-\lambda_1 \cdot \Delta'_i) + \exp(-\lambda_1 \cdot \Delta'_j) \quad (19)$$

$$f_3 = (\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{\lambda_2} \ln \left( \frac{1}{2} \cdot [\exp(-\lambda_2 \cdot \Delta'_i) + \exp(-\lambda_2 \cdot \Delta'_j)] \right) \quad (20)$$

$$f_4 = (\Delta'_i, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp(-\lambda_3 \cdot (\lambda_4 \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_i) + \lambda_5)} \quad (21)$$

$$f_5 = (\Delta'_j, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp(-\lambda_3 \cdot (\lambda_4 \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_i) + \lambda_5)} \quad (22)$$

$Val_i$  nas equações 17–22 é a valência do átomo  $i$  ( $Val_i = 4$  para carbono,  $Val_i = 1$  para hidrogênio, etc.).  $\Delta'_i$  é o grau de desvio da soma das ordens de ligação não corrigidas em torno de um centro atômico, e é dado pela equação 23, [26]:

$$\Delta'_i = \sum_{j=1}^{nbond} BO'_{ij} - Val_i \quad (23)$$

A equação 24 é usada para calcular as energias de ligação a partir da ordem de ligação corrigida  $BO_{ij}$ , [26]:

$$E_{ligação} = -D_e \cdot BO_{ij} \cdot \exp \left[ p_{be,1} (1 - BO_{ij}^{p_{be,1}}) \right] \quad (24)$$

Para um átomo sobrecoordenado “*overcoordination*” ( $\Delta_i > 0$ ), uma penalidade de energia ao sistema é representada pela equação 25, a seguir [26]:

$$E_{sobrecoordenado} = p_{sobrecoordenado} \cdot \Delta_i \cdot \left[ \frac{1}{1 + \exp(\lambda_6 \cdot \Delta_i)} \right] \quad (25)$$

Para um átomo subcoordenado “*under coordination*” ( $\Delta_i < 0$ ), leva-se em consideração a contribuição energética da ressonância do elétron  $\pi$  entre os centros atômicos subcoordenados aos quais ele está ligado, [26]:

$$E_{subcoordenação} = -p_{subcoordenação} \cdot \left[ \frac{1 - \exp(\lambda_7 \cdot \Delta_i)}{1 + \exp(-\lambda_8 \cdot \Delta_i)} \right] \cdot f_6(BO_{ij,\pi}, \Delta_j), \quad (26)$$

onde:

$$f_6(BO_{ij,\pi}, \Delta_j) = \frac{1}{1 + \lambda_9 \cdot \exp \left( \lambda_{10} \cdot \sum_{j=1}^{vizinhos(i)} \Delta_j \cdot BO_{ij,\pi} \right)} \quad (27)$$

Isso é feito pelas equações 26 e 27, onde  $E_{subcoordenação}$  só é importante se as ligações entre o átomo subcoordenado  $i$  e seus vizinhos subcoordenados  $j$  tiverem parcialmente caráter de ligação  $\pi$  ( $BO_{ij}$ ,  $\pi > 0$ , conforme calculado a partir dos dois últimos termos da equação 16).

Como já descrito anteriormente, a energia total do sistema no ReaxFF é calculada como uma soma de vários termos parciais, incluindo energia de ligação ( $E_{ligação}$ ), energia de sobre e subcoordenação ( $E_{sobrecoordenação}$  e  $E_{subcoordenação}$ ), energia de ângulo de valência ( $E_{valência}$ ), energia de penalidade ( $E_{penalidade}$ ), energia torcional ( $E_{torsão}$ ), energia conjugada ( $E_{conjugação}$ ) e interações não ligantes, como van der Waals e eletrostática ( $E_{vdW}$  e  $E_{coulomb}$ ). O ReaxFF baseia-se no método de energia de ligação e ordem de ligação (BEBO, do inglês *Bond Energy Bond-Order*), que correlaciona a energia do sistema com as ordens de ligação entre os átomos. A seguir descrevemos cada termo que corresponde a energia total do ReaxFF (veja a equação 15).

A energia de ligação ( $E_{ligação}$ ), descreve a energia associada à formação e quebra de ligações químicas. É uma função contínua da distância interatômica e da ordem de ligação (calculada dinamicamente). As energias de sobre e subcoordenação ( $E_{sobrecoordenação}$  e  $E_{subcoordenação}$ ) são penalidades energéticas aplicadas a átomos que apresentam um número de ligações (coordenação) acima ou abaixo do esperado para sua valência ideal, respectivamente. A energia do ângulo de valência ( $E_{valência}$ ), descreve a energia de deformação angular para interações de três corpos (ângulos de valência). Este termo depende da ordem de ligação, de modo que desaparece suavemente quando as ligações se quebram. Assim como para os termos de ligação, a contribuição energética dos termos de ângulo de valência tenda a zero quando as ordens de ligação no ângulo de valência tenderem a zero. Logo, as equações 28–29 são usadas para calcular a contribuição da energia do ângulo de valência. Usamos a forma dependente da ordem de ligação na equação 28 para calcular a energia associada aos desvios no ângulo de valência  $\Theta_{ijk}$  em relação ao seu valor de equilíbrio  $\Theta_o$ . O termo  $f_7(BO)$ , conforme descrito na equação 29, garante que a contribuição da energia do ângulo de valência desapareça suavemente durante a dissociação da ligação. A equação 29 trata dos efeitos da super/subcoordenação no átomo central  $j$  sobre a energia do ângulo de valência. Assim, o ângulo de equilíbrio varia de cerca de  $109,47^\circ$  para hibridização  $sp^3$  (ligação  $\pi = 0$ ) para  $120^\circ$  para  $sp^2$  (ligação  $\pi = 1$ ) para  $180^\circ$  para  $sp$  (ligação  $\pi = 2$ ) com base na geometria do átomo central  $j$  e seus vizinhos. Além de incluir os efeitos das ligações  $\pi$  no átomo central  $j$ , as equações 28 e 29 também levam em consideração os efeitos da super e subcoordenação no átomo central  $j$  ( $\Delta_j$ ) no ângulo de valência de equilíbrio, incluindo a influência de um par de elétrons isolado [26].

$$E_{valência} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \{k_a - k_a \exp[-k_b(\Theta_0 - \Theta_{ijk})^2]\} \quad (28)$$

$$\begin{aligned}
E_{valência} = & [1 - \exp(-\lambda_{11} \cdot BO_{ij}^{\lambda_{12}})] \\
& \cdot [1 - \exp(-\lambda_{12} \cdot BO_{jk}^{\lambda_{23}})] \\
& \cdot \left[ \frac{2 + \exp(-\lambda_{13} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{13} \cdot \Delta_j) + \exp(p_{v,1} \cdot \Delta_j)} \right] \\
& \cdot \left[ \lambda_{14} - (\lambda_{14} - 1) \right. \\
& \quad \left. \cdot \frac{2 + \exp(\lambda_{13} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{15} \cdot \Delta_j) + \exp(-p_{v,2} \cdot \Delta_j)} \right]. \quad (29)
\end{aligned}$$

A energia de penalidade ( $E_{penalidade}$ ) é um termo crucial usado para manter a integridade química do sistema durante simulações de dinâmica molecular. Sua função principal é evitar configurações atômicas instáveis ou quimicamente incorretas, que violariam as leis de valência atômica, como a formação de um número excessivamente alto de ligações (hipervalência). Para reproduzir a estabilidade de sistemas com duas ligações duplas compartilhando um átomo em um ângulo de valência, como o aleno (um hidrocarboneto com duplas ligações consecutivas), uma penalidade energética adicional, conforme descrito na equação 30, é imposta para tais sistemas. A equação 30 trata dos efeitos da super/subcoordenação no átomo central  $j$  sobre a energia de penalidade [26].

$$\begin{aligned}
E_{penalidade} = & \lambda_{19} \cdot \exp[-\lambda_{20} \cdot (BO_{jk} - 2)^2] \\
& \cdot [-\lambda_{20} \cdot (BO_{ij} - 2)^2] \\
& \cdot \left[ \frac{2 + \exp(-\lambda_{21} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{21} \cdot \Delta_j) + \exp(\lambda_{22} \cdot \Delta_j)} \right] \quad (30)
\end{aligned}$$

A energia torcional ( $E_{torção}$ ) é usado para descrever a energia associada à rotação em torno de ligações químicas (ângulos diédricos) e é fundamental para a descrição correta da conformação molecular e reatividade. Assim, como nos termos angulares, precisamos garantir que a dependência da energia do ângulo de torção  $\omega_{ijkl}$  leve em conta adequadamente  $BO \rightarrow 0$  e  $BO$  maior que 1. Isso é feito pelas equações 31, 32 e 33. O termo cosseno  $V_2$  na equação 31 depende da ordem de ligação da ligação central  $BO_{jk}$ . Em ângulos de torção com uma ligação dupla central ( $BO_{jk} = 2$ ), o termo  $V_2$  está em seu máximo (cerca de 30 kcal/mol, veja a Tabela 6). Se  $BO_{jk}$  se desviar de 2, a magnitude do termo  $V_2$  diminui rapidamente. O termo dependente do ângulo de valência  $\text{sen}(\Theta_{ijk}, \text{sen}(\Theta_{jkl}))$  na equação 31 garante que a contribuição da energia de torção desapareça quando qualquer um dos dois ângulos de valência ( $\Theta_{ijk}$  ou  $\Theta_{jkl}$ ) se aproxima de  $\pi$  [26].

$$\begin{aligned}
E_{torção} = & f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot \text{sen}(\Theta_{ijk}) \cdot \text{sen}(\Theta_{jkl}) \\
& \cdot \left[ \frac{1}{2} V_2 \exp\{p_l[BO_{jk} - 3 + f_{11}(\Delta_j, \Delta_k)^2]\} \right] \\
& \cdot (1 - \cos(2\omega_{ijkl})) + \frac{1}{2} V_3(1 + \cos(3\omega_{ijkl})) \quad (31)
\end{aligned}$$

onde,

$$\begin{aligned}
f_{10} = & (BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = [1 - \exp(-\lambda_{23} \cdot BO_{ij})] \\
& \cdot [1 - \exp(-\lambda_{23} \cdot BO_{jk})] \cdot [1 - \exp(-\lambda_{23} \cdot BO_{kl})] \quad (32)
\end{aligned}$$

onde,

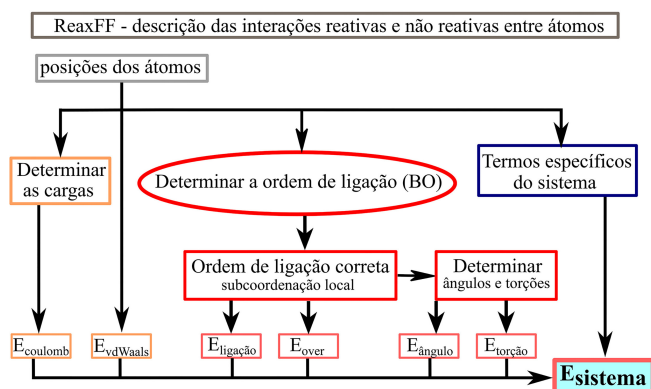
$$\begin{aligned}
f_{11} = & (\Delta_j, \Delta_k) \\
= & \frac{2 + \exp[1 - \lambda_{24} \cdot (\Delta_j + \Delta_k)]}{1 + \exp[-\lambda_{24} \cdot (\Delta_j + \Delta_k)] + \exp[\lambda_{25} \cdot (\Delta_j + \Delta_k)]} \quad (33)
\end{aligned}$$

Para evitar contribuições excessivas de torção em sistemas contendo dois átomos de carbono  $sp^3$  supercoordenados ligados, como uma molécula de etano na qual o comprimento da ligação C – C central é reduzido de seu valor de equilíbrio de cerca de 1,52Å para 1,35Å, incluímos a equação 33, que reduz a influência de  $BO_{jk}$  no termo  $V_2$  da equação 31 quando os átomos  $j$  e  $k$  estão supercoordenados ( $\Delta_j > 0$ ,  $\Delta_k > 0$ ). A equação 32 descreve o desaparecimento suave da contribuição da energia de torção quando uma das ligações no ângulo de torção se dissocia [26].

A energia que descreve sistemas conjugados através do seu formalismo de ordem de ligação (bond order), permite calcular dinamicamente as ordens de ligação entre os átomos, em vez de usar conectividades fixas como nos campos de força clássicos. A equação 34 descreve a contribuição dos efeitos de conjugação para a energia molecular. Uma contribuição máxima da energia de conjugação é obtida quando as ligações sucessivas têm valores de ordem de ligação de 1,5, como no benzeno (composto orgânico aromático em forma de anel hexagonal plano, com seis átomos de carbono e seis de hidrogênio, onde as ligações duplas são deslocalizadas (ressonância), conferindo grande estabilidade) [26].

$$\begin{aligned}
E_{conjugação} = & \lambda_{26} \cdot \exp \left[ -\lambda_{27} \cdot \left( BO_{ij} - \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\
& \cdot \exp \left[ -\lambda_{27} \cdot \left( BO_{jk} - \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\
& \cdot \exp \left[ -\lambda_{27} \cdot \left( BO_{kl} - \frac{1}{2} \right)^2 \right] \\
& \cdot [1 + \cos^2(\omega_{ijkl} - 1) \cdot \text{sen}(\Theta_{ijk}) \cdot \text{sen}(\Theta_{jkl})] \quad (34)
\end{aligned}$$

As Interações de “*van der Waals*” não ligadas, além das interações de valência que dependem da sobreposição, apresentam interações repulsivas a curtas distâncias interatômicas devido à ortogonalização do princípio de Pauli (princípio em que os estados quânticos de férmions devem ser ortogonais se forem diferentes, e ortonormalizados na sua totalidade) e energias de atração a longas distâncias devido à dispersão. Essas interações,



**Figura 3:** Representação esquemática do potencial interatômico reativo ReaxFF. O modelo ReaxFF calcula a energia total do sistema  $E_{\text{sistema}}$  como a soma de diversos termos, que representam diferentes interações atômicas. Cada termo apresentado na representação esquemática ilustra como as diferentes contribuições de energia são calculadas no modelo ReaxFF, conforme a equação fundamental  $E_{\text{sistema}}$  (Equação 15). De forma intuitiva, podemos entender que o ReaxFF não trata apenas as ligações químicas como fixas, mas considera a dinâmica completa das interações atômicas.

compostas por forças de *van der Waals* e de *Coulomb*, são incluídas para todos os pares de átomos, para evitar alterações indesejadas na descrição da energia durante a dissociação da ligação química. Para levar em conta as interações de van der Waals, usamos um potencial de Morse corrigido pela distância (equação 35). Nesta equação incluímos uma interação blindada, evitando repulsões excessivamente altas entre átomos ligados (interações 1-2) e átomos que compartilham um ângulo de valência (interações 1-3). A Figura 3 mostra como as energias de ligação, derivadas da equação 5, se combinam com as interações de “*van der Waals*” [26].

$$E_{vdW} = D_{ij} \left\{ \exp \left[ \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{\left[ r_{ij}^{\lambda_{29}} + \left( \frac{1}{\lambda_W} \right)^{\lambda_{28}} \right]^{\frac{1}{\lambda_{28}}}}{r_{vdW}} \right) \right] - 2 \cdot \exp \left[ \frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{\left[ r_{ij}^{\lambda_{29}} + \left( \frac{1}{\lambda_W} \right)^{\lambda_{28}} \right]^{\frac{1}{\lambda_{28}}}}{r_{vdW}} \right) \right] \right\} \quad (35)$$

As interações de “*Coulomb*”, assim como nas interações de “*van der Waals*”, são consideradas entre todos os pares de átomos. Para compensar a sobreposição orbital entre átomos a curtas distâncias, utiliza-se um potencial de Coulomb blindado, como mostra a equação 36 [26].

$$E_{coulomb} = C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[ r_{ij}^3 + \left( \frac{1}{\gamma_{ij}} \right)^3 \right]^{\frac{1}{3}}} \quad (36)$$

As cargas atômicas são calculadas usando o método de Equilíbrio Eletrônico (Electronic Equilibrium Method –

EEM) [59, 60]. O método de derivação de carga EEM é semelhante ao esquema *Qeq* (O método *Qeq* minimiza a energia eletrostática do sistema ajustando a carga parcial em átomos individuais com base nas interações com seus átomos vizinhos) [61]. O *Qeq* usa uma abordagem orbital de *Slater* (descreve a probabilidade de encontrar um elétron com um decaimento exponencial da função de onda) mais rigorosa para levar em conta a sobreposição de carga. No entanto, o  $\gamma_{ij}$  na equação 36 pode ser otimizado para reproduzir a correção de sobreposição orbital do *Qeq* [62].

### 6.1.1. ReaxFF: Importância, benefícios e limitações

O ReaxFF é uma ferramenta poderosa que preenche a lacuna entre a mecânica quântica: métodos químicos quânticos (QM) – incluem métodos “*ab initio*” (baseados em princípios físicos fundamentais), métodos semi-empíricos (que usam aproximações e parâmetros experimentais para maior eficiência) e métodos compostos, que combinam cálculos de alta precisão para obter resultados exatos. Esses métodos são usados para calcular desde a distribuição eletrônica até reações químicas complexas, como a criação de modelos e simulações e a mecânica molecular (MM) clássica – utilizando as leis da mecânica clássica (equações de Newton [63, 64]) para simular o comportamento e a energia de sistemas moleculares, permitindo simulações de reações químicas em sistemas maiores. No entanto, apesar de suma importância possui limitações.

Na Figura 3 apresentamos um esquema diagramático ilustrando o princípio de funcionamento do ReaxFF, destacando como o modelo calcula a energia de sistemas químicos complexos. O ReaxFF é um modelo empírico baseado em ordens de ligação (bond orders, BO), que quantificam continuamente a força das ligações químicas entre átomos ao longo de uma simulação. Diferentemente de modelos tradicionais de dinâmica molecular, em que as ligações são fixas, o ReaxFF permite que as ligações se formem e se quebrem de maneira dinâmica, refletindo fielmente os processos de reação química. A energia do sistema é calculada a partir de múltiplos termos, incluindo ligações, ângulos, torsões, interações de van der Waals, interações eletrostáticas e correções especiais, todos dependentes das posições atômicas e das ordens de ligação. A partir de uma simulação com ReaxFF, obtêm-se dados completos sobre as energias potenciais associadas a diferentes configurações atômicas e estados de reação, que podem ser usados para construir diagramas de energia potencial, como diagramas de coordenada de reação, permitindo analisar os caminhos reativos, barreiras energéticas e intermediários moleculares de maneira detalhada e contínua. Dessa forma, o ReaxFF fornece uma ferramenta poderosa para estudar reatividade química em sistemas complexos, integrando informações estruturais, energéticas e dinâmicas em um único modelo computacional.

O ReaxFF utiliza um modelo empírico baseado em ordens de ligação (BO – “*bond orders*”) para calcular a energia do sistema. A força de uma ligação varia continuamente durante uma simulação, permitindo que as reações químicas ocorram dinamicamente. Em simulações realizadas com o ReaxFF, o foco está na energia potencial do sistema em função das posições atômicas e da conectividade (ordem de ligação). O que se obtém a partir de uma simulação realizada com o ReaxFF são dados que podem ser usados para construir diagramas de energia potencial para caminhos de reação específicos, tais como, diagramas de coordenada de reação. Através da interpretação gráfica podemos obter a energia total do sistema à medida que ele evolui dos reagentes para os produtos, passando por estados de transição. Esses diagramas são usados para determinar barreiras de energia de ativação e termodinâmica da reação. Os perfis de energia potencial ilustram a dependência da energia do sistema em relação a um parâmetro específico, como a distância interatômica ou o volume da célula unitária. Logo, de acordo com a Figura 3, podemos observar os princípios fundamentais que permitem essa capacidade reativa onde incluem o conceito de ordem de ligação (BO). A ordem de ligação é calculada continuamente com base nas distâncias interatômicas. Essa ordem de ligação varia suavemente de 1 (ligação simples) a 0 (sem ligação) durante uma reação. Cargas dinâmicas (polarizáveis): As cargas atômicas são atualizadas a cada iteração com base no ambiente químico local, permitindo a transferência de carga e a polarização, essenciais para a descrição correta de interações iônicas e covalentes. Termos de energia contínuos: Todos os termos de energia (ligação, ângulos, torções, etc.) são funções contínuas das distâncias e ângulos, o que permite o uso de métodos de minimização de energia e dinâmica molecular padrão, mesmo durante a quebra de ligações. Assim, a representação diagramática mostra que o ReaxFF fornece os dados (energia e forças atômicas) para a construção de diagramas de energia que descrevem processos reativos específicos, em vez de um diagrama de níveis de energia genérico e fixo.

Assim, os parâmetros ReaxFF são derivados de cálculos de mecânica quântica, o que confere à abordagem uma precisão próxima à quântica, mas com a eficiência computacional da mecânica molecular clássica. Essa capacidade permite simular sistemas maiores e por períodos mais longos do que seria possível com métodos puramente quânticos, mantendo a capacidade de prever a reatividade química. Entretanto, o ReaxFF apresenta limitações na parametrização, o que é discutido a seguir.

- Importância e benefícios.

**Modelagem de Reações Químicas:** Diferente dos campos de força clássicos (não reativos), que assumem conectividades atômicas fixas, o ReaxFF permite a quebra e formação dinâmica de ligações químicas durante a simulação. Isso é crucial para estudar processos onde a

química muda, como combustão, catálise e decomposição de materiais [65].

**Eficiência Computacional:** Embora menos preciso que métodos puramente quânticos (como a Teoria do Funcional da Densidade – DFT), o ReaxFF é muito mais rápido, possibilitando a simulação de sistemas com um número muito maior de átomos e por períodos de tempo mais longos.

**Versatilidade:** Seus parâmetros são derivados e ajustados a partir de cálculos quânticos, o que lhe confere a capacidade de modelar uma ampla gama de materiais e condições, incluindo materiais 2D, soluções aquosas, metais e hidrocarbonetos.

**Aplicações em Diversas Áreas:** É uma ferramenta essencial em ciência dos materiais, engenharia química, física e biologia, sendo utilizado para entender mecanismos de reação detalhados em nível atômico, o que auxilia na interpretação de resultados experimentais.

- Limitações.

**Dependência de Parametrização Extensiva:** A precisão do ReaxFF depende fortemente da qualidade e extensividade de sua parametrização, que geralmente é derivada de cálculos QM de referência para pequenas moléculas ou fases condensadas específicas. Um conjunto de parâmetros desenvolvido para uma classe de compostos (e.g., hidrocarbonetos Mueller [66]) pode não ser preciso para outra.

**Custo Computacional Relativamente Alto:** Embora seja mais rápido que os métodos QM puros, o ReaxFF [26] é significativamente mais lento do que os campos de força clássicos não reativos (como AMBER (Assisted Model Building and Energy Refinement) [67], OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) [68], CHARMM (Chemistry at HARvard Macro-molecular Mechanics) [54], OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) [53], GROMOS (GRONingen MOlecular Simulation) [69], GAFF (General AMBER Force Field) [67] e UFF (Universal Force Field) e Dreiding [70] ou potenciais harmônicos simples) devido à sua complexidade matemática e à necessidade de calcular ligações e cargas dinamicamente a cada passo de tempo. Em contraste com os campos de força reativos (como o ReaxFF, que permite que as ligações mudem), os campos de força não reativos assumem uma topologia molecular fixa (os átomos permanecem ligados da mesma maneira durante todo o tempo de simulação de sistemas físicos sob estudo por dinâmica molecular).

Na Tabela 1 está uma comparação direta de tempo/custo computacional de simulação entre LJ [71], CHARMM [54], AMBER [67], ReaxFF [26] e DFT [72, 73], no formato normalmente aceito em artigos e teses, acompanhada de referências bibliográficas clássicas que sustentam essas ordens de grandeza. Na Tabela 1 apresentamos uma comparação de tempo de simulação (ordem de grandeza) considere um mesmo

**Tabela 1:** Comparação direta de tempo/custo computacional de simulação entre LJ, CHARMM, AMBER, ReaxFF e DFT [13].

| Método | Tipo                  | Custo relativo    | Passo de tempo típico | Escala de tempo acessível |
|--------|-----------------------|-------------------|-----------------------|---------------------------|
| LJ     | Clássico simples      | 1×                | 1 – 2fs               | $\mu$ s                   |
| CHARMM | Clássico biomolecular | 2 – 5×            | 1 – 2fs               | $\mu$ s                   |
| AMBER  | Clássico biomolecular | 2 – 5×            | 1 – 2fs               | $\mu$ s                   |
| ReaxFF | Clássico reativo      | 10 – 100×         | 0,1 – 0,25fs          | 1–100ns                   |
| DFT    | Quântico              | $10^4$ – $10^6$ × | 0,5 – 1fs             | 10–100ps                  |

sistema ( $\sim 10^3$  –  $10^4$  átomos), mesma máquina, MD em NVT [13].

Logo, de acordo com a Tabela 1, em resumo temos:  $LJ < CHARMM \approx AMBER \ll ReaxFF \ll DFT$ . As diferenças são em razão: LJ / CHARMM / AMBER – ligações fixas, potenciais analíticos simples, sem resolução de cargas dinâmicas resultando em uma custo computacional de milhões de passos/dia. O ReaxFF – Ordens de ligação recalculadas a cada passo, equilíbrio de cargas (QEq/EEM) [61], muitos termos energéticos adicionais e passo de tempo menor resultando em uma custo computacional  $10 - 100\times$  mais lento que campos de forças clássicos. O DFT resolve explicitamente a estrutura eletrônica em cálculo SCF [74] em cada passo resultando em uma custo computacional de milhares de passos/dia.” Em dinâmica molecular, o termo fs normalmente significa femtosegundo, que é uma unidade de tempo muito pequena ( $1\text{ fs} = 10^{-15}$  segundos). O termo ps significa picosegundo, que é uma unidade de tempo maior que o femtosegundo (fs), mas ainda muito pequena ( $1\text{ ps} = 10^{-12}$  segundos = 1000 fs). O termo  $\mu$ s significa microsegundo, que é uma unidade de tempo maior que o picosegundo (ps) e femtosegundo (fs) ( $1\text{ }\mu\text{s} = 10^{-6}$  segundos = 1.000.000 fs = 1.000 ns). O termo ns significa nanosegundo, que é uma unidade de tempo intermediária entre picosegundos e microsegundos ( $1\text{ ns} = 10^{-9}$  segundos = 1.000 ps = 1.000.000 fs). Essas unidades são usadas em simulações de dinâmica molecular devido ao movimento de átomos e moléculas que acontecem na escalas nanométrica.

**Amostragem de Espaço de Fases:** A amostragem do espaço de fases em dinâmica molecular (DM) refere-se ao processo de explorar o vasto conjunto de todas as possíveis posições e momentos (velocidades) dos átomos em um sistema. O objetivo principal é gerar uma coleção representativa de configurações do sistema (a trajetória da simulação) que permita o cálculo de médias de propriedades termodinâmicas (como energia, pressão, etc.) e a compreensão do comportamento dinâmico e conformacional da molécula ao longo do tempo [75]. Como em toda simulação de dinâmica molecular (DM), a amostragem do espaço de fases pode ser limitada, tornando difícil simular fenômenos que ocorrem em escalas de tempo muito longas (microsegundos a milissegundos ou mais) ou que envolvem eventos raros, como transições de fase ou reações complexas com altas barreiras de energia.

**Problemas com a Descrição de Cargas:** O tratamento de cargas atômicas, que são calculadas dinamicamente (método de equilíbrio de cargas, EEM), pode, em alguns casos, levar a descrições imprecisas em comparação com cálculos quânticos, especialmente em ambientes químicos muito diferentes daqueles para os quais o potencial foi parametrizado.

**Limitações na Descrição Eletrônica:** Sendo um método baseado em mecânica molecular, o ReaxFF não considera explicitamente os elétrons, o que significa que ele não pode descrever com precisão fenômenos puramente eletrônicos, como excitações eletrônicas, reações de oxidação/redução envolvendo transferência de elétrons ou propriedades ópticas.

**Não Trivialidade no Desenvolvimento de Novos Potenciais:** O desenvolvimento de novos conjuntos de parâmetros ReaxFF para novos elementos ou sistemas requer um esforço considerável e conhecimento especializado para garantir a robustez e a precisão do potencial.

Em resumo, as limitações do ReaxFF estão principalmente ligadas à sua precisão, que é dependente da parametrização, ao seu custo computacional intermediário e à sua incapacidade de descrever processos puramente quânticos (Development, applications and challenges of ReaxFF reactive force field in molecular simulations). A parametrização do ReaxFF enfrenta diversas limitações e desafios, que podem afetar a precisão e a transferibilidade para determinados elementos e sistemas. As principais limitações incluem:

- Transferibilidade Limitada dos Parâmetros.

**Dependência do Conjunto de Treinamento:** Os parâmetros do ReaxFF são otimizados usando dados de referência de cálculos de mecânica quântica (QM) ou dados experimentais para sistemas específicos. A acurácia do potencial é fortemente sensível a esse conjunto de treinamento.

**Aplicações Específicas:** Um conjunto de parâmetros desenvolvido para uma reação ou ambiente específico (por exemplo, combustão de hidrocarbonetos) pode não ser transferível ou preciso para um tipo de reação diferente (por exemplo, reações envolvendo superfícies de metal-óxido ou sistemas aquosos complexos) sem uma reparametrização adequada.

**Diferentes Estados da Matéria/Condições:** Parâmetros otimizados para uma fase (sólida ou gasosa)

podem ter um desempenho insatisfatório em outras condições, como líquidos ou interfaces sólido-líquido, ou em condições extremas de temperatura e pressão [76].

- Dificuldades com Certos Elementos e Interações.

**Metais de Transição e Compostos Iônicos/Covalentes Mistos:** A modelagem de metais de transição e sistemas com interações mistas (iônicas e covalentes) pode ser particularmente desafiadora. A descrição precisa das interações Fe-água, por exemplo, demonstrou sensibilidade significativa aos parâmetros e pode exigir extensões do método (como o ReaxFF+ [77]) para incluir a descrição de cargas atômicas.

**Interações de Van der Waals:** Embora o ReaxFF inclua interações de van der Waals, a sua descrição pode, por vezes, divergir dos resultados de QM, especialmente em distâncias de interação específicas, o que é crucial em sistemas fracamente ligados, como interações entre biomoléculas ou em certos materiais [77].

- Desafios no Processo de Parametrização.

**Otimização Complexa:** A otimização dos numerosos parâmetros do ReaxFF é um problema de alta dimensão e computacionalmente intensivo. Métodos de otimização tradicionais podem ficar presos em mínimos locais no espaço de parâmetros, levando a campos de força subótimos.

**Falta de Dados Acessíveis:** A falta de acesso a conjuntos de dados brutos e bases de dados de treinamento publicamente disponíveis pode limitar a reprodutibilidade e a validação dos resultados apresentados em estudos anteriores.

**Função Funcional Fixa:** Devido à dependência de uma forma funcional matemática fixa, certas limitações podem exigir alterações mais profundas na expressão matemática dos termos de energia, o que vai além de uma simples reparametrização [78].

Em resumo, embora o ReaxFF seja uma ferramenta poderosa que preenche a lacuna entre a mecânica quântica e os campos de força não reativos, sua eficácia depende fortemente do cuidado e da abrangência do processo de parametrização para o sistema e as condições específicas de interesse. A principal diferença entre o ReaxFF e os campos de força tradicionais (não reativos) é a capacidade do ReaxFF de simular reações químicas, incluindo a formação e quebra de ligações, o que os campos de força tradicionais não conseguem fazer.

## 6.2. ReaxFF – modelagem de processos químicos, físicos e biológicos complexos em nanociência

O ReaxFF é um método computacional versátil utilizado para simulações de dinâmica molecular em sistemas complexos e reativos, preenchendo a lacuna entre a mecânica quântica e os campos de força clássicos. As

principais aplicações do ReaxFF estão no estudo de processos químicos (catálise), biológicos, design e análise de nanomateriais e análise do comportamento nanomecânico de nanoestruturas. A investigação de processos químicos (catálise), estuda o mecanismo de reação em catálise, combustão, pirólise e corrosão. O estudo do design e análise de nanomateriais estuda as propriedades de superfícies, polímeros e materiais energéticos. O estudo de processos biológicos analisa as interações em sistemas biológicos, como a dinâmica de proteínas ou a interação de compostos com moléculas biológicas de relevância e o comportamento nanomecânico de nanoestruturas que investiga as possibilidades da modelagem de eventos reativos, onde o ReaxFF permite simular a quebra e formação contínua de ligações atômicas, essencial para entender a fratura, a deformação plástica e a falha de nanoestruturas sob tensão ou em ambientes reativos.

Devido à sua capacidade de lidar com sistemas grandes (milhares a milhões de átomos) em uma velocidade computacionalmente viável, mantendo uma precisão razoável para energias de transição, o que o diferencia de métodos puramente quânticos, que são mais precisos, mas inviáveis para grandes escalas, o ReaxFF atualmente é desenvolvido para estudo em áreas específicas em Nanociência. A seguir, apresentamos as diversas áreas de aplicabilidade do ReaxFF. Apresentamos um catálogo de diversas aplicações do ReaxFF em processos químicos, materiais de energia, sistemas biológicos e investigação das propriedades mecânicas de nanoestruturas, onde é destacado alguns estudos-chave em detalhes apresentando *insights* sobre o impacto do ReaxFF. O uso e desenvolvimento do ReaxFF é amplo e crescente em diversas áreas da química e ciência dos materiais, especialmente onde reações complexas ou em larga escala precisam ser estudadas.

- **Processos químicos (catálise):** Os trabalhos destacados a seguir apresentam estudos de reações rápidas e complexas, como a decomposição térmica (pirólise) e a queima de hidrocarbonetos e outros combustíveis, incluindo biomassa e carvão. A Polimerização permite a simulação de processos de formação de polímeros e a análise de suas propriedades e mecanismos de degradação. A análise e estudo de baterias, é aplicada no estudo de materiais para o desenvolvimento de baterias mais eficientes, como a decomposição de eletrólitos e a dinâmica de íons, para otimizar o desempenho e a segurança. O estudo da corrosão e oxidação é utilizado para modelar a interação de materiais com o oxigênio e outros agentes corrosivos em nível atômico.

O ReaxFF é uma poderosa ferramenta computacional utilizada para simular e entender processos químicos complexos em escala atômica e molecular, preenchendo a lacuna entre a mecânica quântica (QM) e a dinâmica molecular clássica. Diferente dos campos de força clássicos que fixam a conectividade dos átomos, o ReaxFF

é um campo de força reativo que permite a formação e quebra de ligações químicas durante uma simulação de dinâmica molecular.

**Na investigação de processos químicos (catálise), o ReaxFF é amplamente usado** para simular mecanismos de reação em superfícies catalíticas, ajudando a entender a interação entre catalisadores e reagentes, tais como a descrição de reações catalisadas por metais de transição, com aplicação aos estágios iniciais da formação catalítica de nanotubos de carbono [79]. O desenvolvimento e validação do campo de força reativo ReaxFF para a química de hidrocarbonetos catalisada por níquel [66]. A investigação da química catalítica complexa da superfície do ferro [80]. Estudos mecanísticos de processos de oxidação seletiva catalítica em BiMoOx [81]. Desenvolvimento e aplicação do campo de força ReaxFF para a adsorção de tolueno em catalisadores MnMOx (M = Cu, Fe, Ni) [82]. Investigação da oxidação do metano por catalisador à base de paládio [83]. Desenvolvimento de um campo de força reativo ReaxFF para o catalisador de liga Pt-Ni [84]. Comparação do craqueamento térmico e catalítico do 1-hepteno [85]. Estudo da desidrogenação oxidativa em catalisadores de óxido de vanádio [86]. Mecanismo de formação da produção de hidrogênio a partir da pirólise catalítica de pneus usados [87]. Desenvolvimento de um campo de força reativo ReaxFF para Fe/Cr/O/S e aplicação à oxidação de butano sobre um catalisador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [88]. Investigação do mecanismo de oxidação do benzeno catalisada por nanopartículas de paládio [89]. Análise em nível atômico do processo de carburização de catalisadores à base de ferro [90]. Simulação da pirólise catalítica por micro-ondas de polipropileno sobre catalisador de Fe para hidrogênio [91]. Simulações de dinâmica molecular ReaxFF da reatividade térmica de vários combustíveis em pirólise e combustão [92]. Hidropirólise catalítica da lignina: insights sobre o efeito do catalisador de Ni e do hidrogênio [93]. Gaseificação de naftaleno em água supercrítica sobre catalisador de óxido de ferro [94]. Simulações de dinâmica molecular ReaxFF da combustão de combustível de alta densidade energética catalisada por híbridos de Pt-grafeno [95]. Comportamento da copirólise catalisada por cálcio de biomassa e resíduos plásticos [96]. Conversão catalítica de resíduos plásticos em hidrogênio assistida por micro-ondas e baseada em ferro [97]. Simulações ReaxFF da fragmentação da lignina em um catalisador heterogêneo à base de paládio em solução de metanol-água [98]. Desenvolvimento de um potencial ReaxFF para Pd/O e sua aplicação na formação de óxido de paládio [99]. Aplicação do campo de força reativo ReaxFF à dinâmica reativa da quimissorção e decomposição de hidrocarbonetos [100]. Simulações de dinâmica molecular de reações de metanol para olefinas em zeólita HZSM-5 [101]. Investigação sobre a hidrogenólise do polietileno utilizando um catalisador de níquel [102]. Mecanismos de catálise por cálcio, da pirólise do carvão a precursores de combustíveis de alta densidade energética [103].

Estudo ReaxFF da descarboxilação do palmitato de metila sobre catalisadores binários metálicos de níquel-molibdênio [104]. Desenvolvimento e aplicação de um campo de força reativo ReaxFF para interfaces óxido de cério/água [105]. Estudo de dinâmica molecular reativa sobre pirólise catalítica e reforma a vapor de combustíveis de hidrocarbonetos [106]. Simulação de dinâmica molecular reativa ReaxFF da hidratação da zeólita Cu-SSZ-13 e da formação de dímeros de Cu [107]. Uma simulação de dinâmica molecular (DM) ReaxFF para a reação de hidrogenação com compostos modelo relacionados ao carvão [108]. Decomposição catalítica do tolueno sobre nanocúmulos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante a gaseificação por ciclo químico (CLG) [109]. Investigação da hidropirólise de hemicelulose catalisada por Ni via simulação ReaxFF-MD [110]. Evolução dinâmica da hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol sobre catalisadores de Cu [111]. Extensão do campo de força de combustão ReaxFF para combustão de gás de síntese e cinética de oxidação inicial [112]. Simulação de dinâmica molecular ReaxFF da gaseificação de celulose catalisada por níquel em água supercrítica [113]. Mecanismo de produção de hidrogênio por meio da gaseificação de lignina em água supercrítica catalisada por catalisador à base de níquel suportado em carbono [114]. Desenvolvimento de Campo de Força Reativa para Desidrogenação de Propano em Superfícies de Platina [115]. Simulações de dinâmica molecular ReaxFF da oxidação do tolueno em altas temperaturas [116]. Simulações de dinâmica molecular ReaxFF da decomposição térmica não oxidativa e não catalisada do metano em altas temperaturas [117]. Investigação da oxidação do etanol sobre nanopartículas de alumínio usando simulação de dinâmica molecular ReaxFF [118]. Efeito do Fe e seus óxidos no mecanismo de gaseificação a vapor da lignina usando simulações de dinâmica molecular ReaxFF [119] e ReaxFF: um campo de força reativo para hidrocarbonetos [26]. Neste artigo pioneiro sobre o ReaxFF é apresentado uma parametrização para átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. A parametrização foi desenvolvida com cálculos de primeiros princípios e comparado com resultados experimentais. Os valores de energia de formação das nanoestruturas formadas por átomos de carbono variam entre 2,8 e 2,9 kcal/mol quando se comparam simulações de dinâmica molecular reativa com dados experimentais [26].

**Design e análise de nanomateriais:** O ReaxFF é uma ferramenta poderosa para a pesquisa em nanociência e nanotecnologia, sendo aplicado em estudos como simulações da formação de nanomateriais. Apresentamos um catálogo com discussões críticas da aplicação do ReaxFF no estudo e análise materiais. Aplicação na previsão da síntese de nanomateriais 2D [120]. Modelagem da geração e crescimento de nanopartículas de óxido de ferro a partir de precursores representativos por meio de dinâmica molecular ReaxFF [121]. Previsão teórica das estruturas e propriedades de materiais energéticos verdes de 2,4,6-trinitro-1,3,5-triazina (TNTA) a partir de

modelagem molecular DFT e ReaxFF [122]. Previsão das estruturas e propriedades dos materiais energéticos verdes 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina-1,3,5-trióxido (MTO) e 2,4,6-trinitro-1,3,5-triazina-1,3,5-trióxido (MTO3N) a partir de modelagem molecular DFT e ReaxFF [123]. Desenvolvimento e validação de um campo de força reativo ReaxFF para modelagem de materiais de ânodo compósitos de silício-carbono em baterias de íon-lítio [124]. Simulações de dinâmica molecular ReaxFF em materiais catódicos de enxofre litado [125]. Simulações de dinâmica molecular ReaxFF da reatividade térmica de vários combustíveis em pirólise e combustão [126]. Campos de força reativos: conceitos de ReaxFF e aplicações em materiais de alta energia [127]. Estudo do campo de força reativo ReaxFF da polimerização de uma matriz polimérica em um sistema compósito de nanotubos de carbono [128]. Protocolo de simulação para previsão da interface sólido-eletrólito em ânodos de silício de baterias de íon-lítio [129]. Revisitando a sílica com ReaxFF: rumo a previsões aprimoradas da estrutura e propriedades do vidro por meio de dinâmica molecular reativa [130]. Otimização de parâmetros ReaxFF e simulação de dinâmica molecular reativa do cádmio metálico [131]. Simulações de dinâmica molecular da fusão de nanopartículas de Al usando um campo de força reativo reaxff [132]. Campo de força reativo de rede neural de alta pressão e temperatura para materiais energéticos [133]. Aprendizado de conjunto interpretável para previsão de propriedades de materiais com potenciais interatômicos clássicos [134]. Modelagem para engenharia estrutural e síntese de WSe<sub>2</sub> bidimensional usando um campo de força reativo Reaxff [135]. Conjunto de parâmetros ReaxFF para clusters de boro e cristais de boro icosaédricos: comparação com a teoria do funcional da densidade e potenciais de Machine-Learning [136]. Explorando a formação e evolução em escala atômica de anéis em fibras de carbono à base de PAN usando uma abordagem ReaxFF reparametrizada [137]. Campo de força ReaxFF de segunda geração para água: melhorias na descrição da densidade da água e da difusão do ânion OH<sup>-</sup> [138]. Atualização dos mecanismos de decomposição da amônia: um estudo combinado de ReaxFF, DFT e Chemkin [139]. Decomposição térmica de materiais energéticos por dinâmica molecular reativa ReaxFF [140]. Desenvolvimento do campo de força reativo ReaxFF CBN para o projeto aprimorado de materiais de armazenamento de hidrogênio CBN líquido [141]. Análises atomísticas do processo de deposição química de vapor para a preparação de materiais de carbetto de silício usando simulação ReaxFF-MD [142]. Desenvolvimento e validação de um campo de força reativo ReaxFF de uso geral para modelagem de materiais terrestres [143]. Análises em escala atômica do mecanismo de remoção de material em sílica fundida polida com óxido de cério, baseadas em ReaxFF-MD [144]. Desenvolvimento do campo de força reativo ReaxFF para descrever reações catalisadas por metais de transição, com aplicação aos

estágios iniciais da formação catalítica de nanotubos de carbono [145]. Simulações ReaxFF da formação de grafeno induzido por laser (LIG) para nanocompósitos poliméricos multifuncionais [146]. Estudo do campo de força reativo ReaxFF do dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) [147].

**Processos biológicos:** O ReaxFF é uma ferramenta computacional poderosa que tem sido utilizada para estudar processos biológicos que envolvem reações químicas e quebra/formação de ligações atômicas, superando as limitações dos campos de força clássicos que não permitem tais eventos reativos. Isso permite a simulação de sistemas biológicos complexos com um número significativo de átomos (até milhões), o que seria inviável com métodos puramente quânticos. Aplicações notáveis em biologia incluem: Análise em escala atômica das interações entre radicais hidroxila e DNA em solução usando o campo de força reativo ReaxFF [148]. Simulação de dinâmica molecular baseada em ReaxFF da destruição de moléculas de DNA em células cancerígenas por espécies reativas de oxigênio (ROS) plasmáticas [149]. Danos estruturais no dodecâmero do DNA-B induzidos pela protonação do N3 da citosina e pela oxidação/nitrificação da guanina: uma simulação de dinâmica molecular reativa ReaxFF [150]. Avaliação do campo de força Reax para o estudo da colisão de um próton energético com o DNA [151]. Estudo de dinâmica molecular reativa sobre os primeiros passos do dano ao DNA causado por radicais hidroxila livres [152]. Caracterização do sítio ativo da RNA polimerase II de levedura por cálculos DFT e ReaxFF [153]. Desenvolvimento e aplicações do campo de força reativo ReaxFF para sistemas biológicos [154]. Avaliação sistemática de campos de força reativos ReaxFF para aplicações bioquímicas [155]. Otimização guiada por ReaxFF de inibidores de entrada do HIV-1 baseados em VIRIP [156]. Simulação de dinâmica molecular baseada em ReaxFF das interações entre radicais OH no plasma e succinato desidrogenase em mitocôndrias de células cancerígenas [157]. Uma simulação de dinâmica molecular da indução de danos ao DNA por radiação ionizante [158]. Simulações de dinâmica molecular reativa para uma melhor compreensão da medicina do plasma [159]. Simulações computacionais das interações plasma-biomolécula e plasma-tecido para uma melhor compreensão da medicina plasmática [160]. Interação dos radicais O e OH com um sistema modelo simples de lipídios na barreira cutânea: uma investigação de dinâmica molecular reativa para medicina plasmática [161]. Análise em escala atômica das interações entre radicais hidroxila e DNA em solução usando o campo de força reativo ReaxFF [162]. Simulações de dinâmica molecular reativa de espécies de oxigênio em uma camada de água líquida de interesse para a medicina de plasma [163]. Um estudo de dinâmica molecular baseado em ReaxFF sobre os mecanismos de interação entre espécies reativas de oxigênio plasmático e a parede celular de *Candida albicans* [164].

Simulação de dinâmica molecular da destruição do glucano de *S. cerevisiae* por ROS plasmáticos baseada em ReaxFF [165]. Modelagem molecular multinível para medicina plasmática [166]. Inativação da biomolécula endotóxica lipídio A por espécies de plasma de oxigênio: um estudo de dinâmica molecular reativa [167]. Estudo numérico sobre as interações entre plasmas atmosféricos e óleos vegetais por meio de simulações de dinâmica molecular reativa [168]. Mecanismo molecular da clivagem da proteína spike do SARS-CoV-2 por espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (RONS) geradas no plasma [169]. Comparação entre potenciais de dinâmica molecular para simulação de nanomateriais à base de grafeno para aplicações biomédicas [170]. Simulações de dinâmica molecular reativa sobre os mecanismos de interação de plasmas atmosféricos frios e peptídeos [171]. Dinâmica molecular reativa: uma ferramenta eficaz para modelar a síntese sol-gel de biovidros [172]. Pesquisa de simulação de dinâmica molecular sobre a interação entre plasma e organismos vivos: uma revisão abrangente [173]. Abordagens computacionais em laboratório seco para simulação de materiais/estruturas bioinspiradas para medicina regenerativa [174]. Como os radicais OH gerados por plasma reagem com os componentes do biofilme? Insights de simulações em escala atômica [175]. Modelagem e simulação multiescala e multiparadigma de sistemas e processos em escala nanométrica para aplicações nanomédicas [176]. Atividades antivirais de compostos derivados de plantas medicinais contra o SARS-CoV-2 com base no acoplamento molecular de proteases [177]. Danos à proteína spike do SARS-CoV-2 causados pelo oxigênio atômico do plasma atmosférico frio: um estudo de dinâmica molecular [178]. Danos ao peptidoglicano na parede celular causados por espécies reativas de oxigênio: uma simulação de dinâmica molecular [179]. Modelagem computacional da interface bionano [180]. Hibridização in situ de nanotubos de carbono com celulose bacteriana para bioandaimes híbridos tridimensionais [181]. Modelagem de modificações induzidas por plasma em biopolímeros de alginato em escala atômica [182]. Nanomecânica de nanoestruturas helicoidais de sílica inspiradas biologicamente [183]. Efeito da oxidação do grupo de cabeça e da cauda lipídica na membrana celular revelado por meio de simulações e experimentos integrados [184]. Estudo computacional de superfícies de sílica cristalina funcionalizadas com ácidos e bases como modelo para interfaces de biomateriais [185]. Nanoengenharia em biomedicina: desenvolvimento atual e perspectivas futuras [186]. Avanços na biomedicina dependem geralmente dos avanços e desenvolvimentos da nanoengenharia. A referência [186] discute e direciona pesquisas futuras e limitações atuais na biomedicina, onde através do ReaxFF é possível investigar o desenvolvimento da nanoengenharia para medicamentos e terapias mais eficientes e promissoras.

O método de dinâmica molecular clássica com uso do potencial interatômico reativo ReaxFF é amplamente

utilizada em simulações computacionais para investigar e prever o comportamento nanomecânico de nanoestruturas, como nanotubos de carbono, grafeno entre outras nanoestruturas. Ela permite a compreensão das propriedades mecânicas (como elasticidade, resistência e deformação) em escalas de comprimento e tempo que são difíceis ou impossíveis de serem acessadas experimentalmente ou por métodos teóricos mais simplificados. Uma das principais razões para sua utilidade no estudo das propriedades mecânicas de nanoestruturas são a capacidade de modelar formação e quebra de ligações entre ligações químicas de átomos e moléculas. Diferentemente dos campos de força tradicionais, que exigem a predefinição das interações atômicas e não permitem reações, o ReaxFF permite estudar nanoestruturas sob grandes deformações ou danos mecânicos, onde as ligações podem ser esticadas até a ruptura ou novas ligações podem se formar.

Para estudar o comportamento nanomecânico através do método de dinâmica molecular clássica reativa (ReaxFF), realiza-se uma modelagem da deformação, através da escrita de “*scripts*” para simulações de dinâmica molecular com foco em propriedades mecânicas. Na escrita do “*script*” computacional, através de comandos em linguagem computacional, aplica-se forças ou tensões virtuais à nanoestrutura na simulação e observamos como ela se deforma, fratura ou sofre mudanças conformacionais em nível atômico. No **material suplementar** apresentamos um modelo padrão da escrita de um “*script*” para simulações do comportamento nanomecânico de nanoestruturas. A utilização de “*scripts*” é fundamental no estudo do comportamento nanomecânico de nanoestruturas, através de simulações computacionais com a dinâmica molecular clássica reativa. Essas ferramentas permitem modelar o comportamento dos materiais e nanoestruturas em escala atômica, o que é inviável ou extremamente difícil experimentalmente.

Os principais artigos e publicações sobre o estudo das propriedades mecânicas de nanoestruturas utilizando o campo de força reativo ReaxFF são, em grande parte, estudos acadêmicos (teses e dissertações) e artigos científicos em periódicos especializados, que aplicam simulação molecular para investigar o comportamento nanomecânico de nanoestruturas na escala nanométrica. Embora muitas publicações revisadas em português sejam de repositórios institucionais (monografias, dissertações e teses), elas frequentemente se baseiam em artigos internacionais de referência. Apresentamos a seguir um catálogo de artigo sobre o estudo do comportamento nanomecânico de nanoestruturas desenvolvido com o ReaxFF. Os artigos geralmente focam nos seguintes aspectos: Cálculo do módulo de Young, tensão e deformação de ruptura em testes de tração uniaxial. Avaliação de padrões de fratura e comportamento sob diferentes condições de estresse. Estudo de nanoestruturas de carbono e diversos alótropos (nanotubos, grafeno, fullerenos) e materiais híbridos. Comparação dos resultados

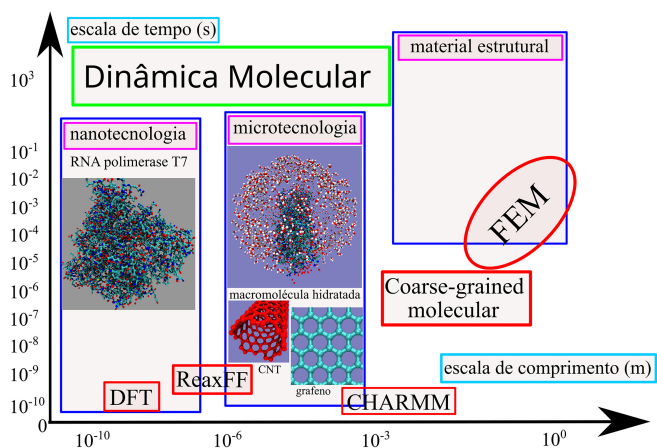
das simulações computacionais desenvolvidas com o ReaxFF com outros métodos de simulação molecular ou cálculos de primeiros princípios (DFT). Para acesso direto a artigos específicos em periódicos internacionais (onde a maioria das pesquisas de ponta com ReaxFF é publicada), o leitor pode busca em bases de dados como “Scopus”, “Web of Science” ou “Google Scholar”.

Propriedades mecânicas e estruturais de folhas de nitreto de carbono tipo grafeno [187]. “Superplasticidade” torsional de nanotubos de grafeno [188]. Propriedades elásticas de nanotubos à base de grafeno [189]. Estudo computacional das propriedades elásticas, da estabilidade nanoestrutural e dinâmicas da membrana de penta-grafeno [190]. Transformações nanoestruturais de nanoespirais de carbono e nitreto de boro em colisões de alto impacto nanomecânico [191]. Propriedades mecânicas de nanotubos de pentagrafeno de parede única: um estudo de DFT e dinâmica molecular clássica reativa [192]. Efeitos da temperatura na dinâmica de fratura e nas propriedades elásticas de membranas de popgrafeno [193]. Estudo de primeiros princípios e dinâmica molecular reativa das propriedades elásticas de nanotubos à base de pentahexoctita [194]. Modelagem computacional atomística dos efeitos da temperatura na tenacidade à fratura e na degradação da monocamada de penta-grafeno [195]. Investigação do comportamento nanomecânico de nanotubos à base de popgrafeno: um estudo realizado com o método de dinâmica molecular clássica reativa [196]. Propriedades mecânicas de membranas de tetragrafeno: um estudo desenvolvido pelo método de dinâmica molecular clássica reativa [197]. Estudo das propriedades elásticas de nanotubos de phagrafeno de parede única [198]. Estudo do comportamento nanoestrutural em nanotubos convencionais de carbono e membranas de grafeno desenvolvidos por simulações de dinâmica molecular clássica reativa totalmente atomísticas [199]. Um estudo computacional sobre as propriedades mecânicas da monocamada de pentahexoctita: Combinando simulações DFT e de dinâmica molecular clássica reativa [200]. Alta pressão em nanotubos de nitreto de boro para a elaboração de nanorribbons Kirigami [201]. Elasticidade de nanotubos baseados em *Irida*-grafeno e *Sun*-grafeno: um estudo por meio de simulações de dinâmica molecular clássica reativa totalmente atomísticas [202]. Nanosstruturas em forma de vagem de nanotubos de nitreto de boro submetidas a impactos em velocidade ultrassônica: uma investigação desenvolvida por dinâmica molecular clássica reativa totalmente atomística [203]. Coalescência anormal de fissuras e ductilidade no grafeno [204].

Logo, estudar as propriedades mecânicas de nanoestruturas é fundamental porque elas apresentam comportamentos únicos e aprimorados em comparação com seus equivalentes em macroescala, o que possibilita o desenvolvimento de novas tecnologias e materiais inovadores em diversas áreas, como engenharia, medicina e eletrônicos.

## 7. Dinâmica Molecular Reativa – ReaxFF e a Nanociência

Como mencionado na Introdução, o estudo da estrutura e propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e moléculas em nanoescala (nanociência), requerem um auxílio teórico por poderosas técnicas computacionais avançadas, como o método de dinâmica molecular clássica com uso de campos de força interatômico reativos como o ReaxFF. Assim, entender o comportamento de átomos e moléculas na matéria condensada é de fundamental importância no desenvolvimento sustentado de novos materiais com qualidades superiores aos existentes. A Figura 4 mostra uma representação diagramática do custo computacional da modelagem totalmente atomística na escala de átomos e moléculas, juntamente com seus métodos computacionais amplamente utilizados na modelagem computacional em nanociência/nanotecnologia e ciência dos materiais. Atualmente, o método computacional que requer alto custo é o método computacional baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [205]. Logo, o método de dinâmica molecular clássica com uso de campos de força reativos ReaxFF foram desenvolvidos como uma ponte entre os métodos quânticos e clássicos. Assim, o campo de força reativo ReaxFF é uma ferramenta computacional



**Figura 4:** A ilustração apresenta a integração de métodos computacionais essenciais para o design de novos materiais. Na base da precisão eletrônica, o DFT (Primos Principios) descreve quebras de ligações em escalas de angstroms e picossegundos. Métodos reativos como o ReaxFF (Semi-empírico) expandem essa capacidade para milhares de átomos em nanossegundos, permitindo o estudo de reatividade química complexa. O CHARMM (Dinâmica Molecular) foca na conformação estrutural de biopolímeros e membranas em escala nanométrica, enquanto o Coarse-Grained (Grãos Grossos) simplifica grupos atômicos para alcançar a escala mesoscópica de milissegundos. No topo, o FEM (Elementos Finitos) trata o material como um contínuo, aplicando propriedades moleculares para prever o comportamento mecânico e térmico de dispositivos em escala macroscópica.

poderosa e atualmente amplamente utilizada na comunidade científica mundial na área de nanociência.

É importante ressaltar que, na investigação e análise das propriedades físicas de novas nanoestruturas e novos materiais, é imprescindível estabelecer e utilizar métodos confiáveis para análise e comparação com os dados experimentais. A modelagem computacional totalmente atômica atingiu um estado-da-arte que permite modelar as propriedades físicas de nanoestruturas e novos materiais a partir da interação entre os átomos do sistema, onde o conjunto de parâmetros descritos nos campos de força reativos ReaxFF é obtido diretamente dos resultados fornecidos por técnicas experimentais ou cálculos de primeiros princípios [26]. Atualmente, a combinação de estudos experimentais com conceitos de modelagem computacional tem mostrado resultados promissores e eficientes na descoberta de novas nanoestruturas e novos materiais com propriedades especiais e maior eficiência em diversas aplicações de interesse científico e tecnológico [206, 207].

## 8. Conclusão

A abordagem teórica e metodológica discutida ao longo deste manuscrito tem potencial para contribuir e auxiliar em pesquisas desenvolvidas na grande área científica, a nanociência. A abordagem do método de dinâmica molecular clássica com uso do campo de força interatômico reativo ReaxFF, permite a pesquisa e o desenvolvimento significativos de novos materiais e nanoestruturas, auxiliando o experimentalista na descrição e interpretação dos fenômenos físicos observados.

No entanto, o custo computacional ainda representa um desafio significativo para a aplicação dos métodos de simulação computacional a sistemas contendo um grande número de átomos e moléculas. Com o avanço dos métodos computacionais, como a aprendizagem de máquina e inteligência artificial, prevê-se a ampliação da capacidade de simulação de sistemas atômicos e moleculares de tamanhos muito maiores que os atuais, e em escalas temporais igualmente maiores. Isso permitirá a realização de novas investigações científicas das propriedades físicas, químicas e biológicas de sistemas mais complexos, como grandes biomoléculas e materiais poliméricos, possibilitando uma compreensão mais abrangente e detalhada de seus comportamentos dinâmicos e termodinâmicos. Nesse contexto, o desenvolvimento do Reactive INTERFACE Force Field (IFF-R) surge como uma alternativa promissora, pois supera limitações de custo computacional ao ser cerca de 30 vezes mais rápido que métodos reativos anteriores, mantendo a precisão em diversas escalas [208]. Em um futuro próximo, os avanços das técnicas de simulação computacional de átomos e moléculas devem ser direcionadas ao aprimoramento de algoritmos capazes de acelerar os cálculos obtidos por dinâmica molecular clássica reativa – ReaxFF com a redução da demanda de memória computacional na

investigação das propriedades físicas de nanoestruturas e novos materiais em nanociência. Portanto, o método de dinâmica molecular clássica reativa – ReaxFF continua sendo uma ferramenta poderosa para o estudo da estrutura e dinâmica de sistemas físicos com alto grau de complexidade, auxiliando técnicas experimentais.

Assim, com os avanços significativos nos suportes computacionais de alto desempenho, espera-se que essa abordagem contribua significativamente para o progresso científico e tecnológico na área de nanociência, abrindo novas oportunidades para a compreensão e o desenvolvimento de novas nanoestruturas e novos materiais em nanociência para ampliar sua aplicabilidade no desenvolvimento sustentado de novos materiais com alto potencial tecnológico e menor consumo de energia possível.

## Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio financeiro das agências brasileiras CAPES, CNPq, FAPESP e FAPESP. O autor expressa sua gratidão ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Processo nº 305053/2023-0) pelo suporte institucional e financeiro. Um agradecimento especial é dedicado ao Prof. Dr. Douglas Soares Galvão (IFGW-UNICAMP), ex-orientador de doutorado, cujo rigor científico e incentivo intelectual foram fundamentais na concepção e maturação das ideias aqui apresentadas. Estendo esse agradecimento ao grupo GSONM e ao Departamento de Física Aplicada (DFA-IFGW) pela profícua integração acadêmica. Registro minha gratidão aos pesquisadores colaboradores, cujos diálogos e parcerias foram essenciais para o desenvolvimento do meu senso crítico: Professores Dr. Alexandre Fontes Fonseca (IFGW-UNICAMP), Dr. Vitor Rafael Coluci (FT-UNICAMP), Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos (UNESP) e Dr. Luiz Antonio Ribeiro Junior (UnB). Agradeço, ainda, ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Física do IFGW-UNICAMP pela excelência no ensino, em especial aos professores Dr. Marcus Aloizio Martinez de Aguiar e Dr. Luiz Eduardo Moreira Carvalho de Oliveira. Por fim, manifesto meu reconhecimento à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelo ambiente científico de alto nível, determinante para minha formação acadêmica, ética e moral.

## Material Suplementar

O seguinte material suplementar está disponível online: Material Suplementar para “Dinâmica Molecular Clássica Reativa – ReaxFF: Teoria e aplicações em nanociência”.

## Disponibilidade de Dados

Todo o conjunto de dados que dá suporte aos resultados deste estudo foi publicado no próprio artigo.

## Referências

- [1] R. Feynman, *Journal of Science Education* **16**, 849 (2011).
- [2] H. Seiler, *Journal of Applied Physics* **54**, R1 (1983).
- [3] S. Mohan, *Journal of Construction Engineering and Management* **116**, 87 (1990).
- [4] D. Baird e A. Shew, *Discovering the Nanoscale* **2**, 145 (2004).
- [5] B. Ni, Y. Shi e X. Wang, *Advanced Materials* **30**, 1802031 (2018).
- [6] G.M. Whitesides, *Small* **1**, 172 (2005).
- [7] P. Boisseau, P. Houdy e M. Lahmani, *Nanoscience* (Springer, Paris, 2007).
- [8] N. Taniguchi, em: *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, 1974* (Japan Society of Precision Engineering, Tokyo, 1974).
- [9] C. Binns, *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology* (John Wiley & Sons, Chichester, 2021).
- [10] E. Roduner, *Chemical Society Reviews* **35**, 583 (2006).
- [11] S. Choi, H. Lee, R. Ghaffari, T. Hyeon, D.H. Kim, *Advanced Materials* **28**, 4203 (2016).
- [12] D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [13] M.P. Allen e D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 2017).
- [14] R.D. Peng, *Science* **334**, 1226 (2011).
- [15] Y.P. Chin, N.W. See, I.D. Jenkins e E.H. Krenske, *Organic & Biomolecular Chemistry* **20**, 2028 (2022).
- [16] A.B. Shiflet e G.W. Shiflet, *Introduction to Computational Science: Modeling and Simulation for the Sciences* (Princeton University Press, Princeton, 2014).
- [17] M. Rappaz, M. Bellet e M. Deville, *Numerical Modeling in Materials Science and Engineering* (Springer, Berlin, 2003).
- [18] S. Torquato, *International Journal of Solids and Structures* **37**, 411 (2000).
- [19] M. Kosmulski, *Chemical Properties of Material Surfaces* (CRC Press, Boca Raton, 2001).
- [20] W. Wei, A. Sethuraman, C. Jin, N.A. Monteiro-Riviere e R.J. Narayan, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **7**, 1284 (2007).
- [21] S.L. Kakani, *Material Science* (New Age International, New Delhi, 2004).
- [22] B.J. Alder e T.E. Wainwright, *The Journal of Chemical Physics* **31**, 459 (1959).
- [23] D. Frenkel e B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, San Diego, 2002).
- [24] D. Marx e J. Hutter, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* **1**, 141 (2000).
- [25] D. Marx e J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
- [26] A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant e W.A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry A* **105**, 9396 (2001).
- [27] K. Chenoweth, A.C.T. van Duin e W.A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry A* **112**, 1040 (2008).
- [28] H. Goldstein, *Classical Mechanics* (Addison-Wesley, Reading, 1952).
- [29] I. Newton, *Principia* (Powerline Publishing Group, Delray Beach, 1930).
- [30] J.E. Marsden, *Contemporary Mathematics* **71**, 221 (1988).
- [31] M. Bunge, *American Journal of Physics* **25**, 211 (1957).
- [32] O.P. Agrawal, *Journal of Mathematical Analysis and Applications* **272**, 368 (2002).
- [33] J.B. Marion, *Classical Dynamics of Particles and Systems* (Academic Press, New York, 2013).
- [34] P.J. Davis e P. Rabinowitz, *Methods of Numerical Integration* (Courier Corporation, Mineola, 2007).
- [35] D.W. Berry, A.M. Childs, R. Cleve, R. Kothari e R.D. Somma, *Physical Review Letters* **114**, 090502 (2015).
- [36] N.S. Martys e R.D. Mountain, *Physical Review E* **59**, 3733 (1999).
- [37] N.D. Coutinho, L.T.F.M. Camargo e A.J. Camargo, *Revista Processos Químicos* **17**, 39 (2023).
- [38] M. Pourahmadi, *The American Mathematical Monthly* **91**, 303 (1984).
- [39] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics* **117**, 1 (1995).
- [40] H.M. Aktulga, J.C. Fogarty, S.A. Pandit e A.Y. Grama, *Parallel Computing* **38**, 245 (2012).
- [41] H.M. Aktulga, C. Knight, P. Coffman, K.A. O'Hearn, T.R. Shan e W. Jiang, *The International Journal of High Performance Computing Applications* **33**, 304 (2019).
- [42] S.G. Moore, *LAMMPS Tutorial* (Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2018).
- [43] B. Barker em: *Workshop: high performance computing on stampede* (Houston, 2015).
- [44] B. Stroustrup em: *Proceedings of the 1986 SIGPLAN Workshop on Object-Oriented Programming 7* (New York, 1986).
- [45] S.R.A. Salinas, *Introdução à Física Estatística* (Edusp, São Paulo, 1999).
- [46] D.J. Evans e B.L. Holian, *Journal of Chemical Physics* **83**, 4069 (1985).
- [47] W.R. Blevin e W.J. Brown, *Metrologia* **7**, 15 (1971).
- [48] P.K. Patra e B. Bhattacharya, *Physical Review E* **90**, 043304 (2014).
- [49] M. Zheng, X. Li e L. Guo, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **41**, 1 (2013).
- [50] A. Ostadhossein, S.Y. Kim, E.D. Cubuk, Y. Qi e A.C.T. van Duin, *The Journal of Physical Chemistry A* **120**, 2114 (2016).
- [51] N.L. Allinger, Y.H. Yuh e J.H. Lii, *Journal of the American Chemical Society* **111**, 8551 (1989).
- [52] N.L. Allinger, K. Chen e J.H. Lii, *Journal of Computational Chemistry* **17**, 642 (1996).
- [53] B.R. Brooks, C.L. Brooks III, A.D. MacKerell Jr., L. Nilsson, R.J. Petrella, B. Roux, Y. Won,

- G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch et al., *Journal of Computational Chemistry* **30**, 1545 (2009).
- [54] B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan e M. Karplus, *Journal of Computational Chemistry* **4**, 187 (1983).
- [55] B. Brooks e M. Karplus, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **80**, 6571 (1983).
- [56] E.K.U. Gross e R.M. Dreizler, *Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 2013).
- [57] T.P. Senftle, S. Hong, M. Islam, S.B. Kylasa, Y. Zheng, Y.K. Shin, C. Junkermeier, R. Engel-Herbert, M.J. Janik, H.M. Aktulga et al., *npj Computational Materials* **2**, 15011 (2016).
- [58] B.P. Carneiro, *Aplicações de um Potencial Reativo no Estudo da Interação entre Moléculas e Superfícies Bidimensionais*. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro (2013).
- [59] W.J. Mortier, S.K. Ghosh e S. Shankar, *Journal of the American Chemical Society* **108**, 4315 (1986).
- [60] G.O.A. Janssens, B.G. Baekelandt, H.T.W.J. Mortier e R.A. Schoonheydt, *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 3251 (1995).
- [61] A.K. Rappé e W.A. Goddard III, *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 3358 (1991).
- [62] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern e V. Ras-solov, *The Journal of Chemical Physics* **106**, 1063 (1997).
- [63] I. Newton, *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica* (G. Brookman, Londres, 1833).
- [64] I. Newton, *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica* (Dover Publications, New York, 1979).
- [65] Y.K. Shin, C.M. Ashraf e A.C.T. van Duin em: *Computational Materials, Chemistry, and Biochemistry: From Bold Initiatives to the Last Mile: In Honor of William A. Goddard's Contributions to Science and Engineering* (Springer International Publishing, Cham, 2021).
- [66] J.E. Mueller, A.C.T. van Duin e W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. C* **114**, 4939 (2010).
- [67] D.A. Case, H.M. Aktulga, K. Belfon, D.S. Cerutti, G.A. Cisneros, V.W.D. Cruzeiro, N. Forouzes, T.J. Giese, A.W. Götz, H. Gohlke et al., *Journal of chemical information and modeling* **63**, 6183 (2023).
- [68] W.L. Jorgensen e J. Tirado-Rives, *Journal of the American Chemical Society* **110**, 1657 (1988).
- [69] W.F. van Gunsteren, S.R. Billeter, A.A. Eising, P.H. Hünenberger, P. Kruger, A.E. Mark, W.R.P. Scott, I.G. Tironi, F. Tran e S. Billeter et al., *Vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich* **86**, 1 (1996).
- [70] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III e W.M. Skiff, *Journal of the American Chemical Society* **114**, 10024 (1992).
- [71] J.E. Lennard-Jones, *Proceedings of the Physical Society* **43**, 461 (1931).
- [72] P. Hohenberg e W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [73] W. Kohn e L.J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [74] C. Van Caillie e R.D. Amos, *Chemical Physics Letters* **308**, 249 (1999).
- [75] J.D. Alzate-Cardona, D. Sabogal-Suárez, R.F.L. Evans e E. Restrepo-Parra, *Journal of Physics: Condensed Matter* **31**, 095802 (2019).
- [76] E. Moerman, D. Furman e D.J. Wales, *Journal of Chemical Information and Modeling* **61**, 1204 (2021).
- [77] A. Riefer, M. Hackert-Oschätzchen, P. Plänitz e G. Meichsner, *Procedia CIRP* **117**, 231 (2023).
- [78] P. De Angelis, R. Cappabianca, M. Fasano, P. Asinari e E. Chiavazzo, *Scientific Reports* **14**, 978 (2024).
- [79] A. Yamanaka, R. Jono, S. Tejima e J.I. Fujita, *Scientific Reports* **14**, 5625 (2024).
- [80] C. Zou e A. van Duin, *JOM* **64**, 1426 (2012).
- [81] W.A. Goddard III, A. van Duin, K. Chenoweth, M.J. Cheng, S. Pudar, J. Oxgaard, B. Merinov, Y. Hee Jang e P. Persson, *Topics in Catalysis* **38**, 93 (2006).
- [82] V. Gomzi, I.M. Šapić e A. Vidak, *The Journal of Physical Chemistry A* **125**, 10649 (2021).
- [83] Q. Mao, A.C.T. van Duin e K.H. Luo, *Proceedings of the Combustion Institute* **36**, 4339 (2017).
- [84] L. Gai, S. Raman e A.C.T. van Duin, *The Journal of Physical Chemistry A* **120**, 8044 (2016).
- [85] F. Castro-Marciano e A.C.T. van Duin, *Combustion and Flame* **160**, 766 (2013).
- [86] K. Chenoweth, A.C.T. van Duin, P. Persson, M.J. Cheng, J. Oxgaard, e W.A. Goddard III, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 14645 (2008).
- [87] Z. Li, Q. Yang, L. Tao, X. Ma, J. Zhou, T. Ye, J. Wu, R. Wu e H. Ben, *Fuel* **341**, 127664 (2023).
- [88] Y.K. Shin, H. Kwak, A.V. Vasenkov, D. Sengupta e A.C.T. van Duin, *ACS Catalysis* **5**, 7226 (2015).
- [89] M. Wei, S. Wu, Q. Mao, Y. Wang, G. Guo e D. Zhang, *Fuel* **275**, 117989 (2020).
- [90] S. Guo, K. Lu, K. Zheng, X. Yu, P. Ren, Y. Yang, Y. Li, H. Chen e X.D. Wen, *Journal of Catalysis* **438**, 115719 (2024).
- [91] L. Yao, F. Zhang, Z. Song, X. Zhao, W. Wang, Y. Mao e J. Sun, *Fuel* **340**, 127550 (2023).
- [92] X. Li, M. Zheng, C. Ren e L. Guo, *Energy & Fuels* **35**, 11707 (2021).
- [93] J. Yu, Q. Dang, T. Wu, Y. Wu, T. Lei e F. Qi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **175**, 106212 (2023).
- [94] Y. Han, T. Ma, F. Chen, W. Li e J. Zhan, *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 30486 (2019).
- [95] H.S. Sim, E. Choi, S.L. Hong e C.M. Yoon, *Combustion and Flame* **282**, 114474 (2025).
- [96] Y. Lin, R. Ye, Z. Lu, Y. Ge, H. Xiao, S. Tao e Q. He, *Journal of the Energy Institute* **122**, 102225 (2025).
- [97] L. Yao, X. Liu, Z. Song, Z. Wang, Y. Pang, S. Li e C. Huang, *Chemical Engineering Journal* **520**, 166127 (2025).
- [98] S. Monti, P. Srifa, I. Kumaniaev e J. S. M. Samec, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 5233 (2018).
- [99] T.P. Senftle, R.J. Meyer, M.J. Janik e A.C.T. van Duin, *The Journal of Chemical Physics* **139**, 044109 (2013).
- [100] J.E. Mueller, A.C.T. van Duin e W.A. Goddard III, *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 5675 (2010).
- [101] C. Bai, L. Liu e H. Sun, *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 7029 (2012).

- [102] J.E. Mueller, A.C.T. van Duin e W.A. Goddard III, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **13**, 115723 (2025).
- [103] B. Wang, L. Wei, Y. Li, T. Yang, Y. Li e Q. Gan, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **192**, 107305 (2025).
- [104] M. Nyepetsi, O.A. Oyetunji e F. Mbaiwa, *Molecular Simulation* **50**, 176 (2024).
- [105] L. Brugnoli, M.C. Menziani, S. Urata e A. Pedone, *The Journal of Physical Chemistry A* **125**, 5693 (2021).
- [106] B. Xu, Y. Wang e G. Liu, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **169**, 105875 (2023).
- [107] G.M. Psogiannakis, J.F. McCleerey, E. Jaramillo e A.C.T. van Duin, *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 6678 (2015).
- [108] B. Chen, Z.J. Diao, Y.L. Zhao e X.X. Ma, *Fuel* **154**, 114 (2015).
- [109] S. Zhang, H. Gu e S. Zhao, *Catalysis Letters* **154**, 6400 (2024).
- [110] H. Xian, L. Yin, X. Zhang, M. Feng e K. Wang, *Reaction Chemistry & Engineering* **10**, 2813 (2025).
- [111] M. Dong, Z. Huang, J. Xiong, H. Liu, Y. Liang e J. Lu, *International Journal of Hydrogen Energy* **136**, 102 (2025).
- [112] C. Ashraf e A.C.T. van Duin, *The Journal of Physical Chemistry A* **121**, 1051 (2017).
- [113] M. Yu, C. Chen, Z. Xing e X. Jiang, *International Journal of Hydrogen Energy* **48**, 123 (2023).
- [114] Y. Guo, C. Wang, J. Chen e L. Yi, *Energy* **319**, 135036 (2025).
- [115] A. Salom-Català, E. Strugovshchikov, K. Kaźmierczak, D. Curulla-Ferré, J. M. Ricart e J.J. Carbó, *The Journal of Physical Chemistry C* **128**, 2844 (2024).
- [116] X.M. Cheng, Q.D. Wang, J.Q. Li, J.B. Wang e X.Y. Li, *The Journal of Physical Chemistry A* **116**, 9811 (2012).
- [117] N. Lümmer, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 7883 (2010).
- [118] Y.R. Zhang, A.C.T. van Duin e K.H. Luo, *Fuel* **234**, 94 (2018).
- [119] W. Zhan, D. Peng, K. Li, Z. Liang, Y. Bu, Z. Sun, C. Jiang e J. Zhang, *Journal of the Energy Institute* **114**, 101601 (2024).
- [120] R. Kumar, em: *Materials and Applications*, editado por A. Verma, S.M. Rangappa, S. Ogata e S. Siengchin (Springer Nature, Singapore, 2022).
- [121] G. Barcaro e S. Monti, *Nanoscale* **12**, 3103 (2020).
- [122] M.M. Zhou e D. Xiang, *Materials* **15**, 3873 (2022).
- [123] S. Naserifar, S. Zybin, C.C. Ye e W.A. Goddard III, *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 1264 (2016).
- [124] S.B. Olou'ou Guifo, J.E. Mueller, D. van Duin, M.K. Talkhonchek, A.C.T. van Duin, D. Henriques e T. Markus, *The Journal of Physical Chemistry C* **127**, 2818 (2023).
- [125] M.M. Islam, A. Ostadhossein, O. Borodin, A.T. Yeates, W.W. Tipton, R.G. Hennig, N. Kumar e A.C.T. van Duin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 3383 (2015).
- [126] R.F.B. Goncalves, B.K.V. Iha, J.A.F.F. Rocco e A.E. Kuznetsov, *Fuel* **310**, 122157 (2022).
- [127] A. van Duin, O. Verners e Y.K. Shin, *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion* **12**, 95 (2013).
- [128] B. Damirchi, M. Radue, K. Kanhaiya, H. Heinz, G.M. Odegard e A.C.T. van Duin, *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 20488 (2020).
- [129] K.S. Yun, S.J. Pai, B.C. Yeo, K.R. Lee, S.J. Kim e S.S. Han, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **8**, 2812 (2017).
- [130] Y. Yu, B. Wang, M. Wang, G. Sant e M. Bauchy, *Journal of Non-Crystalline Solids* **443**, 148 (2016).
- [131] Y. Zhang, L.C. Zhou, F.C. Hou, H.L. Su, J. Ye, B.C. Chen, J. Sun e L. Song, *Chemical Physics Letters* **862**, 141864 (2025).
- [132] J. Liu, M. Wang e P. Liu, *Materials Research Express* **5**, 065011 (2018).
- [133] B.W. Hamilton, P. Yoo, M.N. Sakano, M.M. Islam e A. Strachan, *The Journal of Chemical Physics* **158**, 144117 (2023).
- [134] X. Jiang, H. Sun, K. Choudhary, H. Zhuang e Q. Nian, *npj Computational Materials* **11**, 319 (2025).
- [135] N. Nayir, Y. Wang, S. Shabnam, D.R. Hickey, L. Miao, X. Zhang, S. Bachu, N. Alem, J. Redwing, V. H. Crespi e A.C.T. van Duin, *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 28285 (2020).
- [136] A. Ahmadisharaf, A.C.T. van Duin, B. Liu, D. Evans, S. Sabouri e J. Comer, *The Journal of Physical Chemistry C* **129**, 22319 (2025).
- [137] K. Lu, Y. Ma, C. Lu, Y. Yang, Y.W. Li e X.D. We, *The Journal of Physical Chemistry C* **129**, 13670 (2025).
- [138] W. Zhang e A.C.T. van Duin, *The Journal of Physical Chemistry B* **121**, 6021 (2017).
- [139] H. Zhang, Y. Hu, W. Liu, C. Zhao e W. Fan, *International Journal of Hydrogen Energy* **90**, 557 (2024).
- [140] L. Zhang, S.V. Zybin, A.C.T. van Duin, S. Dasgupta e W.A. Goddard III, *AIP Conference Proceedings* **845**, 589 (2006).
- [141] S.J. Pai, B.C. Yeo e S.S. Han, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 1818 (2016).
- [142] Z. Yan, Y. Tian, R. Liu, B. Liu, Y.L. Shao e M. Liu, *Computational Materials Science* **241**, 113032 (2024).
- [143] Y. Zhang, X. Liu, A.C.T. van Duin, X. Lu e E.J. Meijer, *The Journal of Chemical Physics* **160**, 094103 (2024).
- [144] F. Li, Y. Bai, H. Hu, L. Li, F. Zhang, X. Luo e X. Zhang, *Journal of Manufacturing Processes* **132**, 339 (2024).
- [145] K.D. Nielson, A.C.T. van Duin, J. Oxgaard, W.Q. Deng e W.A. Goddard III, *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 493 (2005).
- [146] A. Vashisth, M. Kowalik, J.C. Geringer, C. Ashraf, A.C.T. van Duin e M.J. Green, *ACS Applied Nano Materials* **3**, 1881 (2020).
- [147] A. Ostadhossein, A. Rahnamoun, Y. Wang, P. Zhao, S. Zhang, V. H. Crespi e A.C.T. van Duin, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **8**, 631 (2017).
- [148] L. Castelli, E. Scifoni e V. Tozzini, *Physica Medica: European Journal of Medical Physics* **142**, 105322 (2026).

- [149] S. Yang, T. Zhao, L. Zou, X. Wang e Y. Zhang, *Physics of Plasmas* **26**, 083504 (2019).
- [150] M.E. Izadi e H. Sabzyan, *The Journal of Physical Chemistry B* **129**, 8318 (2025).
- [151] J.C. de Faria, R. Paupitz, A.C.T. van Duin e M.A. Bernal, *Journal of Chemical Theory and Computation* **18**, 6463 (2022).
- [152] R.M. Abolfath, A.C.T. van Duin e T. Brabec, *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 11045 (2011).
- [153] R. Zhu, F. Janetzko, Y. Zhang, A.C.T. van Duin, W.A. Goddard III e D.R. Salahub, *Theoretical Chemistry Accounts* **120**, 479 (2008).
- [154] Y.K. Shin, C.M. Ashraf e A.C.T. van Duin, em: *Computational Materials, Chemistry, and Biochemistry* (Springer, Cham, 2021).
- [155] E. Moerman, D. Furman e D.J. Wales, *Journal of Chemical Theory and Computation* **17**, 497 (2020).
- [156] F. Zech, C. Jung, A.A.R. Alfonso, J. Köhler, L. Ständer, G. Weidinger, T. Jacob e F. Kirchoff, *The Journal of Physical Chemistry B* **129**, 3788 (2025).
- [157] H. Wang, T. Zhao, X. Wang, D. Wang e Y. Zhang, *Plasma Processes and Polymers* **19**, 2200083 (2022).
- [158] R.M. Abolfath, D.J. Carlson, Z.J. Chen e R. Nath, *Physics in Medicine & Biology* **58**, 7143 (2013).
- [159] A. Bogaerts, M. Yusupov, J. Van der Paal, C.C.W. Verlaet e E.C. Neyts, *Plasma Processes and Polymers* **11**, 1156 (2014).
- [160] E.C. Neyts, M. Yusupov, C.C. Verlaet e A. Bogaerts, *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 293001 (2014).
- [161] J. Van der Paal, S. Aernouts, A.C.T. van Duin, E.C. Neyts e A. Bogaerts, *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, 395201 (2013).
- [162] C.C.W. Verlaet, E.C. Neyts, T. Jacob, D. Fantauzzi, M. Golkaram, Y.K. Shin, A.C.T. van Duin e A. Bogaerts, *New Journal of Physics* **17**, 103005 (2015).
- [163] M. Yusupov, E.C. Neyts, P. Simon, G. Berdiyrov, R. Snoeckx, A.C.T. van Duin e A. Bogaerts, *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 025205 (2013).
- [164] T. Zhao, L. Shi, Y.T. Zhang, L. Zou e L. Zhang, *Physics of Plasmas* **24**, 103518 (2017).
- [165] J. Cui, T. Zhao, L. Zou, X. Wang e Y. Zhang, *Journal of Physics D: Applied Physics* **51**, 355401 (2018).
- [166] A. Bogaerts, N. Khosravian, J. Van der Paal, C.C.W. Verlaet, M. Yusupov, B. Kamaraj e E.C. Neyts, *Journal of Physics D: Applied Physics* **49**, 054002 (2015).
- [167] M. Yusupov, E. Neyts, C. Verlaet, U. Khalilov, A. Duin e A. Bogaerts, *Plasma Processes and Polymers* **12**, 162 (2015).
- [168] S.Q. Tian, X.L. Wang e Y.T. Zhang, *Plasma Processes and Polymers* **18**, 2100124 (2021).
- [169] S. Tan, H. Zhu, D. Liu, S. Zhang e H. Chen, *Frontiers in Physics* **12**, 1357639 (2024).
- [170] L.I.A. Marhaendra, Y. Rosandi, A.M. Gazzali, D. Novitasari e M. Muchtaridi, *Drug Development and Industrial Pharmacy* **51**, 193 (2025).
- [171] J.S. Guo, S.Q. Tian e Y.T. Zhang, *Physics of Plasmas* **30**, 043512 (2023).
- [172] A.S. Côté, A.N. Cormack e A. Tilocca, *Journal of Materials Science* **52**, 9006 (2017).
- [173] Y. Li, S. Tan, D. Liu e Y. Zhang, *Plasma Processes and Polymers* **21**, 2300119 (2024).
- [174] N. Bakhtiary, B. Ghalandari, F. Ghorbani e C. Liu, em: *Principles of Bioinspired and Biomimetic Regenerative Medicine*, editado por F. Ghorbani, B. Ghalandari e C. Liu (Springer Nature, Cham, 2025).
- [175] N. Khosravian, A. Bogaerts, S. Huygh, M. Yusupov e E.C. Neyts, *Biointerphases* **10**, 029501 (2015).
- [176] A. Jaramillo-Botero, R. Abrol, A. van Duin, W.A. Goddard III, em: *Nanomedicine*, editado por M. Zhag e N.Xi (Jenny Stanford Publishing, Singapura, 2019).
- [177] M. Chebaibi, I. Mssillou, A. Allali, M. Bourhia, D. Boustia, R.F.B. Gonçalves, H. Hoummami, M.A.M. Aboul-Soud, M. Augustyniak, J.P. Giesy et al., *Journal of Biology and Biomedical Research* **1**, 10 (2024).
- [178] Z. Yang, A. Xiao, D. Liu, Q. Shi e Y. Li, *Plasma Processes and Polymers* **20**, 2200242 (2023).
- [179] W. Tang, Q. Chen, D. Liu, L. Zhang e M. Ding, *The Journal of Physical Chemistry B* **129**, 6363 (2025).
- [180] V. Lobaskin, J. Subbotina e I. Rouse, *Europhysics Letters* **143**, 57001 (2023).
- [181] S. Park, J. Park, I. Jo, S.P. Cho, D. Sung, S. Ryu, M. Park, K.A. Min, J. Kim, S. Hong e B.S. Kim, *Biomaterials* **58**, 93 (2015).
- [182] M. Yusupov, F. Tampieri, S. Matnazarova, N. Matyakubov, C. Canal e A. Bogaerts, *The Journal of Physical Chemistry C* **129**, 8927 (2025).
- [183] I. Mohedas, A.P. Garcia e M.J. Buehler, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems* **224**, 93 (2010).
- [184] M. Yusupov, K. Wende, S. Kupsch, E.C. Neyts, S. Reuter e A. Bogaerts, *Scientific Reports* **7**, 5761 (2017).
- [185] M. Corno, M. Delle Piane, S. Monti, M. Moreno-Couranjou, P. Choquet e P. Ugliengo, *Langmuir* **31**, 6321 (2015).
- [186] W. Jian, D. Hui e D. Lau, *Nanotechnology Reviews* **9**, 700 (2020).
- [187] J.M. de Sousa, T. Botari, E. Perim, R.A. Bizao, D.S. Galvao, *RSC Advances* **6**, 76915 (2016).
- [188] J.M. de Sousa, G. Brunetto, V.R. Coluci e D.S. Galvão, *Carbon* **96**, 14 (2016).
- [189] J.M. De Sousa, R.A. Bizao, V.P. Sousa Filho, A.L. Aguiar, V.R. Coluci, N.M. Pugno, E.C. Girao, A.G. Souza Filho e D.S. Galvao, *Computational Materials Science* **170**, 109153 (2019).
- [190] J.M. De Sousa, A.L. Aguiar, E.C. Girão, A.F. Fonseca, A.G. Souza Filho e D.S. Galvão, *Chemical Physics* **542**, 111052 (2021).
- [191] C.F. Woellner, L.D. Machado, P.A.S. Autreto, J.M. de Sousa e D.S. Galvão, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 4911 (2018).
- [192] J.M. De Sousa, A.L. Aguiar, E.C. Girão, A.F. Fonseca, V.R. Coluci e D.S. Galvão, *Chemical Physics* **547**, 111187 (2021).
- [193] M.L. Pereira Júnior, L.A. Ribeiro Júnior, W.H.S. Brandão, A.L. Aguiar, D.S. Galvão e J.M. de Sousa, *ChemPhysChem* **21**, 1918 (2020).
- [194] W.H.S. Brandão, J.M. De Sousa, A.L. Aguiar, D.S. Galvão, L.A. Ribeiro Jr. e A.F. Fonseca, *Mechanics of Materials* **183**, 104694 (2023).

- [195] W.H.S. Brandão, A.L. Aguiar e J.M. de Sousa, *Chemical Physics Letters* **778**, 138793 (2021).
- [196] W.H.S. Brandão, A.L. Aguiar, L.A. Ribeiro, D.S. Galvão e J.M. De Sousa, *ChemPhysChem* **22**, 701 (2021).
- [197] W.H.S. Brandão, A.L. Aguiar, A.F. Fonseca, D.S. Galvão e J.M. De Sousa, *Mechanics of Materials* **176**, 104503 (2023).
- [198] M.L. Pereira Júnior, J.M. De Sousa, W.H.S. Brandão, A.L. Aguiar, R.A. Bizao, L.A. Ribeiro Júnior e D.S. Galvão, *Chemical Physics Letters* **756**, 137830 (2020).
- [199] J.M. de Sousa, em: *Elasticity of Materials*, editado por A. Öchsner e L.F.M. Silva (IntechOpen, London 2021).
- [200] W.H.S. Brandão, A.L. Aguiar e J.M. de Sousa, *Chemical Physics* **563**, 111686 (2022).
- [201] S.D. Silva-Santos, A. Impellizzeri, A.L. Aguiar, C. Journet, C. Dalverny, B. Toury, J.M. De Sousa, C.P. Ewels e A. San-Miguel, *The Journal of Physical Chemistry C* **125**, 11440 (2021).
- [202] R. Kalami, J.M. de Sousa e S.A. Ketabi, *Brazilian Journal of Physics* **55**, 259 (2025).
- [203] J.M. De Sousa, L.D. Machado, C.F. Woellner, M. Medina, P.A.S. Autreto e D.S. Galvão, *Journal of Physics: Condensed Matter* **35**, 335701 (2023).
- [204] S. Jin, J.W. Hong, C. Daraio e A.F. Fonseca, *International Journal of Mechanical Sciences* **309**, 111025 (2025).
- [205] P. Varma, em: *Proceedings of IEEE International Test Conference* (IEEE Computer Society, San Jose, 1993).
- [206] T. Gates, G. Odegard, S. Frankland e T. Clancy, *Composites Science and Technology* **65**, 2416 (2005).
- [207] W.K. Liu, E. Karpov, S. Zhang e H.S. Park, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* **193**, 1529 (2004).
- [208] J.J. Winetrout, K. Kanhaiya, J. Kemppainen, P.J. in't Veld, G. Sachdeva, R. Pandey, B. Damirchi, A.C.T. van Duin, G.M. Odegard e H. Heinz, *Nature Communications* **15**, 7945 (2024).