

Felipe Homrich da Jornada

**Geração de Redes Contínuas Aleatórias de
Carbono por *Simulated Annealing***

Trabalho de Conclusão de Curso

Orientador:

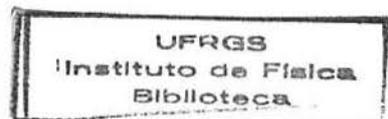
Prof. Cláudio Antônio Perottoni

Universidade de Caxias do Sul

Professor Colaborador:

Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados – UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA



Porto Alegre – RS – Brasil

12/11/2007

Sumário

Agradecimentos

1	Introdução	p. 5
2	Carbono Amorfo	p. 8
2.1	Introdução da Função Custo	p. 11
3	<i>Simulated Annealing</i>	p. 16
4	Implementação Computacional	p. 19
4.1	Otimização do Código	p. 19
4.2	Testes	p. 21
4.3	Implementação em Grid	p. 23
5	Propriedades Elásticas de CRNs	p. 26
6	Conclusão	p. 33
	Referências Bibliográficas	p. 35

Agradecimentos

Agradeço imensamente a André L. Martinotto, Luciano A. Cassol e Vanius Gava pela ajuda na implementação do programa desenvolvido para a plataforma *grid*, sem a qual esse trabalho não seria possível, e também a Gustavo Romano, pelos recentes esforços para paralelizar o algoritmo. Dedico um agradecimento especial ao Prof. Cláudio Perottoni pela orientação no trabalho e por toda sua ajuda, disposição e dedicação durante minha iniciação científica.

“We are the miracle of force and matter making itself over into imagination and will. Incredible. The Life Force experimenting with forms. You for one. Me for another. The Universe has shouted itself alive. We are one of the shouts.”

Ray Douglas Bradbury

1 Introdução

A nanotecnologia é uma área de pesquisa das ciências dos materiais que tem recebido um grande destaque. A possibilidade de se obter compostos de propriedades diversas apenas por diferentes configurações estruturais dos átomos abre inúmeras possibilidades de investigações científicas. Nessa perspectiva, o elemento que tem se destacado é o carbono. Diamantes, grafite e nanotubos são alguns exemplos de materiais formados unicamente por esse elemento e que possuem propriedades físicas muito distintas determinadas pela forma com que os átomos se arranjam.

O motivo pelo qual existe uma multiplicidade de materiais de carbono com características tão distintas é a possibilidade deste elemento se hibridizar de diversas formas. Por hibridização se entende a combinação de orbitais atômicos – isto é, regiões nas quais o módulo quadrático $|\psi|^2$ das funções de onda do átomo são elevadas – em um novo grupo de orbitais, denominados orbitais híbridos. Esse novo conjunto será geometricamente diferente do primeiro, e esse fato implicará na modificação da energia de ligação de diversos cristais.

Um átomo de carbono isolado tem quatro orbitais de valência, cada qual ocupado por um elétron: um orbital s , de simetria esférica, e três orbitais p (p_x , p_y , p_z) de forma de haltere. Uma representação dos orbitais s e os p é fornecida na Figura 1.1.a. O que permite ao carbono ter tantas hibridizações diferentes é a pequena diferença de energia entre o orbital $2s$ e os $2p$. Dessa forma, não existe um grande impacto energético na recombinação dos orbitais atômicos para a formação dos híbridos.

As diferentes hibridizações que o carbono pode assumir são decorrentes basicamente da coordenação desse elemento, isto é, o número de átomos vizinhos a um centro em questão. O carbono será hibridizado sp quando houver dois átomos ao seu redor; nessa situação, apenas um orbital p se combina com o orbital s , gerando o orbital híbrido sp . Esse orbital dará origem a duas ligações σ – diametralmente opostas, fortes e localizadas – enquanto que os orbitais p que não se hibridizaram geram duas ligações π – mais fracas e deslocalizadas.

Caso haja três vizinhos, o carbono tende a se hibridizar na forma sp^2 . Trata-se, agora, da

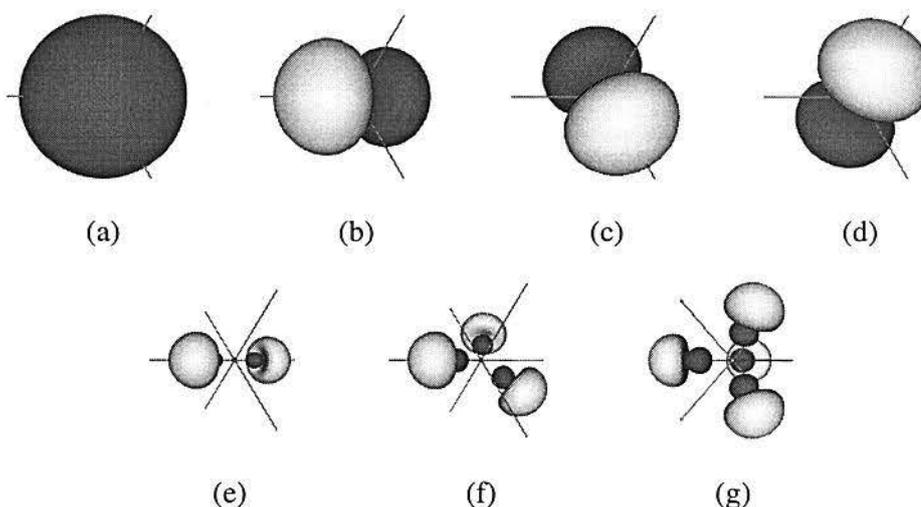


Figura 1.1: a-d) Orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do carbono. e-g) orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 . Figuras disponíveis em (1)

combinação do orbital s com dois do tipo p . O orbital sp^2 resultante permite que o átomo realize três ligações σ – as quais serão dispostas espacialmente como um triângulo; já o orbital p não-híbrido dará origem a uma ligação π perpendicular ao plano das outras ligações.

Seguindo o mesmo raciocínio, na presença de quatro átomos ao redor do carbono, ocorrerá a hibridização sp^3 , resultante de combinação de todos os orbitais atômicos de valência. A estrutura final dá origem a quatro ligações σ , dispostas espacialmente como em um tetraedro, e não haverá ligação do tipo π . Um esquema das três hibridizações citadas está na Figura 1.1.b.

A hibridização sp^3 é aquela dos átomos de carbono no diamante. Nesse caso, cada átomo realiza 4 ligações σ com outros átomos, todas elas fazendo ângulos de $109,4^\circ$ entre si. Esse fato favorece a organização dos átomos em uma estrutura cristalina organizada, rígida, e com um baixo fator de empacotamento ¹. A geometria peculiar do cristal de diamante permite que ele tenha certas propriedades macroscópicas interessantes, como altíssima dureza e alta condutividade térmica.

Quanto à hibridização sp^2 , o melhor exemplo que pode-se citar é o do grafite. Agora, as três ligações σ de cada centro formam um ângulo de 120° entre si, o que propicia a formação de planos. É por esse motivo que o grafite se organiza em lâminas rígidas e fracamente ligadas entre si. Os elétrons da ligação π não são localizados dentro do plano como os da σ ; essa deslocalização eletrônica explica a excelente condutividade elétrica dentro de cada plano de grafite. Por outro lado, a estabilidade entre os planos dá-se puramente por forças de Wan der

¹0,34, contra 0,74 de estruturas cúbicas de face centrada (2)

Vaals, o que explica a não-condutividade elétrica interplanar e a baixa dureza do grafite.

Por fim, o exemplo para a hibridização sp são as estruturas de *carbone*. Trata-se de redes unidimensionais de carbonos fortemente ligados, o que é explicado pela alta densidade eletrônica nas ligações. Nesse caso, as duas ligações σ definem um ângulo de 180°

Apenas pela variação da coordenação dos átomos de carbono e – conseqüentemente – da hibridização deles, obtêm-se estruturas cristalinas com propriedades mecânicas, elétricas e óticas muito diferentes. Nos últimos anos, com o avanço da ciência dos materiais, conseguiu-se ainda sintetizar outros materiais de carbono com muitas propriedades de interesse comercial. Nanotubos, por exemplo, podem ser imaginados como planos de grafites enrolados, e apresentam algumas características de interesse, como altíssima rigidez no eixo de simetria e capacidade de adsorver substâncias em sua superfície.

É de extrema importância prática um estudo aprofundado de materiais de carbono, uma vez que alterando-se apenas a forma com que os átomos desse elemento se ligam, tem-se estruturas com propriedades físicas completamente diferentes, mesmo sem a presença de outros elementos químicos.

2 Carbono Amorfo

Uma família de materiais de carbono que vem ganhando um considerável destaque comercial é a de sólidos amorfos (3). Para que se tenha uma descrição teórica dessas estruturas, é importante que se defina de maneira rigorosa um sólido cristalino. Nesse contexto, diz-se que se a mesma base de átomos é associada a cada ponto de uma rede de Bravais, um material é dito cristalino. Cristais reais apresentam defeitos variados, mas contanto que a grande maioria dos átomos encontre-se ordenado, a matéria formada por um monocristal ou um aglomerado deles chamada matéria cristalina. Materiais não-cristalinos incluem todos os materiais restantes, como líquidos, gases e sólidos amorfos. (4)

Estruturas amorfas de carbono, diferentemente das cristalinas (como o diamante), são normalmente menos quebradiças e mais facilmente depositadas em filmes, fatos que as conferem um grande interesse tecnológico. Uma considerável parte de discos rígidos de computadores, próteses humanas, lentes e até certos pistões de motores recebem hoje um fino recobrimento como materiais amorfos de carbono para que sejam mais inertes e duros. (3)

Apesar da grande utilidade desses materiais e do grande esforço para se tentar compreendê-los, ainda é muito difícil prever as propriedades físicas dessas estruturas de carbono. Pode-se entender o porquê disso pela complexidade em se gerar esses materiais.

A técnica mais comum para recobrir superfícies com carbono amorfo, por exemplo, é por *Chemical Vapor Deposition* (CVD), que consiste em utilizar-se um plasma para decompor certos gases – como metano e hidrogênio – e depositar os elementos separados (carbono) em um substrato.

Nesse procedimento, dependendo de vários parâmetros (como a temperatura do gás, a temperatura do substrato, o tempo de deposição, os gases presentes e suas concentrações), podem-se depositar distintos materiais, desde diamante e grafite até mesmo estruturas amorfas de carbono. Como o número de parâmetros envolvidos em um processo de deposição de CVD é muito grande, torna-se difícil uma exploração experimental desses filmes.

Podemos nos perguntar, inicialmente, o quanto que a presença de cada hibridização de car-

bono (sp^3 , sp^2 e sp) contribui para as propriedades elásticas de materiais amorfos de carbono. Estudos têm apontado que estruturas predominantemente com carbono sp^3 são mais rígidas do que as com mais carbono sp^2 e sp (5). Porém, esta relação não está completamente entendida, já que não se sabe prever exatamente as propriedades de uma estrutura amorfa de carbono com um determinado percentual de átomos em cada hibridização (sp^3 , sp^2 e sp).

Por se tratar de um sistema não-cristalino, torna-se muito difícil o desenvolvimento de uma teoria analítica para prever as propriedades desses materiais. É por esse motivo que quase todos os modelos presentes empregam computadores. Nessa abordagem, o problema da previsão das propriedades desses materiais deve ser dividido em duas etapas: na primeira, deve-se conseguir gerar esses materiais amorfos utilizando-se algum algoritmo (ver próxima sessão); na segunda, utiliza-se algum modelo físico, seja ele clássico ou quântico, para calcular as propriedades físicas desses materiais.

O maior problema dos presentes estudos de carbono amorfo não está na segunda parte, já que existe uma grande quantidade de modelos físicos que descrevem a dinâmica de átomos de carbono de forma precisa e eficiente. A maior dificuldade é o desenvolvimento de algoritmos que gerem estruturas distintas para materiais amorfos. Conforme será mostrado mais adiante, os métodos existentes são consideravelmente limitados e difíceis de serem generalizados para criarem materiais mais complexos. Dessa forma, o grande potencial de um tratamento computacional do problema – a possibilidade de se explorar propriedades físicas de materiais estruturalmente distintas – é subutilizado.

Antes de introduzirmos as técnicas existentes para a geração dessas estruturas, cabe o esclarecimento de um ponto importante: a definição de material amorfo. Formalmente, considera-se um material como amorfo se ele não apresenta estrutura cristalina, ou seja, uma periodicidade de longo alcance. Porém, essa definição não é muito precisa do ponto de vista de implementação de um algoritmo.

Um modelo simplificado para descrever qualitativamente esses materiais é o da Rede Contínua Aleatória (CRN), proposto por Zachariassen (6). Nessa abordagem, considera-se que os átomos de uma estrutura amorfa, apesar de não estarem dispostos de forma organizada, realizam sempre o número de ligações que sua hibridização permite. A palavra *contínuo* de CRN é justamente uma referência a essa não existência de defeitos químicos ou ligações pendentes (*dangling-bonds*) na rede de átomos. A estrutura possuirá então uma ordem de curta distância mas nenhuma periodicidade cristalina. Na prática, apesar de materiais amorfos terem defeitos químicos, eles ocorrem em pequena quantidade e de fato não contribuem muito para as propriedades observadas. Por isso, esse modelo tem sido usado há tanto tempo e vem descrevendo

com sucesso características físicas de materiais amorfos.

Por mais que o conceito de Rede Contínua Aleatória seja útil, ele não resolve o primeiro problema citado, a geração computacional desses materiais. A primeira técnica para o estudo de carbono amorfo envolvia a construção manual de redes de carbono (7). Depois de se ter uma determinada rede construída no computador, era empregado algum potencial para relaxar a estrutura, com o sucessivo cálculo de propriedades físicas. Obviamente, essa técnica é bastante trabalhosa, pouco eficiente para de gerar uma CRN com determinadas condições de hibridização, e não possui repetibilidade.

Apenas na metade da década de 80 um algoritmo eficiente para a geração de certas redes contínuas aleatórias foi desenvolvido por Wooten, Winer, e Weaire (WWW)(8). No método proposto por eles, parte-se de uma estrutura 100% sp^3 (diamante), e permitem-se trocas aleatórias de ligações entre átomos de carbono próximos. A partir de sucessivos ciclos dessas permutações, obtém-se uma fase sem a periodicidade cristalina inicial. Apesar de ser um algoritmo computacionalmente rápido e de reproduzir materiais com propriedades semelhantes às aquelas observadas experimentalmente, utiliza-se somente carbono hibridizado sp^3 , o que limita o número de configurações que podem ser exploradas.

Uma outra técnica utilizada para a geração de CRNs é a da dinâmica molecular, como utilizado por (5). Nessa abordagem, elege-se um potencial que descreva a interação entre átomos de carbono, e simula-se o movimento de cada partícula. Os átomos são inicialmente posicionados em um universo com uma temperatura elevada, a qual é diminuída até um valor pequeno. Como o potencial utilizado deve ser computacionalmente complexo para que se tenha uma dinâmica realista das partículas, leva-se um tempo muito grande para que os cálculos sejam realizados; para compensar essa demora, a temperatura é diminuída rapidamente. Conseqüentemente, a estrutura final poderá ter um número grande de defeitos químicos, e, mesmo que se trabalhe com carbono nas três hibridizações, não é possível saber, *a priori* a hibridização final dos átomos.

Pela dificuldade em se gerar CRNs com combinações quaisquer de carbono nas três hibridizações, uma aproximação é comumente utilizada na literatura para simplificar os casos a serem estudados: que as propriedades físicas (principalmente o módulo volumétrico) dessas redes amorfas de carbono dependem apenas da coordenação média dos átomos (9). Se essa aproximação for válida, um sistema no qual 50% dos átomos de carbono possuem quatro vizinhos (sp^3) e o restante apenas dois vizinhos (sp) terá a mesma rigidez de um outro sistema no qual todos os átomos têm três vizinhos (sp^2). Em ambos casos, a hibridização média é três.

A hipótese apresentada de fato simplifica consideravelmente o problema de geração de CRNs. Ao invés de nos preocuparmos em criar estruturas com diversas proporções de carbono

nas hibridizações sp^3 , sp^2 e sp^1 , deveríamos segundo essa simplificação, focarmos-nos apenas na dependência das propriedades desses materiais com a coordenação média dos átomos ².

Existem vários argumentos que podem ser levantados contra esse modelo simplificado: grafite e nanotubos, por exemplo, são estruturas que exibem propriedades eletrônicas e elásticas muito distintas, apesar de terem a mesma coordenação média de três átomos. Será, então, que fenômenos dessa ordem não ocorrem em estruturas amorfas de carbono? Questões como essa ainda estão em aberto pela dificuldade dos presentes algoritmos em gerar CRNs com combinações quaisquer de carbono em cada hibridização.

Seguindo essa linha de pesquisa, construiu-se um algoritmo para trabalhar de maneira mais geral com carbono amorfo, de forma que se possa responder às questões levantadas. Nesse contexto, a concepção que acredito ser a mais importante é a de que o problema de geração de CRNs é basicamente configuracional: criar uma rede contínua aleatória envolve muito mais a exploração de átomos em diversas posições do que uma simulação fisicamente realista do congelamento desordenado de um líquido de carbono. Por esse motivo, nota-se a não adequação do método do *Quenching* de Carbono Líquido.

2.1 Introdução da Função Custo

A abordagem desenvolvida neste trabalho assemelha-se, de certa forma, com método de *Quenching* de Carbono: uma CRN com uma determinada quantidade de carbono na hibridização sp^3 , sp^2 e sp equivale ao mínimo de alguma função que dependa das variáveis atômicas. Poder-se-ia pensar, a princípio, que essa função é de fato a energia do sistema (como no caso do *Quenching* de Carbono), já que uma rede é estável se for o mínimo de energia.

A utilização da energia para essa função, porém, traz dois problemas: primeiro, não existe uma dependência explícita da hibridização. Desta forma, apesar de que o algoritmo acabaria por gerar uma estrutura estável, seria impossível especificar *a priori* a quantidade de átomos que deveria estar em cada hibridização; conseqüentemente, não seria possível verificar a dependência das propriedades da rede com as coordenações existentes. O segundo problema é que uma expressão fisicamente realista para a energia é bastante custosa de ser computada, o que incrementaria muito o tempo para o algoritmo ser executado.

A realidade, porém, é que não se procura uma função que descreva exatamente a energia do

¹o que equivale à exploração de um espaço bidimensional, já que a soma das percentagens de cada hibridização deve somar 100%

²o que, nesse caso, equivale à exploração de um espaço unidimensional

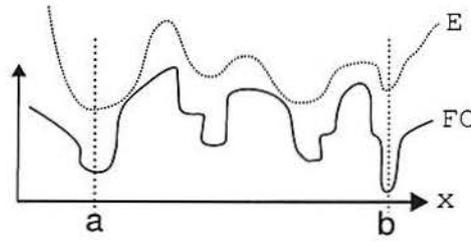


Figura 2.1: A energia de uma CRN (em pontilhado) e Função Custo (linha contínua) estão representadas em termos de um deslocamento arbitrário x das posições atômicas. A posição dos mínimos da FC deve coincidir com a dos mínimos da energia. Adicionalmente, a configuração que cumprir com os vínculos de hibridização (b) deve levar a um valor menor da FC, mesmo que essa não seja o mínimo global de energia (a).

sistema, mas sim uma que seja arbitrariamente pequena quando os átomos estiverem arranjados como em uma CRN estável e com as proporções de hibridizações desejadas. Assim, a expressão analítica que descreve o sistema pode ter uma forma genérica, desde que os mínimos dessa função correspondam aos mínimos de energia, e se esses mínimos forem consideravelmente pequenos quando os vínculos de hibridizações forem cumpridos. Uma representação esquemática dessa idéia está na Figura 2.1.

Denominaremos essa função que descreve o sistema de Função Custo (FC), já que é uma nomenclatura comum em problemas de otimização de funções de muitas variáveis. É importante que essa função seja computacionalmente simples para que ela possa ser explorada em diversos pontos ³. Mesmo assim, a FC deverá de alguma forma depender da energia da estrutura gerada (para que não se tenha um material tencionado), e de como os átomos estão ligados, para que se possa controlar a percentagem de carbono hibridizado sp^3 , sp^2 e sp .

Talvez, a forma mais simples e suficientemente realista para descrever o termo da FC correspondente à energia do sistema é um potencial tipo harmônico. Nessa aproximação, considera-se que os átomos estão ligados uns aos outros como molas. Propomos que a energia dependa apenas do estiramento ou compressão das ligações (termo radial), do estiramento ou compressão dos ângulos de ligação (termo angular), e do emparelhamento dos planos sp^2 (já que esse tipo de hibridização tende a formar planos):

$$V = \sum_{r_{ij} < r_{max}} [k_r(r_{ij} - r_{0ij})^2 + \sum_{r_{ik} < r_{max}} k_a(\theta_{jik} - \theta_{0i})^2] + \sum_{i,j} k_t[1 - (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j)^2]$$

³isso é de grande importância, já que considerou-se que o problema de gerar uma CRN é basicamente o de uma exploração de valores de FC.

Note que, na expressão acima, apenas as distâncias r_{ij} de módulo menor do que r_{max} são somadas. Ou seja, considerou-se átomos como ligados se o afastamento deles não exceder a uma distância de “quebra de ligação” r_{max} . Átomos mais afastados do que esse valor não interagem na nossa aproximação.

Nota-se que o termo radial da energia é caracterizado por uma constante de mola radial k_r e uma distância de equilíbrio interatômica $r_{0,ij}$, a qual depende da hibridização dos átomos i e j . O afastamento e a aproximação de dois átomos ligados (em relação à distância de equilíbrio $r_{0,ij}$) leva a um acréscimo da FC. A situação que minimiza a FC e que, portanto, corresponde a uma CRN gerada é aquela em que os átomos estão próximos do equilíbrio.

Já a parte angular representa o acréscimo de energia quando o ângulo entre a ligação do átomo i com k e a ligação do átomo i com j sofre uma deformação. Ou seja, mede-se a energia associada ao ângulo kij . Esse termo está relacionado a uma constante de mola, agora k_a , e a um ângulo de equilíbrio característico $\theta_{0,i}$. Diferentemente do caso anterior, esse último valor depende apenas da hibridização do átomo central i , já que os ângulos para cada hibridização do carbono são bem definidos.

Por fim, o termo $(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j)$ representa o ângulo entre os planos dos átomos i e j quando ambos forem hibridizados sp^2 . Se os planos estiverem paralelos, o produto escalar será unitário, e o termo será anulado; caso contrário, o valor será aditivo à FC.

Temos uma expressão bastante simples e que descreve bem a energia de redes próximas do equilíbrio. Porém, como foi comentado, precisam ser especificadas quais hibridizações que a CRN gerada deve ter. Existe uma solução simples e análoga à anterior: soma-se à FC um termo que seja maior quanto mais átomos estejam hibridizados de forma errada. Assim, uma CRN será mais provável de ser a obtida na medida em que exista um número correto de átomos (definido *a priori*) que estejam na hibridização sp^3 , sp^2 e sp :

$$Hib = \frac{1}{N} \sum_i c_i (N_i - N_{0,i})^2$$

Na expressão acima, $N_{0,i}$ representa o número de átomos com a coordenação i que queremos que a CRN gerada tenha. Por exemplo, se alguém deseja construir uma rede de 1024 átomos, todos eles na hibridização sp^3 (coordenação de 4), $N_{0,4}$ deve ser 1024, e todos os outros $N_{0,i}$ devem ser nulos. Assim, para esse exemplo, uma determinada configuração em que nem todos átomos sejam sp^3 acarretará em um incremento na FC, e portanto, dificilmente será uma CRN. Com esse termo, pode-se definir de maneira fácil através dos coeficientes $N_{0,4}$, $N_{0,3}$ e $N_{0,2}$ o

número de átomos que deve ser respectivamente sp^3 , sp^2 e sp .

A expressão final para Função Custo será apenas a combinação dos termos de energia e de hibridização:

$$FC = pHib + (1 - p)V$$

Apesar de Função Custo que descreve nosso sistema ser simples, a implementação dela não é trivial. Primeiro, é necessário que sejam definidos as constantes das quais a expressão depende. Depois, existem vários conceitos utilizados que podem ser ambíguos: como se define, por exemplo, a hibridização de um átomo?

O primeiro problema pode ser dividido em duas partes. Inicialmente determina-se a contribuição da parte radial (k_r), da angular (k_a), e de emparelhamento de planos (k_t) para a energia potencial V . O conhecimento exato desses valores não é importante, já que eles não levam a uma grande diferença estrutural nas CRNs geradas. Optou-se por uma solução simples: geraram-se redes utilizando diversas proporções entre as constantes, e verificou-se o quanto as estruturas finais se modificavam quando submetidas a um potencial externo. No caso, utilizou-se o potencial de Brenner(10) nessa comparação, por ser um modelo relativamente simples e por ser bastante empregado para cálculos com carbono. Concluiu-se que a proporção $k_r : k_a : k_t \approx 10 : 5 : 1$ é adequada para os cálculos.

Já os valores de equilíbrio para distâncias ($r_{0_{ij}}$) e ângulos (θ_{0_i}) são determinados da seguinte forma: se dois átomos tiverem a mesma hibridização, as distâncias de equilíbrio serão as distâncias entre átomos de carbono encontradas no diamante (estrutura 100% sp^3), no grafite (sp^2), e na ligação dupla carbono-carbono de compostos orgânicos (sp)⁴. As distâncias de equilíbrio entre átomos de diferentes hibridizações são tomadas como a média entre as distâncias de equilíbrio de cada espécie. A parte angular é ainda mais simples: como o ângulo de equilíbrio depende apenas da coordenação do átomo central, no nosso modelo, obtêm-se facilmente esses valores das mesmas estruturas utilizadas nas comparações anteriores. Todos os valores de equilíbrios estão sintetizados na Tabela 2.1.

A questão da hibridização de cada átomo também é abordada de forma simples. Conta-se o número de vizinhos de um átomo até uma distância máxima (1,75 Å). Se o número de vizinhos for 4, a coordenação será 4 e a hibridização, sp^3 , e assim sucessivamente. Agora, nosso sistema pode explorar regiões metaestáveis, nas quais os átomos podem assumir coordenações

⁴Dados obtidos de (11)

Hibridização	Distância de Equilíbrio	Ângulo de Equilíbrio
sp^3	$r_{0,4} = 1.54 \text{ \AA}$	$\theta_{0,4} = 109.4^\circ$
sp^2	$r_{0,3} = 1.42 \text{ \AA}$	$\theta_{0,3} = 120.0^\circ$
sp	$r_{0,2} = 1.2 \text{ \AA}$	$\theta_{0,2} = 180.0^\circ$

Tabela 2.1: Distâncias e ângulos de equilíbrio para carbono em diversas hibridizações. Para ligações que envolvem átomos de hibridizações distintas, toma-se a média das distâncias encontradas quando cada átomo está ligado com um outro da mesma coordenação

pouco encontradas na natureza (mais do que 4 vizinhos, ou menos do que 2). Para que essas configurações sejam menos privilegiadas, aumenta-se o custo do erro para essas coordenações, isto é, os valores c_0 , c_1 , c_5 , c_6 , etc.. Dessa forma, átomos sem vizinhos, ou com apenas 1 ou mais de 4 vizinhos acarretam em um maior valor da FC, e, portanto, têm uma baixa chance de estarem na CRN gerada.

Mesmo que essas situações metaestáveis sejam pouco exploradas no nosso algoritmo, existe o problema de extrair seus valores de equilíbrio $r_{0,ij}$ e $\theta_{0,i}$. Como definir, por exemplo, o ângulo de equilíbrio para um átomo que realiza 5 ligações, se não existe nenhum cristal estável na natureza do qual se possa extrair essa informação? Essa questão pode ser contornada se nos lembrarmos de que um valor preciso da energia só é importante próximo da situação de equilíbrio. Ou seja, para configurações metaestáveis, pode-se tomar qualquer valor para a Função Custo, desde que ele seja arbitrariamente alto. Levando em conta esse fato, a nossa escolha será a seguinte: átomos com mais de 4 vizinhos terão os mesmos ângulos e distâncias de equilíbrio dos átomos hibridizados sp^3 . Essa definição é fácil de ser implementada e cria centros com energias superiores àqueles com apenas 4 ligações.

Alguns outros cuidados devem ser tomados no algoritmo. A princípio, podemos nos perguntar como é possível simular uma rede verdadeiramente aleatória com um número finito de átomos. Na realidade, o que se faz é se utilizar um universo periódico, com uma cela de simulação suficientemente grande. No caso deste trabalho, simulou-se estruturas com 1024 e 2048 átomos e, como será mostrado, essa situação não está muito longe do limite termodinâmico de infinitos átomos.

Por mais que a FC desenvolvida seja analiticamente simples, ela é uma função de muitas variáveis. Por exemplo, para a geração de uma rede de 1024 átomos, nossa função dependerá de 3072 variáveis⁵! Obviamente, a tarefa de encontrar o mínimo global da Função Custo não é uma tarefa trivial. Por sorte, existem alguns métodos específicos para essa família de problemas de muitas variáveis.

⁵cada átomo possui três coordenadas cartesianas, por isso as 3072 variáveis

3 *Simulated Annealing*

Uma das técnicas mais empregadas para minimizar funções de muitas variáveis é a do *Simulated Annealing* (SA) (12). Trata-se de uma exploração estatística de uma função – a Função Custo – controlada por uma temperatura fictícia. Inicialmente, escolhe-se uma determinada configuração para o sistema¹ e, então, permite-se que uma das variáveis sofra uma alteração dentro de uma faixa possível de valores, recomputando-se a FC nesse novo ponto. A probabilidade \mathbb{P} de que essa alteração seja aceita é dada por:

$$\mathbb{P}(\Delta FC) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta FC}{T}\right) & \text{se } \Delta FC > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta FC \leq 0 \end{cases},$$

onde ΔFC é a variação que a FC sofreu, e T é a temperatura do processo. Para temperaturas elevadas, mesmo variações que acarretem em um crescimento da FC são aceitas. Modificações que levam à diminuição da FC, por sua vez, são sempre aceitas.

À medida que são realizadas subseqüentes alterações nas variáveis, a temperatura é lentamente diminuída; exploram-se, então, regiões nas quais a FC possuirá valores baixos. Se o “resfriamento” do sistema for suficientemente lento, quando a temperatura for nula, estaremos no mínimo global do sistema (Figura 3.1).

O método do SA é bastante eficiente se o problema depender de muitas variáveis e se não procuramos o mínimo global da função, mas valores arbitrariamente pequenos da FC. Esse é justamente o caso que temos com a geração de CRNs de carbono, já que o mínimo global da função poderá ser indesejável (pode estar associado a periodicidade cristalina, por exemplo). Na nossa implementação, as variáveis independentes representam as diversas posições atômicas. Então, para cada iteração do processo de *annealing*, deve-se escolher um átomo ao acaso, movê-lo aleatoriamente dentro de uma região, calcular a nova FC, e aceitar ou não o movimento, de acordo com a probabilidade \mathbb{P} .

Na nossa implementação, definimos várias temperaturas e o número de iterações que o

¹para um sistema de N-partículas, cada configuração distinta é um determinado ponto do espaço de configuração 3N-dimensional. A Função Custo pode ser calculada em qualquer desses pontos

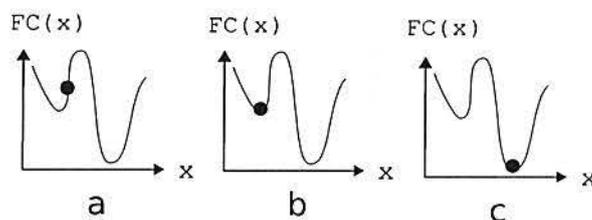


Figura 3.1: Suponhamos que um sistema dependa apenas da variável x e que, portanto, seu estado possa ser representado por um ponto em um diagrama de Função Custo por valor de x . a) Inicialmente, nosso sistema encontra-se em uma posição aleatória. b) Se o *annealing* for muito rápido, o valor da FC no final do processo será muito superior ao valor do mínimo global. c) Se o *annealing* for cuidadosamente efetuado, o estado final corresponderá ao valor mínimo ou próximo do mínimo para a FC.

Etapa	Fração do Tempo	Temp. Inicial	Temp. Final
1	5%	10^4	4
2	88%	4	0.5
3	7%	0.5	10^{-4}

Tabela 3.1: Esquema ótimo de annealing. As temperaturas estão em uma escala arbitrária.

sistema gasta para ir de uma delas até a seguinte; a temperatura é então diminuída de forma exponencial. Se o sistema necessita de N passos para ir da temperatura T_i para a T_{i+1} , a temperatura no passo n é dada por:

$$T_i(n) = T_i e^{\log(T_{i+1}/T_i) n/N} = T_i \left(\frac{T_{i+1}}{T_i} \right)^{n/N},$$

que obviamente satisfaz $T_i(n = N) = T_{i+1}(0)$

Essa redução não-linear controlada por um número N de passos é muito útil, já que existem algumas faixas de temperaturas nas quais o SA deve permanecer mais tempo para que se encontre um bom mínimo² da FC. Mais especificamente, existe uma região de temperaturas nas quais o sistema está congelando, isto é, poucas movimentações atômicas são aceitas. A probabilidade de uma movimentação ser aceita em função da temperatura está representada no gráfico 3.2. É justamente nessa fase de solidificação do sistema que o algoritmo de SA deve gastar mais tempo e, portanto, diminuir mais lentamente a temperatura.

Um estudo foi feito para que se obtivessem as temperaturas ideais de *annealing*, juntamente com o número de iterações gasto em cada uma dessas etapas. Após muitos testes, os valores ótimos para o esquema de *annealing* foram obtidos, e estão especificados na tabela 3.1.

²isto é, um mínimo próximo do mínimo global

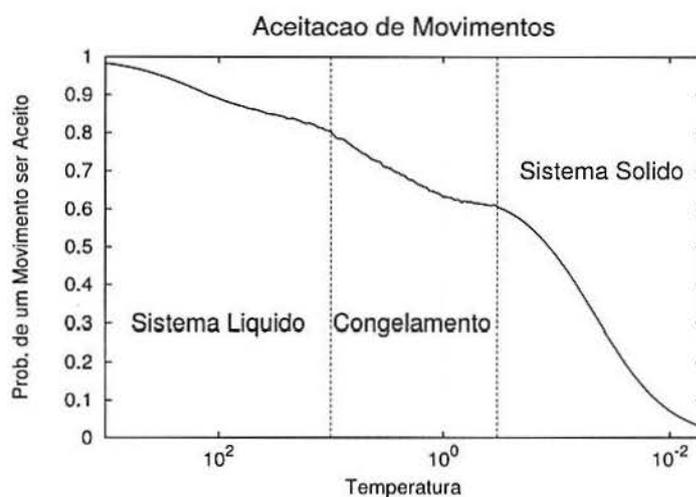


Figura 3.2: Probabilidade de uma movimentação atômica ser aceita em função da temperatura do SA. As duas linhas tracejadas definem duas temperaturas (T_1 e T_2) bem definidas. Observe a região central que separa a parte de baixas temperaturas, nas quais poucas movimentações são aceitas, da de alta temperatura, na qual quase todos movimentos são admitidos.

4 Implementação Computacional

Utilizando a proposta de Função Custo e o algoritmo de *Simulated Annealing* para otimizá-la, desenvolveu-se ferramenta para a geração de redes contínuas aleatórias de carbono com uma determinada proporção de carbono em cada hibridização definida *a priori*. Antes que o método seja utilizado para gerar várias CRNs de carbono e calcular suas propriedades físicas, o algoritmo foi otimizado o máximo possível, já que a tarefa de gerar CRNs grandes é computacionalmente exigente. Em seguida, testou-se a validade do algoritmo e da Função Custo por comparação das propriedades estatísticas das redes, e com a geração de estruturas cristalinas.

4.1 Otimização do Código

Para uma CRN de carbono minimamente realística, o número de configurações diferentes e não redundantes será da ordem de 10^{10831} . A complexidade de cálculos envolvidos nessa rede é tão grande que toda otimização do código e dos parâmetros envolvidos é valiosa.

De fato, um grande esforço foi empregado para que o programa fosse o mais rápido possível. Apenas a tabulação da função arco co-seno, por exemplo, levou a um aumento na performance do algoritmo em cerca de 15%.

Apesar de não ser exatamente uma otimização numérica, uma ferramenta muito útil para o aumento da produtividade foi implementada: a geração de arquivos de saída, denominados de *dumps*. Esses são arquivos binários e que incluem toda informação do sistema, como as posições atômicas, o esquema de *annealing* utilizado, a iteração atual, o número máximo de iterações, entre outras. Periodicamente, um arquivo *dump* é gerado, o qual pode eventualmente ser usado para continuar a geração de uma CRN caso o programa seja interrompido.

Outra técnica de otimização implementada foi a divisão do universo em estruturas celulares cúbicas. Dessa forma, para se verificar se um átomo realiza ligação com um outro, ou seja,

¹Considerou-se um sistema com 500 átomos, cada qual dependendo de três posições espaciais. Ao sistema foi atribuído uma dimensão cúbica de 15 Å de lado, e considerou-se que se tem uma configuração razoavelmente distinta a cada mudança de 0,5 Å de posição atômica

se eles se encontram a uma distância menor do que $1,75 \text{ \AA}$, não é mais necessário o cálculo de todas as distâncias interatômicas, apenas das distâncias entre átomos de células vizinhas. Também, a cada passo do *simulated annealing*, não se calcula a variação da energia de toda a rede, apenas a variação nas células próximas àquela onde se encontra o átomo que sofre a movimentação. Reduziu-se assim o tempo de cálculo em cada passo do programa.

Apesar de todas as otimizações implementadas, desejou-se que o código fonte não necessitasse de qualquer mudança caso quiséssemos gerar redes com hibridizações diferentes ou se tentássemos mudar o esquema de *annealing* (como o da tabela 3.1). A solução para que se pudessem rodar tarefas tão distintas sem a necessidade de uma recompilação do programa foi a introdução de um arquivo de configuração. Assim, toda a informação necessária para o algoritmo gerar uma CRN – como o número de átomos na simulação, a proporção de carbono em cada hibridização sp^3 , sp^2 e sp , o esquema de *annealing*, o número total de iterações, entre outras – está contida em um arquivo texto que é lido no início da execução do programa. Um exemplo de arquivo para gerar uma rede com metade de átomos na hibridização sp^3 e a outra metade na sp^2 é dado abaixo:

```
#exemplo de arquivo para gerar um CRN
#linhas que começam com um '#' são ignoradas

#sessão principal
<main>

#titulo do trabalho
title=Exemplo de CRN

#sessão do sistema
<system>

#numero de átomos na CRN a ser gerada
atoms=1024
#valor da constante 'p' que define o peso da hibridização na FC
cost_hibri=0.30
#proporção dos átomos que devem ser sp3
prop_sp3=0.7
#proporção dos átomos que devem ser sp2
prop_sp2=0.2
#a proporção de átomos sp é 1.0-sp3-sp2, ou 0.1, no caso

#alguns paramtros
<params>

#a cada 4 minutos, um arquivo dump é gerado
dump=4
#o programa deve rodar por no máximo 60 minutos
time=60
```

```
#esquema de annealing utilizado
<annealing>

#o sistema realizará um total de 108 iterações, em três intervalos de temperatura,
#5% do tempo será gasto na primeira etapa, 88% na segunda, e 7% na terceira
steps=1e8(0.05, 0.88, 0.07)
#a temperatura inicial do sistema é de 104 (unidades arbitrárias),
#a segunda é que 4, passando por 0.5 e terminando em 10-3
temp=(1e4, 4, 0.5, 1e-3)
```

O programa também identifica automaticamente o número de sub-células cúbicas para o particionamento do universo (como definido anteriormente) e o tamanho da supercélula de simulação, tudo baseado nas informações de coordenadas e de número de átomos definidas no arquivo de entrada. Assim, não é necessário um conhecimento técnico por parte do usuário final para que o programa rode de forma otimizada.

O código foi escrito todo em C++ e tirou vantagem da vetorização *SSE* e *3DNow* dos processadores Athlon disponíveis.

4.2 Testes

Uma vez realizadas as otimizações, deve-se passar para a validação do algoritmo. Uma maneira eficiente de testá-lo é tentar gerar diamante, já que essa rede contínua, apesar de não ser amorfa, representa o mínimo global da FC no caso de definirmos que todos os átomos sejam sp^3 . Cabe ressaltar que, se o número de átomos na simulação for grande, o método de SA necessitará de um número muito grande de passos para encontrar o mínimo global, caso contrário se terminará em uma estrutura amorfa.

Para 8 átomos de carbono, o programa demorava pouco mais de um minuto para gerar diamante. Passou-se, então, por um grande processo de otimização de parâmetros; em particular buscou-se variar os coeficientes c_i e o peso do erro de hibridização na Função Custo (p). Ao final, foi possível gerar diamante² em apenas 3 segundos³. Com 16 átomos, o tempo aumentou para 2 minutos.

De forma semelhante, atribuindo-se que todos os átomos devam ser sp^2 , o algoritmo também conseguiu gerar grafeno (um plano do cristal de grafite) após um tempo um pouco maior: cerca de 1m 30s, novamente para oito átomos. Nesse caso, a rede gerada é bidimensional, um

²Considerou-se diamante toda estrutura 100% sp^3 , com ângulo médio de 109,4°, e com dispersão angular inferior a 5°

³em um computador Athlon MP 1.0 GHz bi-processado (programa executado em apenas um *thread*) com 512 MB de memória RAM

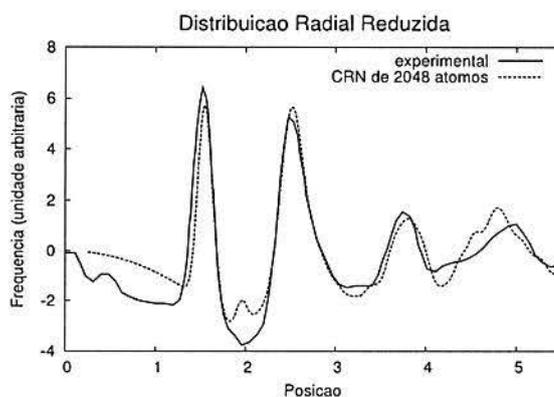


Figura 4.1: Comparação da função distribuição radial reduzida calculada em uma rede de 2048 átomos 100% sp^3 gerado pelo algoritmo (linha vazada) e de dados experimentais(13) (linha sólida)

fator que indica a versatilidade do programa desenvolvido para gerar estruturas espacialmente distintas.

O sucesso na geração tanto de diamante como de grafeno mostrou que o método desenvolvido é flexível para criar estruturas distintas – com quaisquer concentrações de carbono sp^3 , sp^2 e sp – e que a implementação do SA de fato encontrou o mínimo global da FC. Agora, para redes não cristalinas, o que é o verdadeiro propósito do trabalho, o algoritmo se mostra ainda mais rápido, já que não é necessário que se encontre exatamente o mínimo global.

Assim que é assegurada a boa implementação do esquema de *Simulated Annealing* e a validade da nossa Função Custo para a descrição de CRNs, testou-se a geração de materiais amorfos. Criaram-se várias estruturas com 512 átomos e calcularam-se algumas propriedades estatísticas que puderam ser comparadas com outros algoritmos e com materiais amorfos produzidos experimentalmente.

Para a comparação e caracterização de CRNs, duas grandezas mostram-se importantes. A primeira é a chamada Função Distribuição Radial, que mede basicamente o número de átomos a uma determinada distância de um centro. Para estruturas cristalinas, essa função apresenta apenas alguns picos bem definidos, já que nesses materiais os átomos estão posicionados de forma periódica e organizada. Na Figura 4.1, verifica-se a concordância da distribuição calculada de uma CRN obtida pelo algoritmo desenvolvido, com o algoritmo de WWW (8) e com uma amostra experimental.

Com a certeza de que o método desenvolvido gera CRNs com propriedades estatísticas semelhantes às observadas experimentalmente e por outros modelos teóricos, passou-se para a

etapa que tanto se almejava: gerar uma multiplicidade de estruturas amorfas com diferentes concentrações de carbono nas hibridizações sp^3 , sp^2 e sp . O problema é que, para que se possa mapear as propriedades estatísticas de estruturas tão diferentes, um número grande de redes (pelo menos 100) é necessário. Somente assim é possível fazer médias sobre cada configuração e interpolar os resultados obtidos para estruturas com proporções quaisquer de átomos em distintas coordenações.

O maior empecilho para essa tarefa é que o tempo que o algoritmo necessita para a confecção de uma CRN é muito grande – cerca de um mês e meio para uma estrutura com 1024 átomos. Adicionalmente, é muito difícil paralelizar o código, já que o algoritmo de *Simulated Annealing* é intrinsecamente serial.

Ainda assim, existe um fato sobre o qual se pode tirar vantagem: o processo de geração de uma rede é independente do de gerar outra. Dessa forma, vários computadores, a princípio, poderiam se dedicar a essa tarefa. A dificuldade nisso é encontrar um número tão grande de computadores e uma maneira eficiente de gerenciar os resultados.

Esse obstáculo é contornado utilizando-se um sistema de computação em *grid*, como será apresentado a seguir. Dessa forma, tem-se uma maneira automática e organizada para se trabalhar com a geração simultânea de centenas de CRNs.

4.3 Implementação em Grid

Na Universidade de Caxias de Sul (UCS) e em diversas outras instituições, existe um grande número de computadores subutilizados por estarem ligados apenas durante o período letivo. Para que essa capacidade computacional ociosa possa ser aproveitada, foi desenvolvido por André L. Martinotto, Luciano A. Cassol e Vanius Gava uma grade computacional institucional, a GridUCS (uma Grade Institucional para Simulação de Materiais Avançados). Essa infraestrutura conta atualmente com 241 computadores não dedicados⁴, isto é, computadores que só serão efetivamente utilizados pelo grid durante a noite.

Esses computadores estão dotados de 3 Sistemas Operacionais: Windows XP e Linux Suse 10 (*Kernel* versão 2.6.13.15) que são utilizados por alunos em atividades de ensino (aulas, cursos, etc) e Linux Ubuntu 6.12 Server com *kernel* 2.6.17-10. É nessa última distribuição que

⁴45 computadores Itautec Intel Pentium IV 1.66GHz com 256Kb de cache, 256Mb de memória RAM e disco rígido de 20Gb; 76 computadores Dell Intel Pentium IV 2.6GHz HT com 512Kb de cache, 256Mb de memória RAM e disco rígido de 40Gb; 60 computadores HP AMD Athlon 64 2.2GHz com 512Kb de cache, 1Gb de memória RAM e disco rígido de 80Gb e 60 computadores HP Intel Pentium IV 3.2GHz com 2Mb de cache, 512Mb de memória RAM e disco rígido de 160Gb.

estão instaladas as ferramentas necessárias para disponibilizar os recursos do equipamento para a grade computacional.

Além dos 241 computadores não dedicados descritos acima, fazem parte ainda dessa grade computacional 3 clusters de computadores com as seguintes configurações:

- Tortei: *cluster* do departamento de informática da Universidade de Caixas do Sul, composto de 10 computadores sendo: 1 servidor *Intel Pentium III* 866MHz Dual Processor, 256Kb de memória cache, 128Mb de memória RAM, 40Gb de disco rígido e 9 nodos de processamento *Intel Pentium III* 866MHz, 256Kb de cache, 128Mb de memória RAM, 10Gb de disco rígido. Todos os computadores possuem Sistema Operacional Linux Ubuntu Server 6.10 com versão do *Kernel 2.6.17-10-server*. A interconexão dos computadores é feita através de uma rede local do tipo *Fast-ethernet*.
- Polentao: *cluster* do departamento de informática da Universidade de Caixas do Sul, composto de 21 computadores, sendo 1 servidor e 20 nodos de processamento. A configuração de cada um dos computadores do *cluster* é a seguinte: Intel Pentium IV HT 2.8Ghz HT, 512Kb de memória cache, 1024Mb de memória RAM, 40Gb de disco rígido. Todos os computadores possuem Sistema Operacional Sistema operacional *Scientific Linux IV* com versão do *Kernel 2.6.9-42.0.10* e a interconexão dos mesmos é feita através de uma rede local do tipo *Fast-ethernet*.
- Hal: *cluster* do departamento de Física e Química da Universidade de Caxias do Sul. Esse *cluster* é composto por 12 computadores sendo: 1 servidor *Intel Pentium IV* HT 3.0Ghz, 1024Kb memória *cache*, 1,5Gb de memória RAM, 40Gb de disco rígido, 10 nodos *Intel Celeron* 2.66Ghz, 256Kb de memória *cache*, 40Gb de disco rígido e 1 nodo *Intel Pentium IV* 2.8Ghz *Dual Processor*, 1024Kb memória *cache*, 1,5Gb de memória RAM, 40Gb de disco rígido. Todos os computadores possuem de Sistema operacional *Scientific Linux IV* com *Kernel 2.6.9-42.0.10* e a interconexão dos mesmos é feita através de uma rede local do tipo *Fast-ethernet*.

Para o gerenciamento desse *grid* utilizou-se inicialmente a plataforma OurGrid(14), desenvolvida pela Universidade de Campina Grande com objetivo de fornecer um ambiente de execução de aplicações do tipo *bag-of-task* (tarefas independentes e que não se comunicam durante suas execuções). Optou-se pela utilização dessa plataforma devido principalmente a sua simplicidade em relação a outras ferramentas testadas, como por exemplo, Condor e Globus.

A implementação dos cálculos de CRNs no *grid* foi feita da seguinte forma: cada computador executa o *annealing* de uma estrutura por uma hora. Depois desse tempo, ele retorna

a estrutura parcial obtida para o servidor (no formato de um arquivo *dump*), o qual reenvia o arquivo para uma outra máquina e armazena um backup local. Foi escolhido esse tempo de processamento de uma hora porque o valor é ao mesmo tempo grande bastante para minimizar a comunicação entre as estações clientes e o servidor, como pequeno suficiente para minimizar a quantidade de informação perdida numa eventual falta de luz ou desligamento incorreto de um computador. Esse esquema de comunicação utilizando arquivos *dump*, porém, não é suportado pela plataforma Ourgrid. Para que esse sistema de submissão de arquivos funcionasse, foi necessário a utilização de uma série de *scripts*, os quais foram desenvolvidos por Vanius Gava na própria Universidade de Caxias do Sul.

Uma vez implementado um sistema de *grid* robusto, passou-se para a fase de avaliação da implementação do algoritmo nessa plataforma. No último dos testes realizados, foram geradas 160 CRNS, as quais possuíam 512 ou 1024 átomos. Foram necessárias até 66 horas para a conclusão do *annealing* das redes de 512 átomos, e 105, para as de 1024. Enquanto que o *grid* executou os cálculos em menos de uma semana, o tempo equivalente de processamento serial para todas as CRNs é de 7532 horas. Ou seja, o mesmo cálculo, executado em um único computador, demoraria 10 meses. Para o último processamento, que foi a geração de 300 redes, o tempo gasto no *grid* foi de dois meses, o equivaleria a 17 anos de cálculo serial. A plataforma *grid*, portanto, tem um papel central para a viabilidade do método desenvolvido de geração de CRNs.

5 Propriedades Elásticas de CRNs

Assim que se tinha à disposição uma plataforma robusta para a geração de CRNs, passou-se para a fase de gerar as redes sobre as quais se calculariam as propriedades elásticas. Foram enviados, no total, 300 arquivos para o grid: 100 deles correspondiam a redes contínuas aleatórias com 1024 átomos (como, por exemplo, a da Figura 5.1), e os 200 restantes, a CRNs com 2048 átomos. A variação no número de átomos foi útil para justificarmos que os tamanhos das redes estão próximos do limite termodinâmico de dimensões infinitas. Conforme se pode verificar no gráfico 5.2, o módulo volumétrico calculado para redes de 1024 – como será explicado mais tarde – praticamente coincide com o calculado para redes de 2048, para um determinado grupo de átomos com coordenação média próxima a quatro. Note que, mesmo que as redes tenham uma coordenação média semelhante, há uma variação no módulo elástico, o que indica que as redes possuem uma diferença estrutural não-desprezível e que leva a diferentes propriedades físicas observadas. Porém, como as médias dos módulos elásticos dos dois casos coincidem, os sistemas possuem um número suficiente grande de átomos para simular um sólido sem periodicidade real.

Algumas pequenas modificações tiveram que ser feitas *a posteriori* nas redes geradas: nem todos os átomos terminavam nas proporções de coordenação desejadas ¹. A princípio, isso não representa um grande problema pela pequena quantidade de átomos errados, mas alguns centros haviam adquirido uma coordenação não-usual. Alguns poucos átomos de carbono, por exemplo, tinham cinco vizinhos, enquanto que alguns outros estavam isolados. Mesmo que na natureza existam alguns poucos átomos de carbono em coordenações não-usuais, e mesmo que eles, na prática, não alterem muito as propriedades das redes, é difícil de tratar com esses centros com potenciais empíricos.

Quando se tentou utilizar as estruturas dessas redes para cálculos posteriores com o potencial de Brenner, o cálculo demorava um tempo muito grande, e passava-se por algumas dificuldades matemáticas, como matrizes singulares. O problema é que os potenciais empíricos não

¹fato compreensível, já que o método de SA não encontra necessariamente o mínimo global para a FC, mas sim um mínimo local razoavelmente pequeno

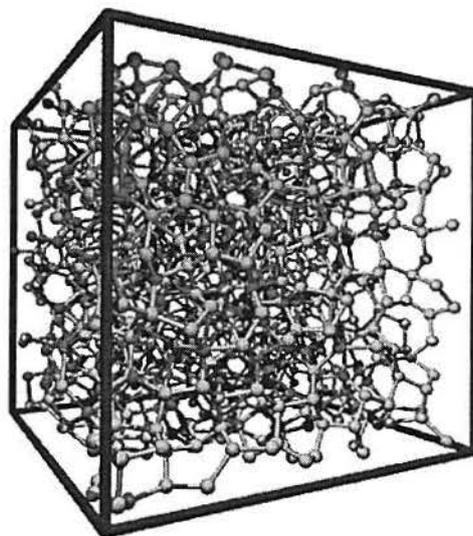


Figura 5.1: Exemplo de uma CRN de 1024 átomos gerada. As arestas delimitam o cubo periódico no qual a rede se encontra.

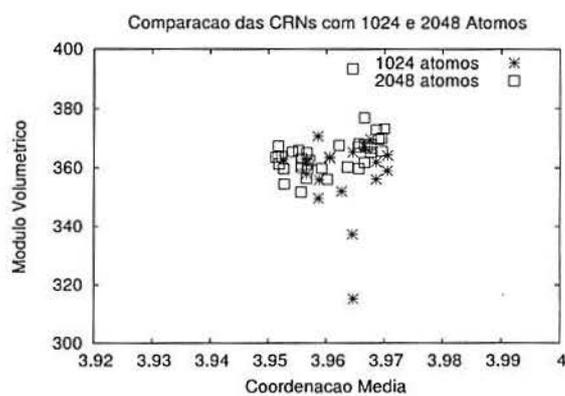


Figura 5.2: Comparação do módulo volumétrico em função da coordenação média das redes de 1024 e 2048 átomos.

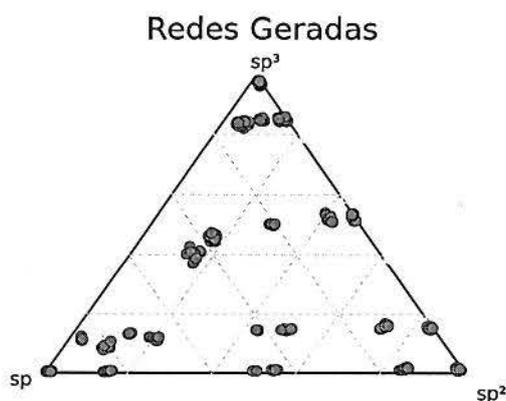


Figura 5.3: Cada ponto representa uma CRN com um determinada concentração de carbono na hibridização sp^3 , sp^2 e sp

são parametrizados para trabalharem com carbono nessas situações incomuns. A solução encontrada foi simplesmente remover esses átomos com coordenações estranhas. Na maior parte dos casos, poucos átomos foram removidos (menos de 0,5% do total) e a rede não apresentava uma mudança estrutural notável. Por mais simples que seja, essa solução nos possibilitou o cálculo posterior de propriedades físicas das redes com potenciais empíricos.

Uma vez que se tinham as redes corrigidas, passou-se para a penúltima parte, otimizar as estruturas utilizando o potencial de Brenner. Utilizou-se o programa Gulp para essa tarefa, já que é um pacote bastante utilizado para simulações envolvendo sistemas periódicos(15). A otimização estrutural é um passo importante do trabalho, já que a CRN deve estar em uma situação de mínima energia em relação ao potencial de Brenner antes que as propriedades elásticas possam ser calculadas por esse potencial. Agora, no momento em que se tem uma CRN razoavelmente estável, é de se esperar que o potencial empírico utilizado não vá causar uma grande mudança estrutural na rede, e, por isso, essa otimização estrutural será uma tarefa rápida. Efetivamente, esses cálculos não demoraram mais do que duas horas por rede.

Por fim, tendo em mãos as redes relaxadas com um potencial fisicamente realista, pode-se utilizar essa mesma teoria atômica para calcular as propriedades elásticas das CRNs. A partir das componentes elásticas das redes calculadas pelo programa Gulp, conseguiu-se o valor do módulo volumétrico dessas 300 redes.

Construiu-se, a partir de uma interpolação gaussiana dos resultados obtidos, uma série de gráficos ternários, como o da Figura 5.3. Pode-se verificar que o canto inferior esquerdo corresponde a uma estrutura no qual todos os carbonos são sp (coordenação 2); no canto inferior direito, todos átomos são hibridizados sp^2 (coordenação 3) e no topo, todos são sp^3 (coorde-

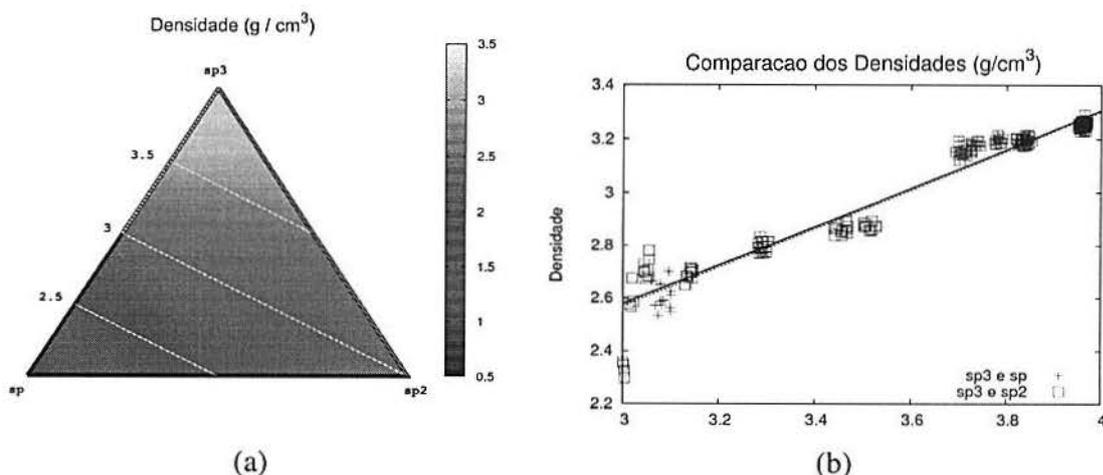


Figura 5.4: a) Densidade de redes de 1024 e 2048 átomos em função da coordenação dos átomos. As linhas brancas denotam regiões com coordenação média constante. b) Dois cortes da superfície da figura anterior. Os pontos próximos do corte verde (com poucos átomos sp^2) são marcados com cruzes, e os próximos ao corte vermelho (com poucos átomos sp), quadrados. Os dois conjuntos de pontos foram ajustados a retas. Como não é possível observar uma diferença entre as retas sobrepostas, pode-se afirmar que a densidade depende, em primeira aproximação, apenas da coordenação média dos átomos.

nação 4). Para esse gráfico, cada ponto representa uma rede gerada com uma determinada concentração de carbono na hibridização sp^3 , sp^2 e sp .

Na Figura 5.4.a, representa-se também em um gráfico ternário a densidade da rede. Note que vários pontos do gráfico correspondem a redes com a mesma coordenação média: a mediatriz da aresta esquerda do gráfico (que passa pelo vértice direto inferior), por exemplo, corta uma região do gráfico na qual todos os pontos têm coordenação média de 3. De forma similar, toda reta paralela a essa delimita uma região com coordenação média constante. Com o auxílio dessas linhas, pode-se notar que a densidade é aproximadamente constante para uma dada coordenação média, isto é, o gráfico não sofre grande alteração nas retas perpendiculares à aresta esquerda do triângulo.

Para esclarecer essa idéia, dois cortes da superfície estão representados no gráfico 5.4.b. A linha em vermelho representa um corte considerando-se redes com carbono hibridizado predominantemente na forma sp^2 e sp^3 , e a em verde, redes com átomos sp e sp^3 . Nota-se que não existe uma variação significativa na densidade nas duas curvas, tanto pelas proximidades dos pontos do gráfico, quanto pela similaridade das retas ajustadas para cada caso. Por isso, pode-se dizer que a densidade é uma propriedade que depende apenas da coordenação média dos átomos.

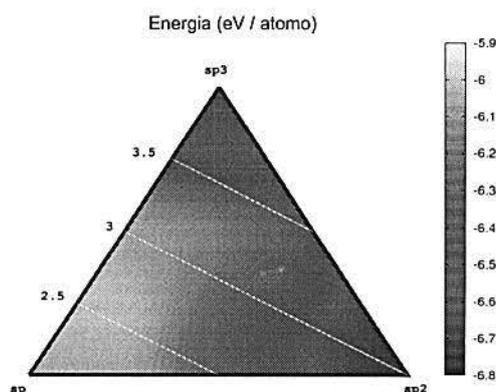


Figura 5.5: Energia por átomos de redes de 1024 e 2048 átomos em função da coordenação dos átomos. Note que o valor dessa grandeza não permanece constante nas linhas brancas e, portanto, não é uma função da coordenação média dos átomos. Para efeito de comparação, a energia do diamante calculada pelo mesmo potencial é de -7.2 eV/átomo.

Esse fato pode ser entendido se considerarmos que, diferentemente do caso cristalino, o empacotamento dos átomos em materiais amorfos não muda consideravelmente com a coordenação dos carbonos presentes. Assim, a densidade dependerá basicamente das distâncias interatômicas entre os átomos de carbonos. Como a distância entre dois átomos sp^2 não é muito diferentes da distância entre um centro sp e um outro sp^3 , a densidade depende fortemente da coordenação média dos átomos.

É interessante de se notar que a estrutura do diamante, mesmo tendo um fator de empacotamento pequeno de 0,34, apresenta uma densidade de $3,51\text{g}/\text{cm}^3$ (2), valor maior do que o encontrado em qualquer outra rede contínua aleatória.

Uma propriedade física das CRNs que não depende da coordenação média é a energia por átomo. Claramente, conforme o gráfico 5.5, o valor calculado dessa grandeza varia bastante nas linhas de hibridização constante. É interessante de se notar que, para redes de coordenação elevada, a presença de carbono sp^3 diminui a energia da rede, mas para estruturas com coordenação média menor, é a presença do carbono sp^2 que diminui a energia. Isso sugere que estruturas amorfas que não possuam uma coordenação muito elevada podem ser mais estáveis se compostas de carbono predominantemente na hibridização sp^2 do que uma mistura das hibridizações sp e sp^3 . Esse quadro se inverte para materiais de alta coordenação média.

É apresentado no gráfico 5.6.a o cálculo de maior interesse: o módulo volumétrico das redes. A princípio, se poderia afirmar que existe uma correlação forte entre o módulo volumétrico

²1,42Å contra 1,37 Å

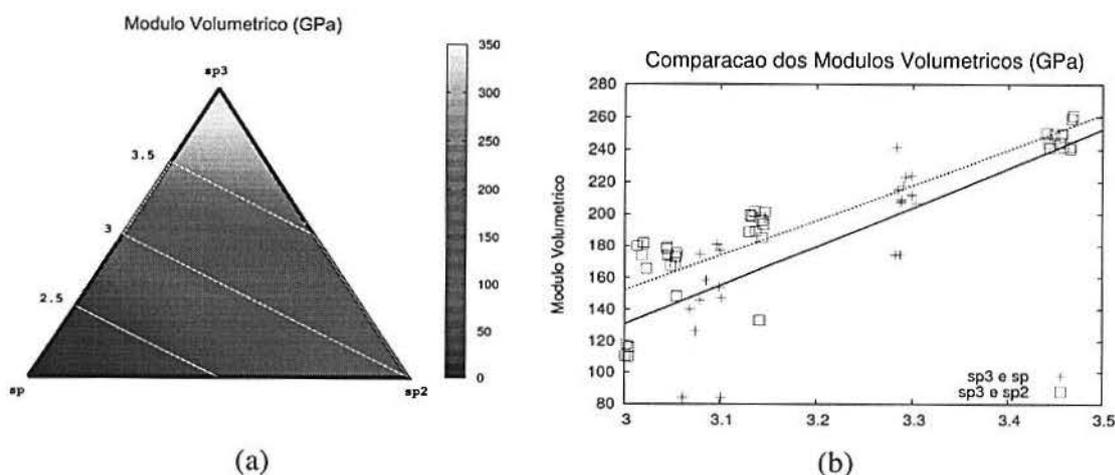


Figura 5.6: a) Módulo volumétrico para redes de 1024 e 2048 átomos em função da coordenação dos átomos. Um aumento dessa grandeza está relacionada a um material mais duro. b) Dois cortes da superfície da figura anterior (utilizou-se o método que descrito na Figura 5.4). Nesse caso, porém, existe uma variação entre as retas ajustadas; apenas a coordenação média, portanto, não define o módulo elástico das redes.

e a coordenação média: de fato, não parece haver uma variação significativa nessa grandeza nas linhas brancas de coordenação média constante. Porém, podem-se novamente fazer cortes nessa superfície – da mesma forma como foi feito para o caso da densidade – para que seja mais fácil a visualização da dependência ou não de um caminho particular nessa superfície para o valor do módulo volumétrico.

Conforme a Figura 5.6.b, é possível notar uma diferença não-desprezível do módulo elástico dependendo do corte escolhido da superfície de coordenação. Isso indica que, por mais que exista uma tendência dos materiais amorfos de carbono a se tornarem mais rígidos com o aumento da coordenação média, apenas esse critério é insuficiente para caracterizar por completo essa grandeza.

Por fim, um último estudo realizado envolveu a utilização de hidrogênio. Apesar de que já se realizaram trabalhos envolvendo a presença desse átomo em sólidos amorfos de carbono, com a conclusão de que o hidrogênio leva ao amaciamento desses materiais (16), nunca se realizou esse estudo levando-se em consideração CRNs com proporções diversas de carbono nas hibridizações sp^3 , sp^2 e sp . Uma solução para isso é a alteração da Função Custo de forma a que ela contemple também átomos de hidrogênio. Dessa forma, pode-se especificar, por exemplo, que todo centro que realizasse apenas uma ligação seria um átomo de hidrogênio, ao invés de um átomo de carbono em uma hibridização não-usual.

Dado o tempo necessário para a realização dos cálculos, tomou-se uma solução mais rápida

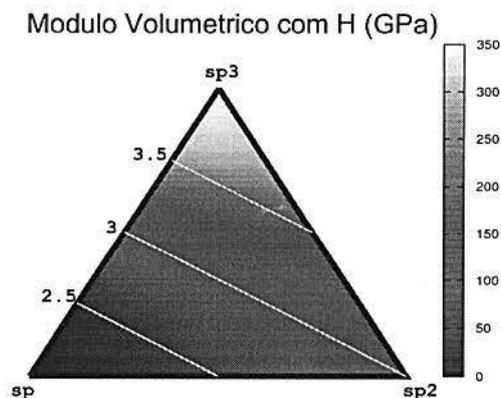


Figura 5.7: Módulo volumétrico para CRNs com uma pequena concentração de hidrogênio. Note o amaciamento das estruturas sp^2 .

para o estudo de CRNs com hidrogênio. Para tanto, devemos nos recordar que, no momento da geração das 300 CRNs, alguns átomos de carbono foram excluídos por terem uma coordenação não-usual. Agora, ao invés de simplesmente excluirmos os átomos de carbono com coordenação unitária, pode-se transformar esses centros em hidrogênio. A partir daí, seguem-se os mesmos passos anteriores e calculou-se, então, as propriedades físicas desse novo conjunto de redes, agora com uma pequena concentração de hidrogênio (cerca de 0,4%).

Os gráficos de densidade e de energia não apresentam variação significativa para redes com hidrogênio, e, portanto, não serão incluídos. Porém, conforme a Figura 5.7, o módulo volumétrico apresenta uma significativa redução para redes sp^2 , o que novamente contraria a hipótese da dependência dessa grandeza unicamente com a coordenação média dos átomos.

6 Conclusão

Apresentou-se, neste trabalho, a importância de estudos sobre materiais amorfos de carbono; mostrou-se brevemente as limitações dos modelos existentes para a geração computacional de redes de carbono. Partindo do pressuposto de que a criação desses materiais é um problema predominantemente configuracional, desenvolvemos uma solução robusta para a geração de CRNs, de tal forma a poder-se especificar *a priori* a hibridização final dos átomos da rede e expandir o algoritmo para a inclusão de quaisquer outros vínculos desejados.

Como foi mostrado, a Função Custo proposta foi adequada para o problema, já que, ao mesmo tempo em que seus mínimos coincidem com os mínimos de energia da rede, há uma dependência com a coordenação dos átomos. A utilização do método de *Simulated Annealing* foi eficaz para a otimização da FC e, portanto, para a geração das estruturas de carbono.

A implementação em *grid* foi fundamental para o sucesso do método desenvolvido pela complexidade computacional envolvida. Nesse aspecto, o GridUCS mostrou-se muito eficiente no gerenciamento de uma multiplicidade de tarefas: seu sistema automatizado ligava os computadores clientes e executava as diversas tarefas agendadas. O funcionamento do *grid* de forma transparente para o usuário final foi imprescindível para que houvesse uma adesão dos computadores da universidade à plataforma.

Os resultados obtidos da geração de 300 CRNs foram igualmente interessantes. Confirmou-se que existe uma tendência dos materiais a tornarem-se mais rígidos com o aumento da coordenação média dos átomos, no entanto foi apontado que essa dependência não é trivial. Para redes com a mesma coordenação média, observou-se uma variação do valor do módulo elástico, fato explicado pelos diferentes arranjos espaciais dos átomos. Mesmo com a suavização e interpolação dos resultados em um gráfico ternário, continuou-se a observar uma variação no módulo volumétrico não apenas com a coordenação média, e essa situação se tornou ainda mais complexa no caso de redes com uma pequena concentração de hidrogênio.

Uma vez que uma pequena quantidade de hidrogênio pode mudar de forma considerável o módulo volumétrico das redes, pode-se perguntar igualmente o efeito de outros elementos nas

CRNs. Como muitos filmes amorfos têm uma pequena proporção de nitrogênio, oxigênio e *dangling-bonds*, é importante uma revisão dos conceitos e das aproximações empregadas para o tratamento de carbono amorfo.

O desenvolvimento de um método flexível e eficiente para a geração de CRNs abre uma nova janela para a ciência dos materiais: propriedades de estruturas antes difíceis de serem criadas podem agora ser previstas. A capacidade do método apresentado de varrer as propriedades dos materiais em função da coordenação dos átomos torna-se muito útil nesse contexto. Essa eficácia é somada à facilidade em se expandir o código para contemplar outros elementos químicos. Dessa forma, é possível simular CRNs mais próximas de materiais observados experimentalmente. Espera-se que o método desenvolvido seja útil para futuros trabalhos com carbono amorfo; em particular, pode-se agora considerar a variação do módulo volumétrico com a presença de uma determinada fração de hidrogênio, bem como calcular propriedades óticas, como espectro Raman, para uma multiplicidade de redes.

Referências Bibliográficas

- 1 IMMEL, D. S. *PD Dr. Stefan Immel Webpage*. 2007. Acesso em: novembro de 2007. Disponível em: <<http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immел/tutorials/orbitals/hydrogenic.html>>.
- 2 KITTEL, C. *Introduction to Solid States Physics*. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1968.
- 3 CARBON: The Future Material for Advanced Technology Applications. [S.l.]: Springer, 2006.
- 4 CUSACK, N. E. *The Physics of Structurally Disordered Matter*. [S.l.]: IOP Publishing, Bristol Edition, 1987.
- 5 MATHIOUDAKIS, C. et al. Physical trends in amorphous carbon: A tight-binding molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, APS, v. 70, n. 12, p. 125202, 2004.
- 6 ZACHARIASEN, W. H. Atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 54, p. 3841, 1932.
- 7 BEEMAN, D. et al. Modeling studies of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 30, n. 2, p. 870–875, Jul 1984.
- 8 WOOTEN, F.; WINER, K.; WEAIRE, D. Computer generation of structural models of amorphous si and ge. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 54, n. 13, p. 1392–1395, Apr 1985.
- 9 HE, H.; THORPE, M. F. Elastic properties of glasses. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 54, n. 19, p. 2107–2110, May 1985.
- 10 BRENNER, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 42, n. 15, p. 9458–9471, Nov 1990.
- 11 KYNOCH BIRMINGHAM, E. *International Table for X-Ray Crystallography*. [S.l.: s.n.], 1962.
- 12 KIRKPATRICK, S.; GELATT C. D., J.; VECCHI, M. P. Optimization by Simulated Annealing. *Science*, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983.
- 13 GILKES, K. W. R.; GASKELL, P. H.; ROBERTSON, J. Comparison of neutron-scattering data for tetrahedral amorphous carbon with structural models. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 51, n. 18, p. 12303–12312, May 1995.
- 14 OURGRID. *Ourgrid*. 2007. Acesso em: julho de 2007. Disponível em: <<http://www.ourgrid.org>>.

15 GALE, J. D.; ROHL, A. L. The general utility lattice program (gulp). *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 29, p. 291–341, 2003.

16 TERSOFF, J. Structural properties of sp^3 -bonded hydrogenated amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 44, n. 21, p. 12039–12042, Dec 1991.