

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**PROPRIEDADES ELÁSTICAS DE REDES  
CONTÍNUAS ALEATÓRIAS DE CARBONO  
GERADAS POR *SIMULATED ANNEALING* \***

Felipe Homrich da Jornada

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Cláudio Antônio Perottoni e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre  
2010

---

\*Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

# Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao Prof. Cláudio Perottoni pela orientação no trabalho e por toda sua ajuda, disposição e dedicação, desde a minha iniciação científica. Agradeço também aos amigos e professores do Laboratório de Altas Pressões, em especial à Prof.<sup>a</sup> Naira Balzaretti.

Agradeço também aos meus pais pelo apoio e paciência que tiveram durante a confecção deste trabalho, e aos meus amigos.

Por fim, dedico um agradecimento especial à minha noiva Ana Clara, por todo seu amor, carinho e atenção, e, como se não bastasse, por estar sempre disposta a corrigir uma dissertação de Física.

# Resumo

Neste trabalho apresenta-se um método para a geração computacional de estruturas amorfas de carbono com vínculos estruturais arbitrários. O método utiliza o algoritmo de *Simulated Annealing* para encontrar o mínimo global de uma Função Custo simples, mas cuidadosamente proposta para a geração de carbono amorfo. Essa Função Custo consiste em um primeiro termo que penaliza configurações de alta energia, e em um segundo que dificulta a formação de materiais que possuam átomos de carbono em hibridizações indesejáveis. Um terceiro termo opcional que segrega átomos com coordenações distintas também foi implementado, de forma a proporcionar um controle no grau de homogeneidade da estrutura final. Utilizando essa abordagem, um conjunto de 90 estruturas amorfas de carbono foi gerado, preenchendo quase todas as possíveis combinações de carbono nas hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . O módulo volumétrico dos materiais foi subsequentemente calculado através do potencial empírico de Brenner. Com base na aproximação de campo médio de Phillips e Thorpe, o módulo volumétrico foi ajustado em uma lei de potência, e a transição de fase de estruturas flexíveis para rígidas ocorreu para uma coordenação média  $\bar{z}_p = 2,10 \pm 0,11$  com um expoente  $\nu = 1,51 \pm 0,17$ . Os resultados obtidos sugerem que o módulo volumétrico depende fortemente da coordenação média, o que vai de acordo com dados da literatura. No entanto, para estruturas heterogêneas, a correlação entre o módulo volumétrico e a coordenação média diminui. Utilizando as 90 estruturas geradas, construiu-se também um banco de dados de funções de distribuição radial (RDFs), e as RDFs das estruturas geradas foram comparadas com a literatura. Por fim, mostrou-se que o método deste trabalho pode ser facilmente modificado para incluir efeitos como a presença de hidrogênio e defeitos químicos, e características estruturas como a presença ou não de anéis de carbono.

# Abstract

In this work a method to generate amorphous structures with arbitrary structural constraints is described. This method employs the Simulated Annealing algorithm to minimize a simple yet carefully tailored Cost Function (CF). The Cost Function is composed of two parts: a simple harmonic approximation for the energy-related terms and a cost that penalizes configurations that do not have atoms in the desired coordinations. Using this approach, a set of 90 amorphous carbon structures was generated, spawning nearly all the possible combinations of  $sp$ ,  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridizations. The bulk moduli of this set of amorphous carbon structures was calculated using Brenner's potential. Following Phillips' and Thorpe's mean field approximation, the bulk modulus for homogeneous structures was adjusted to a power law, and the floppy to rigid phase transition was found to occur at a mean coordination  $\bar{z}_p = 2,10 \pm 0,11$  with an exponent  $\nu = 1,51 \pm 0,17$ . A modified Cost Function that segregates carbon with different hybridizations is also presented, and another set of structures was generated. With this new set of amorphous materials, the correlation between the bulk modulus and the mean coordination weakens. Using the 90 generated structures, a database of radial distribution functions (RDFs) was also built, and the structures' RDFs were compared with the literature. Finally, it is shown that the method proposed can be easily modified to explore the effects on physical properties of the presence of hydrogen, dangling bonds, and structural features such as carbon rings.

# Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Símbolos

Lista de Acrônimos

1	Introdução	p. 11
2	Simulação Computacional de Carbono Amorfo	p. 15
2.1	Carbono . . . . .	p. 15
2.2	Carbono Amorfo . . . . .	p. 18
2.3	Aproximação de Campo Médio . . . . .	p. 23
2.4	Proposta de Método para a Geração de Carbono Amorfo . . . . .	p. 25
3	Geração de Carbono Amorfo por <i>Simulated Annealing</i>	p. 27
3.1	Otimização por <i>Simulated Annealing</i> . . . . .	p. 27
3.2	Descrição da Função Custo . . . . .	p. 34
3.3	Implementação Computacional . . . . .	p. 39
3.4	Validação do Algoritmo . . . . .	p. 44
4	Resultados e Discussão	p. 48
4.1	Estratégia Computacional . . . . .	p. 48
4.2	Módulo Volumétrico . . . . .	p. 52

5 Conclusão	p. 60
Referências Bibliográficas	p. 63
Apêndice A – Representação das Hibridizações em um Triângulo Equilátero	p. 69
Apêndice B – <i>Amorph</i> , o <i>Software</i> de Geração de CRNs	p. 71
B.1 Arquivos de Entrada e de Saída . . . . .	p. 71
B.2 Formato dos Arquivos de Entrada . . . . .	p. 73
B.3 Exemplo de Arquivos de Entrada e Saída . . . . .	p. 74
B.3.1 Exemplo para o Arquivo de Entrada <code>pre.in</code> . . . . .	p. 74
B.3.2 Exemplo para o Arquivo de Entrada <code>crn.import</code> . . . . .	p. 74
B.3.3 Exemplo para o Arquivo de Saída <code>pre.out</code> . . . . .	p. 75
B.3.4 Exemplo para o Arquivo de Entrada <code>crn.in</code> . . . . .	p. 75
B.3.5 Exemplo de Saída Padrão do <i>Software</i> para o Arquivo <code>crn.in</code> .	p. 75

# Lista de Figuras

2.1	Configurações Eletrônicas do Carbono . . . . .	p. 16
2.2	Representação dos Orbitais do Átomo de Carbono . . . . .	p. 17
2.3	Representação de Algumas Estruturas de Carbono . . . . .	p. 18
2.4	Representação do Método de WWW . . . . .	p. 21
3.1	Efeito do <i>Annealing</i> sobre o Mínimo Encontrado da FC . . . . .	p. 31
3.2	Probabilidade de um Movimento ser Aceito em Função da Temperatura	p. 33
3.3	Comparação da Função Custo com o Potencial de Brenner . . . . .	p. 39
3.4	Esquema das Subcélulas para Particionar o Espaço . . . . .	p. 41
3.5	Esquema das Listas de Ligações . . . . .	p. 42
3.6	Probabilidade de uma Simulação Gerar um Estrutura de Diamante . .	p. 46
3.7	Larguras Angulares de CRNs em Função do Número de Partículas . . .	p. 47
4.1	Hibridizações Iniciais das CRNs Geradas . . . . .	p. 49
4.2	Exemplo de Algumas CRNs Geradas . . . . .	p. 53
4.3	Dependência do Módulo Volumétrico nas Hibridizações do Carbono . .	p. 54
4.4	Variação do Módulo Volumétrico em Função da Coordenação Média . .	p. 56
4.5	Comparação de CRNs com e sem Regiões Flexíveis . . . . .	p. 57
4.6	Comparação da RDF Gerada pelo Algoritmo com a Literatura . . . . .	p. 59
A.1	Representação das Hibridizações em um Triângulo Equilátero . . . . .	p. 69
B.1	Diagrama de Utilização do <i>Software</i> de Geração de CRNs . . . . .	p. 72

# Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros das Regiões de <i>Annealing</i> . . . . .	p. 32
3.2	Parâmetros da Função Custo . . . . .	p. 38
4.1	Comparação dos Parâmetros Ajustados para o Módulo Volumétrico . .	p. 57
B.1	Principais Variáveis Reconhecidas pelo <i>Software</i> . . . . .	p. 79

# Lista de Símbolos

$B$	Módulo Volumétrico
$T$	Temperatura
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\Phi$	Função Custo
$\phi_E$	Custo de Energia da Função Custo
$\phi_V$	Custo de Coordenação da Função Custo
$\phi_H$	Custo de Heterogeneidade da Função Custo
$\lambda_E$	Peso do Custo de Energia na Função Custo
$\lambda_C$	Peso do Custo de Coordenação na Função Custo
$\lambda_H$	Peso do Custo de Heterogeneidade na Função Custo
$\bar{z}$	Coordenação Média
$\bar{z}_p$	Valor Crítico da Coordenação Média (Transição de Fase)
$G$	Função Distribuição Radial Reduzida
$\mathcal{S}$	Região onde a FC é Recomputada

# Lista de Acrônimos

a-C	Carbono Amorfo ( <i>amorphous carbon</i> )
a-D	Carbono Amorfo 100% sp <sup>3</sup>
ta-C	Carbono Amorfo Tetraédrico (rico em carbono sp <sup>3</sup> )
CRN	Rede Contínua Aleatória ( <i>Continuous Random Network</i> )
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DFT	Teoria do Funcional da Densidade ( <i>Density Functional Theory</i> )
DM	Dinâmica Molecular
FC	Função Custo
NPT	<i>Ensemble</i> isobárico-isotérmico
RDF	Função Distribuição Radial ( <i>Radial Distribution Function</i> )
RMC	Monte Carlo Reverso ( <i>Reverse Monte Carlo</i> )
SA	<i>Simulated Annealing</i>
WWW	Wooten, Winer e Weaire (algoritmo para geração de redes 100% sp <sup>3</sup> )

# 1 Introdução

A nanotecnologia pode ser entendida como a ciência de desenhar materiais e construir instrumentos com precisão atômica (1). Esse campo de estudos é de importância cada vez maior para o desenvolvimento científico e industrial, sendo objeto de importantes iniciativas governamentais, dentre elas a *National Nanotechnology Initiative*, criada pelo governo estadunidense em 2001 com o objetivo de estimular a pesquisa e o desenvolvimento da nanotecnologia (2). Para se ter uma ideia de como vem crescendo a importância desse campo, entre 2001 e 2009, as verbas destinadas ao programa norte-americano passaram de US\$ 464 mi anuais para US\$ 1,7 bi (3).

É muito difícil separar os avanços da nanotecnologia das descobertas de novos materiais de carbono, pois desde o desenvolvimento do fulereno  $C_{60}$  (4) e dos nanotubos (5), o carbono tornou-se um elemento chave para toda a nanotecnologia (6). Pode-se entender a importância desse elemento por sua versatilidade, ou seja, sua capacidade de formar sólidos e moléculas bastante distintos. O carbono é encontrado em sistemas metálicos, como planos de grafite bidimensional; em semicondutores tridimensionais duros, na forma de diamante; em moléculas de  $C_{60}$ , que podem apresentar propriedades de pontos quânticos (*quantum dots*); e em nanotubos unidimensionais (6).

Tradicionalmente, considera-se que o carbono pode ser encontrado na forma de diamante, grafite e carbono amorfo (a-C). O diamante é particularmente importante, já que é o composto natural mais duro existente (7), um dos mais incompressíveis (com um módulo volumétrico de 442 GPa) e, por isso, já é usado há bastante tempo em ferramentas de corte e abrasão (8). Além disso, apesar de todos os recentes avanços na área de ciência dos materiais e nanotecnologia, ainda não há evidência conclusiva de que exista algum composto consideravelmente mais duro que o diamante. Mesmo com a possibilidade de simularem-se materiais com ferramentas computacionais e desenharem-se certos sólidos com precisão atômica, não há na literatura científica nenhum material (real ou hipotético) cujas dureza e módulo volumétrico excedam significativamente as do diamante.

Uma possível exceção está nos materiais de carbono super-duros obtidos a partir da polimerização de fulleritas sob altas pressões e temperaturas (9, 10). Blank *et al.*, por exemplo, submetem fulereno  $C_{60}$  a pressões da ordem de 13 GPa e temperaturas da ordem de 1000 K, e reportaram valores de módulo volumétrico de até 540 GPa. Uma estrutura cristalina teórica foi proposta por Chernozatonskii *et al.* para descrever esses materiais (11). Porém, cálculos de primeiros princípios subsequentes apontaram que a estrutura proposta é mais compressível que o diamante (12), sendo dificilmente a responsável pelo caráter super-duro desses materiais. Mais tarde, em outros estudos experimentais, foi medida a dureza desses materiais polimerizados, e não foi constatada uma dureza superior à do diamante (13). A partir daí, novos estudos experimentais foram realizados e que também colocaram em dúvida a existência de materiais super-duros produzidos a partir de fulereno polimerizado (14).

Apesar da divergência quanto à existência ou não de fases polimerizadas a partir de  $C_{60}$  com dureza maior que a do diamante, um fato interessante do trabalho de Chernozatonskii *et al.* é que se obteve uma estrutura composta de uma fase cristalina e uma amorfa. Ou seja, a elevada dureza observada anteriormente pode, em princípio, ser explicada devido à fase amorfa, e não à fase cristalina.

Outros pesquisadores também estudaram o efeito de tratamentos de alta pressão e alta temperatura com fullerita. Lyapin *et al.* (15), por exemplo, determinaram que o módulo volumétrico desses materiais pode aumentar em até uma ordem de grandeza depois desses tratamentos, e outros grupos de pesquisa reportaram fases com uma elevada dureza produzidas com técnicas similares (16, 17). Porém, pela complexidade intrínseca dos materiais amorfos, ainda não se obteve uma relação universal entre as propriedades elásticas desses materiais e suas características estruturais, como densidade e coordenação média dos átomos (15). Considerando-se ainda determinadas características que os materiais amorfos podem apresentar, como a presença de anéis de diferentes tamanhos, um número variado de átomos com hibridização  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  e presença de grãos, torna-se ainda mais difícil a modelagem de sólidos amorfos e a previsão de suas propriedades elásticas.

As dificuldades de lidar com esses materiais amorfos são tanto experimentais quanto teóricas. No primeiro caso, porque é difícil variar todos os parâmetros experimentais de forma controlada para percorrer toda a variedade de materiais amorfos possíveis. No segundo, porque sistemas amorfos padecem de periodicidade cristalina, de forma que é muito custoso varrer um grande conjunto de configurações atômicas e assim descrever vários materiais dessa classe.

Nas últimas décadas, alguns métodos têm sido empregados para a geração computacional de materiais amorfos para estudar teoricamente o comportamento dessas estruturas. Esses métodos, de forma geral, conseguem descrever as propriedades elásticas de materiais razoavelmente homogêneos, mas, conforme será explicitado no próximo capítulo, não são universais o suficiente para gerar os materiais compatíveis com os produtos do processo de polimerização de fulereno, por exemplo. Para salientar as carências desses algoritmos, basta mencionar a dificuldade, por exemplo, da geração computacional de um material com um determinado número de átomos de carbono nas hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ .

O objetivo deste trabalho é apresentar um algoritmo para a geração computacional de carbono amorfo. O método tem como foco a flexibilidade em sua aplicação, possibilitando a geração computacional de carbono amorfo com vínculos estruturais arbitrários. Em princípio, varrendo-se teoricamente todas as possibilidades de carbono amorfo nas diferentes proporções atômicas na hibridização  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , pode-se encontrar algum material que exiba um módulo volumétrico superior ao do diamante, sendo assim possivelmente mais duro que esse cristal. Este trabalho também possibilita a validação da aproximação de campo médio de Phillips e Thorpe (18, 19), comumente empregada nos estudos de sistemas amorfos, segundo a qual as propriedades desses materiais dependem apenas da coordenação média dos átomos de carbono.

Mesmo que a exploração sistemática de fases amorfas de carbono não leve à proposição de um material menos compressível que o diamante, este trabalho possibilita o estudo de sistemas amorfos de carbono com grande flexibilidade. Ou seja, pode-se efetivamente estudar o efeito que uma determinada característica estrutural, como a homogeneidade da estrutura, terá sobre as propriedades do material. Pela facilidade com a qual o algoritmo é ajustado, outros vínculos estruturais, como a presença de anéis ou mesmo a presença de hidrogênio, podem ser introduzidos e seus efeitos simulados na estrutura final.

Este trabalho é dividido da seguinte forma: no Capítulo 2, é apresentada uma introdução sobre o carbono, seguida de uma revisão bibliográfica sobre os métodos de geração computacional de carbono amorfo, uma apresentação da aproximação de campo médio de Phillips e Thorpe, e uma breve introdução ao algoritmo de geração de a-C proposto neste trabalho. No Capítulo 3, expõe-se o algoritmo de geração de carbono amorfo por *Simulated Annealing*, e tanto sua formulação analítica quanto sua implementação computacional são descritas. Nesse capítulo, o algoritmo proposto também é validado frente a outras abordagens utilizadas na literatura. Por fim, no Capítulo 4, é apresentada a utilização do algoritmo para gerar 90 estruturas amorfas com diversas combinações

---

de hibridização de carbono. Calculam-se as propriedades elásticas dos materiais com um potencial empírico, e testa-se a validade da aproximação de campo médio. Também discute-se brevemente o efeito da homogeneidade sobre o módulo volumétrico de fases amorfas de carbono. Àquele capítulo seguem as conclusões deste trabalho.

## 2 Simulação Computacional de Carbono Amorfo

### 2.1 Carbono

O carbono é um elemento químico extremamente versátil. Vários materiais com propriedades muito diferentes, como o diamante – o material mais duro existente na natureza (7) – e o grafite – utilizado como lubrificante sólido por possibilitar baixo coeficiente de atrito –, são compostos unicamente por esse elemento. Estas propriedades físicas muito distintas são determinadas pela forma com que os átomos de carbono se arranjam espacialmente.

O motivo pelo qual existe uma multiplicidade de materiais de carbono com características tão distintas é a possibilidade desse elemento hibridizar-se de diferentes formas. Por hibridização entende-se a combinação de orbitais atômicos<sup>1</sup> em novos grupos de orbitais, denominados híbridos. Esse novo conjunto é geometricamente diferente do primeiro, e possibilita que átomos de carbono liguem-se das mais variadas formas.

Para entender o processo de hibridização<sup>2</sup>, deve-se compreender a configuração eletrônica do átomo de carbono. Um átomo de carbono neutro possui quatro orbitais de valência<sup>3</sup>, um do tipo  $s$  e três do tipo  $p$  (chamados  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ). Com uma pequena energia de 0,666 eV (21), o átomo de carbono passa da configuração  $^3P_0$ , na qual o orbital  $s$  e um dos orbitais  $p$  estão ocupados por dois elétrons cada, para uma configuração  $^5S_2$ , na qual cada um dos quatro orbitais é ocupado por um elétron. Esse processo está representado

---

<sup>1</sup>Formalmente, orbitais atômicos são as soluções da equação de Schrödinger para átomos hidrogenoides. Esses orbitais são comumente usados como base para a construção da função de onda de átomos com vários elétrons (20). No contexto da ciência dos materiais, orbitais também são comumente entendidos como regiões no espaço nas quais o módulo quadrático  $|\psi|^2$  das funções de onda dos átomos assume valores elevados.

<sup>2</sup>Deve-se ressaltar que as definições referentes à hibridização neste trabalho são específicas para o átomo de carbono.

<sup>3</sup>Na química, o termo camada de valência é utilizado para descrever o conjunto de orbitais com maior número quântico principal, sendo normalmente os orbitais mais afastados do núcleo. São esses orbitais de valência que normalmente tomam parte das reações químicas.

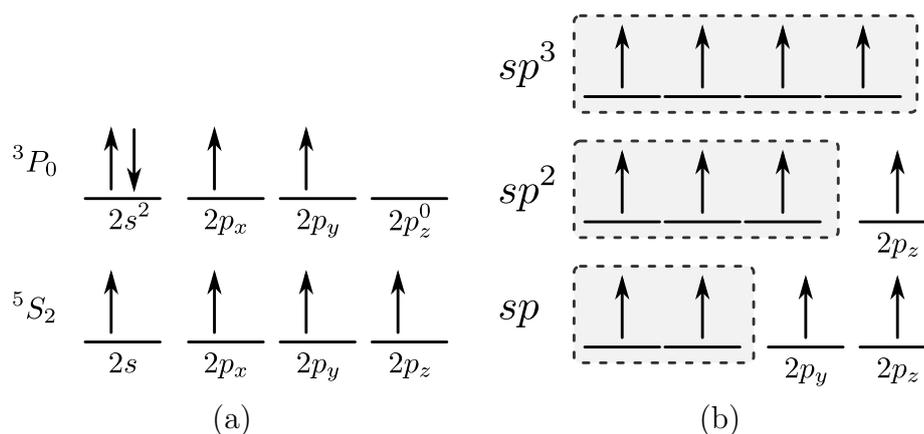


Figura 2.1: a) As configurações  ${}^3P_0$  e  ${}^5S_2$  do carbono estão representadas. A figura de um elétron ocupando um orbital bem definido é uma aproximação, mas descreve bem o processo de hibridização. É a configuração  ${}^5S_2$  que permite ao carbono se hibridizar e formar quatro ligações covalentes. b) Distribuição dos elétrons de valência nos orbitais híbridos do carbono.

na Figura 2.1.

O orbital do tipo  $s$  possui simetria esférica, e os três orbitais  $p$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) possuem forma de haltere. A Figura 2.2 apresenta uma representação do orbital  $s$  e dos orbitais  $p$ . Quando o átomo de carbono está na configuração  ${}^5S_2$ , os orbitais podem combinar-se – ou hibridizar-se – de diferentes formas. Dependendo do número de vizinhos de um centro, isto é, de sua coordenação, os orbitais de um átomo de carbono tendem a se combinar de uma forma particular. 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  $\sigma$  – diametralmente opostas, fortes e localizadas – enquanto que os orbitais  $p$  que não se hibridizaram geram duas ligações  $\pi$  – mais fracas e deslocalizadas.

Caso haja três vizinhos, o carbono tende a se hibridizar na forma  $sp^2$ . Trata-se, agora, da combinação do orbital  $s$  com dois do tipo  $p$ . O orbital  $sp^2$  resultante permite que o átomo realize três ligações  $\sigma$  – as quais serão dispostas espacialmente formando ângulos de  $120^\circ$  entre si. Já o orbital  $p$  não-hibridizado localiza-se perpendicular ao plano das outras ligações, e dará origem a uma ligação  $\pi$ .

Seguindo o mesmo raciocínio, na presença de quatro átomos ao redor do carbono, ocorrerá a hibridização  $sp^3$ , resultante da combinação de todos os orbitais atômicos de valência. A estrutura final dá origem a quatro ligações  $\sigma$ , dispostas espacialmente como em um tetraedro, e não haverá ligação do tipo  $\pi$ .

Ainda na Figura 2.1, apresenta-se uma representação das distribuições dos elétrons

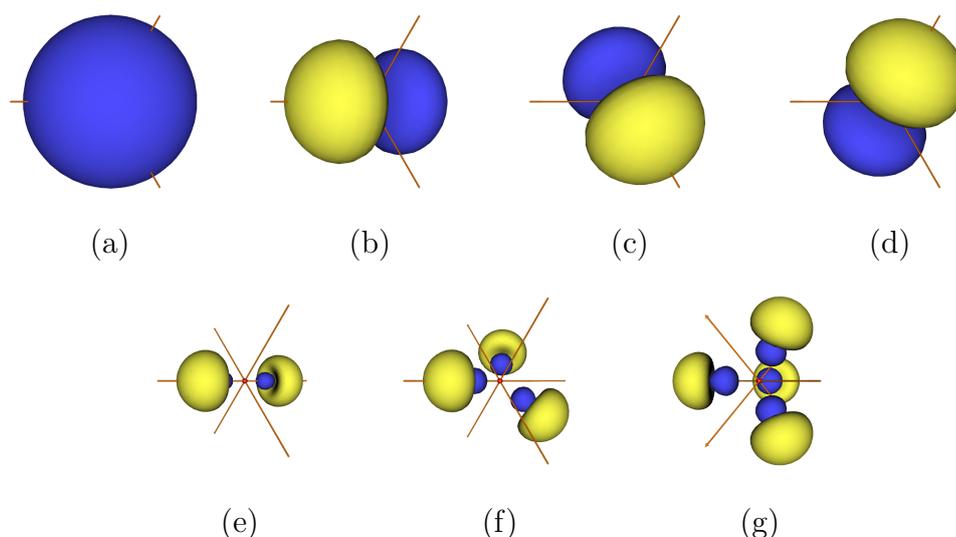


Figura 2.2: a-d) Representação dos orbitais atômicos  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  do carbono. e-g) Representação dos orbitais hibridizados  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Adaptado da Ref. (22)

nos orbitais nas três hibridizações, e na Figura 2.2 estão representados o orbital  $s$  do carbono, os  $p$ , e os orbitais hibridizados  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ .

A hibridização  $sp^3$  é característica dos átomos de carbono no diamante. Nesse caso, cada átomo realiza 4 ligações  $\sigma$  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 pequeno fator de empacotamento<sup>4</sup>. A estrutura peculiar do cristal de diamante permite que ele exiba certas propriedades macroscópicas interessantes, como altíssima dureza e alta condutividade térmica.

Quanto à hibridização  $sp^2$ , o melhor exemplo que se pode citar é o grafite. Nesse material, as três ligações  $\sigma$  de cada centro formam um ângulo de  $120^\circ$  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  $\pi$  não são localizados dentro do plano, o que explica a excelente condutividade elétrica do grafite, especialmente nas direções paralelas ao plano basal. Por outro lado, a estabilidade entre os planos dá-se puramente por forças de van der Waals, o que explica a baixa condutividade elétrica interplanar e a baixa dureza do grafite.

Por fim, como exemplo de estruturas estendidas com a hibridização  $sp$  pode-se citar os *carbynes* (24). Tratam-se de redes unidimensionais de carbonos fortemente ligados, nas quais as duas ligações  $\sigma$  formam um ângulo de  $180^\circ$  entre si.

<sup>4</sup>0,34, contra 0,74 de estruturas cúbicas de face centrada (23)

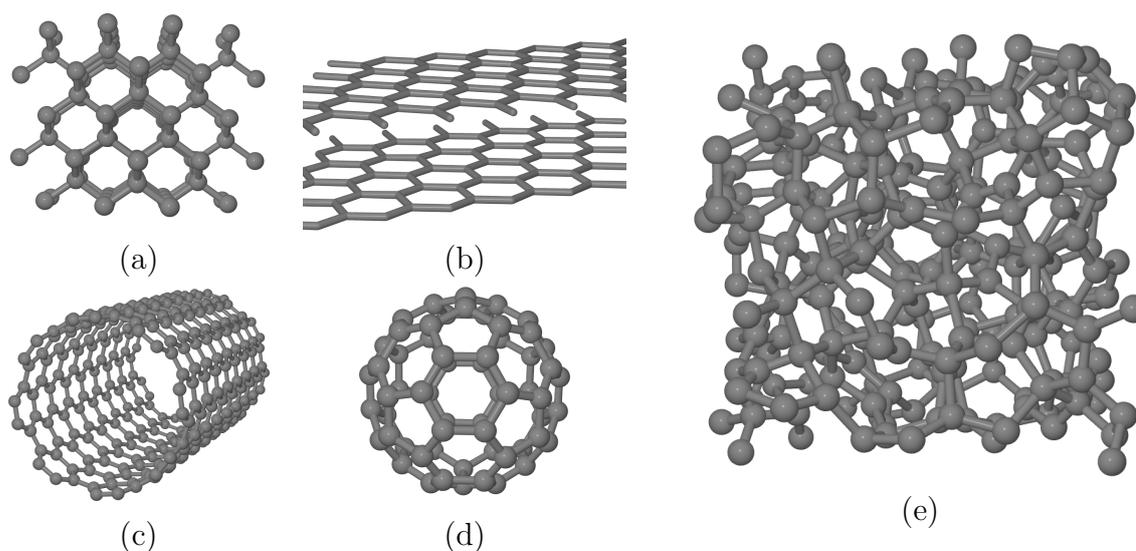


Figura 2.3: Representação de algumas estruturas de carbono. a) Diamante. b) Grafite. c) Nanotubo de carbono. d) Fulereno. e) Carbono amorfo.

Os materiais citados nessa seção representam apenas uma pequena parte dos possíveis sólidos de carbono. Fuleritas, por exemplo, são sólidos formados por moléculas pseudo-esféricas de carbono, os fulerenos (4), ligadas por forças de van der Waals (25). Nanotubos de carbono podem ser imaginados como planos de grafites enrolados e apresentam algumas características de interesse, como altíssima rigidez no eixo de simetria (suportam uma tração 50 vezes maior do que o aço) e capacidade de adsorver substâncias em sua superfície, como hidrogênio (5). Tanto fuleritas como nanotubos de carbono são formado unicamente por átomos de carbono na hibridização  $sp^2$ , e mostram a versatilidade desse elemento para formar os mais diferentes sólidos. Na Figura 2.3, são apresentados os materiais de carbono citados neste trabalho.

## 2.2 Carbono Amorfo

Além das estruturas ordenadas, o carbono constitui uma grande variedade de sólidos amorfos. Estruturas amorfas de carbono, diferentemente das cristalinas (como o diamante), são normalmente menos quebradiças e mais facilmente depositadas em filmes, fatos que a elas 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 de materiais amorfos de carbono para aumentar sua inércia química e dureza (26).

Apesar da grande utilidade desses materiais e do grande esforço para compreendê-los,

ainda é muito difícil prever as propriedades físicas dessas estruturas de carbono. Estruturas cristalinas, por exemplo, possuem uma certa base de átomos associada a uma rede de Bravais, e materiais policristalinos são formados por vários domínios cristalinos bem definidos mas com orientações espaciais distintas. Portanto, em ambos casos existe uma periodicidade no arranjo atômico. Materiais amorfos, em contra partida, não possuem tal ordem de longo alcance. Conseqüentemente, não é possível caracterizar um material amorfo de carbono simplesmente pelo tipo de estrutura cristalina e parâmetro de rede, como aconteceria com estruturas cristalinas.

Experimentalmente, existem várias técnicas diferentes para gerar esses materiais amorfos e, em alguns casos, os resultados são sensíveis a pequenas variações dos parâmetros do experimento (27). Uma técnica comum para recobrir superfícies com carbono amorfo, por exemplo, é *Chemical Vapor Deposition* (CVD), que consiste na utilização de um plasma para decompor certos gases – como metano e hidrogênio – e depositar os elementos separados (carbono) em um substrato. Nesse procedimento, dependendo de diversos 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, grafite e até mesmo estruturas amorfas de carbono (28). Como o número de parâmetros envolvidos em um processo de deposição de CVD é muito grande, torna-se difícil uma exploração experimental extensiva desses filmes.

Devido à complexidade em se realizar certos estudos experimentais exploratórios, modelagens teóricas de estruturas amorfas são de grande importância. Mesmo assim, o desenvolvimento de teorias analíticas para prever as propriedades desses materiais é altamente complexo uma vez que se tratam de sistemas não-cristalinos. É por esse motivo que quase todos os modelos presentes empregam métodos numéricos, com o auxílio de computadores. Nessa abordagem, o problema da previsão das propriedades de materiais amorfos deve ser dividido em duas etapas: na primeira, deve-se divisar uma técnica capaz de gerar essas estruturas amorfas (ver próxima seção); na segunda, utiliza-se algum modelo físico, seja ele clássico ou quântico, para calcular as propriedades físicas desses materiais.

O maior problema no estudo 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, como abordagens *ab initio*. A maior dificuldade está no desenvolvimento de algoritmos que gerem estruturas distintas para materiais amorfos diferentes. Conforme será apresentado mais adiante, os métodos existentes são consideravelmente limitados e difíceis de ser generalizados de modo a permitir a criação de materiais mais

complexos. Dessa forma, o grande potencial de uma abordagem computacional do problema – a possibilidade de se explorar propriedades físicas de materiais estruturalmente distintos – é subutilizado.

Antes de introduzirmos as técnicas existentes para a geração de estruturas amorfas, cabe o esclarecimento de um ponto importante: a definição de material amorfo. Formalmente, considera-se amorfo um material que não apresente estrutura cristalina, ou seja, que não demonstre uma periodicidade de longo alcance (29). Porém, essa definição, por si só, não é suficientemente precisa de modo a ser implementada em um algoritmo.

Um modelo simplificado para a descrição qualitativa desses materiais é o da Rede Contínua Aleatória (CRN, do inglês *Continuous Random Network*), proposto por Zachariasen (30), primeiramente utilizado para explicar vidros de  $\text{SiO}_2$ . 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 *contínua* contida na sigla CRN é justamente uma referência à não existência de defeitos químicos ou ligações pendentes (*dangling bonds*) na rede de átomos. Ou seja, em uma CRN há uma ordem de curta distância mas nenhuma periodicidade cristalina.

Por mais que o conceito de Rede Contínua Aleatória seja útil, ele não resolve o primeiro problema citado: o da geração computacional de materiais amorfos. A primeira técnica para o estudo de carbono amorfo envolvia a construção manual de redes de carbono. Polk (31) foi o pioneiro nessa técnica, tendo construído manualmente modelos para germânio e silício amorfo. Mais tarde, na década de 1980, Beeman *et al.* construíram manualmente uma série de estruturas amorfas de carbono contendo até 1120 átomos (32). As estruturas eram então transferidas para o computador, relaxadas pelo método de Steinhardt *et al.* (33), e suas propriedades estruturais eram sucessivamente calculadas. A construção manual de CRNs é evidentemente trabalhosa, pouco eficiente para gerar uma CRN com determinadas condições de hibridização, e é muito difícil impor condições periódicas de contorno. Mesmo assim, os métodos computacionais para geração de estruturas amorfas eram ainda mais limitados que os métodos manuais, e não conseguiam criar CRNs com mais que 64 átomos (34).

O primeiro algoritmo computacionalmente eficiente para a geração de redes contínuas aleatórias de carbono  $\text{sp}^3$  foi desenvolvido apenas na metade da década de 1980 por Wooten, Winer e Weaire (WWW) (35). No método proposto por eles, parte-se de uma estrutura 100%  $\text{sp}^3$  (diamante) e permitem-se trocas aleatórias de ligações entre átomos de carbono próximos (ver Figura 2.4). A partir de sucessivos ciclos dessas permutações,

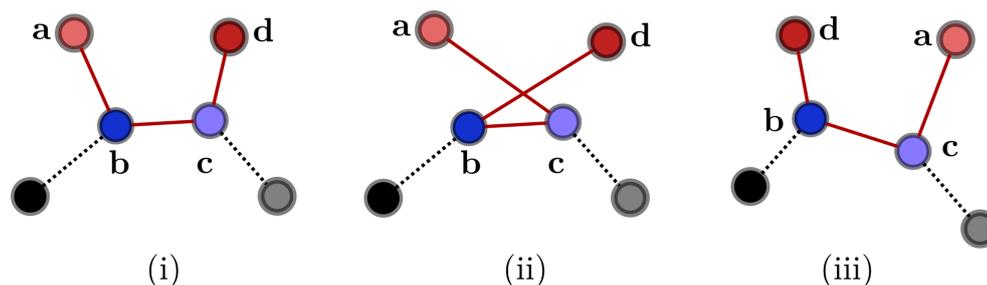


Figura 2.4: Representação do método de trocas de ligações de WWW (35). i) Escolhem-se aleatoriamente quatro átomos que estejam ligados de forma encadeada (a,b,c,d). ii) Trocam-se as ligações do átomo  $a$  com o  $b$  com a ligação do  $c$  para o  $d$ . iii) O sistema passa por uma minimização local de energia, e tem-se uma nova configuração metaestável.

obtem-se um estrutura amorfa de carbono completamente tetraédrica (ta-C), também conhecida como diamante amorfo (a-D). Esse algoritmo é rápido e simples de implementar, e obteve muito sucesso em reproduzir a função de distribuição radial (RDF, do inglês *radial distribution function*) desses materiais. Porém, a grande limitação desse método é sua restrição a carbono hibridizado  $sp^3$ , o que limita o número de configurações que podem ser exploradas.

Outro método bastante utilizado no passado para gerar redes não-tetraédricas foi o do *bond-depletion* (esgotamento de ligações) (36). Nessa abordagem, parte-se de uma estrutura 100%  $sp^3$  (diamante ou uma CRN gerada pelo método de WWW) e certas ligações são aleatoriamente destruídas. Utiliza-se então algum potencial empírico não-reactivo<sup>5</sup>, como o de Keating (37), para relaxar a estrutura. Dependendo de quais ligações forem eliminadas, obtém-se um material com mais carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$ . Essa técnica é razoavelmente eficiente para gerar redes não-tetraédricas com algum controle sobre as hibridizações presentes, mas a impossibilidade de os átomos mudarem de coordenação durante o processo de relaxamento cria algumas situações não físicas. Átomos  $sp$  ligados em cadeias lineares, por exemplo, podem se aproximar demais, colapsando parte da estrutura em uma pequena região (38).

À medida que a velocidade dos computadores aumentou, tornou-se possível utilizar a técnica da dinâmica molecular (DM) para a geração de CRNs. Nessa abordagem, elege-se um potencial que descreva a interação entre átomos de carbono e simula-se o movimento de cada partícula. Para que se obtenha uma estrutura amorfa de qualidade, simula-se algum processo físico conhecido (por exemplo, o *quenching* de carbono líquido ou o processo de deposição de um filme). Essa técnica possui uma grande vantagem sobre os métodos anteriores: a possibilidade de se obter estruturas realísticas com todas as hibridizações de

<sup>5</sup>Ou seja, um potencial que não altere os vizinhos de um átomo

carbono possíveis.

As primeiras simulações de dinâmica molecular utilizavam potenciais empíricos. Tersoff foi um dos pioneiros dessa área ao propor, no final da década de 1980, um potencial interatômico apropriado para todas as hibridizações do carbono (39). Poucos anos depois, Brenner propôs uma modificação no potencial de Tersoff para corrigir certos valores de distâncias e energias de ligações (40). O potencial de Brenner passou por uma revisão em 2002 (41) e foi implementado em vários *softwares* de dinâmica molecular, como o GULP (42). Mais tarde, foram empregadas abordagens mais sofisticadas para a simulação de a-C, como o método de ligação forte (*tight-binding*) (43) e, mais recentemente, Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (44, 45, 46).

Certos parâmetros podem ser utilizados nas simulações de DM para controlar algumas características estruturais da CRN gerada. Para simulações de volume constante, a quantidade de carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$  presente na estrutura final dependerá da densidade inicial do sistema (47). Pode-se também controlar as hibridizações finais com uma simulação NPT<sup>6</sup>, na qual uma pressão aplicada ao sistema controla a quantidade final de átomos  $sp^3$  no sistema (48). Mesmo que seja possível gerar CRNs realísticas (i.e., sem características não-físicas como átomos muito próximos), é difícil controlar as características estruturais da CRN gerada, como a proporção de átomos  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$ , presença de anéis e características microestruturais como o tamanho de grão.

A limitação da DM pode ser explicada se entendermos que o método segue uma estratégia *top-down*, ou seja, para cada nova forma de a-C produzida em laboratório, deve-se realizar um cálculo de DM que se aproxime das condições experimentais. Somente depois que o material é gerado é que se pode calcular suas propriedades. Nessa abordagem, para calcular o efeito da estrutura local nas propriedades de um sólido amorfo, várias DMs deverão ser realizadas até que uma gere um material com as características desejadas. A utilização de estratégias *top-down* é exemplificada pela utilização de métodos cada vez mais realísticos para a simulação do movimento dos átomos, como *ab initio*. Ou seja, tem-se dado mais importância para a realização de dinâmicas realísticas dos átomos do que para gerar materiais que possuam características estruturais pré-determinadas.

Este é o paradigma inverso dos métodos de WWW e *bond-depleting*. Apesar de suas limitações, pode-se controlar no WWW o grau de relaxamento dos ângulos e pode-se explicitamente permitir ou não a formação de anéis. De forma similar, no método de *bond-*

---

<sup>6</sup>Em uma simulação NPT, fixa-se o número de átomos, a pressão aplicada e a temperatura do sistema. Simulação nas quais o volume (e não a pressão) é mantido fixo são denominadas NVT.

*depleting* tem-se um certo controle das hibridizações presentes, ainda que isso possa criar estruturas não-físicas. Em ambos métodos, portanto, definem-se as condições estruturais e os vínculos de coordenação que a estrutura deve cumprir. Por isso, os métodos de WWW e *bond-depleting* serão tratados nesse trabalho como métodos *bottom-up*.

## 2.3 Aproximação de Campo Médio<sup>7</sup>

Um sistema amorfo é intrinsecamente complexo, já que não pode ser descrito por um pequeno número de átomos associados a uma rede de Bravais. No entanto, é possível que haja um pequeno conjunto de variáveis que descreva o estado do sistema amorfo, assim como a pressão, temperatura e volume descrevem o estado termodinâmico de um gás ideal<sup>8</sup>. Phillips foi o primeiro a propor, no início da década de 1980, que certas propriedades de uma CRN, como sua tensão e entropia, estivessem relacionadas com a coordenação média dos átomos (18). Como exemplo, ele argumentou que certos sólidos amorfos – como um que contenha muitas cadeias poliméricas lineares e um sólido formado por átomos tetraédricos<sup>9</sup> – apresentam rigidez muito diferente, e que essa diferença pode estar associada ao simples fato do primeiro material ter um número médio de ligações muito menor do que o segundo.

Poucos anos mais tarde, Thorpe aprimorou as ideias de Phillips, defendendo o uso da coordenação média para descrever uma CRN, mas ressaltando que seria muito difícil relacioná-la a outras grandezas físicas, como a entropia (19). A grande contribuição de Thorpe foi mostrar que existe uma grandeza física que, em primeira aproximação, depende da coordenação média e pode ser calculada analiticamente: o número de modos de frequência nula. Para qualquer sistema físico descrito por uma aproximação harmônica (comumente empregada para descrever o movimento dos átomos em um sólido), existe um número de graus de liberdade<sup>10</sup> e um número de vínculos linearmente independentes. Se o número de vínculos for menor do que o de graus de liberdade, existirão certos modos vibracionais associados a frequências nulas, ou seja, existirão maneiras de deformar o sistema sem acarretar um custo energético. Com um formalismo algébrico simples, Thorpe mostrou que, em uma primeira aproximação (i.e., sem incluir vínculos mais complexos

---

<sup>7</sup>Esta aproximação também é conhecida na literatura por teoria de contagem de vínculos (*constraint counting theory*), teoria de campo médio, ou simplesmente teoria de Phillips e Thorpe.

<sup>8</sup>Deve-se deixar claro que isso se trata apenas de uma analogia. Um sólido amorfo de carbono não está no equilíbrio termodinâmico e, portanto, não pode ser associado a um estado termodinâmico bem definido como ocorre em um gás ideal.

<sup>9</sup>Ou seja, átomos  $sp^3$

<sup>10</sup>No caso de materiais, três vezes o número de átomos

como aqueles presentes em anéis de átomos), uma rede aleatória começa a apresentar esses modos de frequências nulas quando a coordenação média  $\bar{z}$  for menor que 2,4 (19).

Thorpe ainda argumentou que esse valor de 2,4 da coordenação média, comumente representado pelo símbolo  $\bar{z}_p$ , caracteriza uma transição de fase de vidros poliméricos (com  $\bar{z} < \bar{z}_p$ ) para sólidos amorfos (com  $\bar{z} > \bar{z}_p$ ). Um fato importante levantado por Thorpe é o de que uma estrutura qualquer pode ser dividida em regiões rígidas (sem modos de frequência nula) e flexíveis (com modos de frequência nula). Segundo o autor, quando as regiões rígidas de uma estrutura não percolam, tem-se um vidro polimérico, caracterizado por um módulo volumétrico muito pequeno ou mesmo nulo. Por outro lado, quando as regiões rígidas percolam, o material é denominado sólido amorfo, apresentando um módulo volumétrico não-nulo.

Mais tarde, um trabalho de He e Thorpe (36) relacionou o número de modos de frequência nula e o módulo volumétrico de CRNs com a coordenação média. A partir de estruturas cristalinas de diamante com supercélulas com 256 e 512 átomos, utilizou-se o método de *bond-depletion* para gradualmente remover as ligações do material inicial. Assim, foram geradas estruturas com coordenação média  $2,1 < \bar{z} \leq 4$ . Nas redes com 512 átomos, para cada coordenação média foram geradas duas estruturas, uma com proporcionalmente menos átomos com coordenação 3 e outra com menos átomos com coordenação 2. Isso foi alcançado simplesmente cortando as ligações apropriadas no processo de *bond-depletion*. Os resultados encontrados pelos autores apontaram que o módulo volumétrico depende fortemente da coordenação média, e que não há diferença significativa para sistemas com proporcionalmente mais átomos com coordenação 2 ou 3.

Algumas limitações devem ser consideradas na abordagem anterior. Em primeiro lugar, o potencial de Keating utilizado naqueles trabalhos é bastante limitado para o cálculo do módulo volumétrico, já que só leva em conta a interação entre dois e três corpos e utiliza uma lista fixa de ligações, permitindo inclusive que átomos não-ligados permaneçam muito próximos. Depois, devido a uma limitação do método de *bond-depletion*, átomos não ligados podem ficar arbitrariamente próximos, mais próximos inclusive que átomos ligados, acarretando um outro erro no cálculo da compressibilidade dos materiais. Mesmo assim, essa série de trabalhos apontou pela primeira vez que uma propriedade macroscópica de um material amorfo, seu módulo volumétrico, pode ser escrito em função de uma quantidade média do sistema. Mais especificamente, pode-se escrever o módulo volumétrico  $B$

como uma lei de potência

$$B(\bar{z}) = B_0 (\bar{z} - \bar{z}_p)^\nu \quad (2.1)$$

No trabalho de He e Thorpe, o valor encontrado para o expoente foi de  $\nu = 1,5 \pm 0,2$ . Diz-se que a Equação (2.1) possui um comportamento de campo médio, e ela reforça a ideia original de Phillips de que existem duas fases bem distintas de estruturas amorfas.

## 2.4 Proposta de Método para a Geração de Carbono Amorfo

Para estudar de forma mais eficiente a importância de efeitos estruturais sobre as propriedades de materiais amorfos de carbono e realmente verificar a validade da aproximação de campo médio de Phillips e Thorpe, é conveniente introduzir um método para gerar carbono amorfo, já que nem o algoritmo de WWW nem dinâmica molecular podem gerar a-C incluindo vínculos estruturais arbitrários. O primeiro porque é limitado a átomos de carbono hibridizado na forma  $sp^3$ , e o segundo porque segue uma filosofia *top-down* e não oferece maneira direta de controlar as características citadas.

Para contornar essas limitações, introduz-se neste trabalho um novo esquema para a geração computacional de a-C seguindo uma estratégia *bottom-up*. Utiliza-se o algoritmo de *Simulated Annealing* (SA), comumente empregado para otimização de funções de muitas variáveis, para gerar carbono amorfo. Na abordagem desenvolvida neste trabalho, define-se uma Função Custo (FC) que mede a qualidade de uma estrutura amorfa. A FC deve ser menor quanto mais relaxada estiver a estrutura e a mais vínculos ela estiver obedecendo.

Diferentemente de outras abordagens, não é do interesse deste trabalho a simulação realística da dinâmica dos átomos. Ou seja, a Função Custo não é um hamiltoniano *ab initio* que mede a energia de uma configuração de átomos. Ao invés disso, propõe-se aqui uma FC que seja suficientemente simples para estruturas próximas do equilíbrio. O mínimo, ou mínimos, da Função Custo é encontrado pelo algoritmo de *Simulated Annealing*, e corresponderá a um material relaxado e que satisfaça critérios pré-determinados. Assim, pode-se gerar a-C que satisfaça uma quantidade arbitrária de vínculos de forma rápida, e eventualmente encontrar uma CRN mais incompressível que o diamante.

No capítulo seguinte, será discutida a forma matemática proposta para a Função

Custo e os detalhes da implementação computacional.

## 3 Geração de Carbono Amorfo por *Simulated Annealing*

### 3.1 Otimização por *Simulated Annealing*

A área de otimização global de funções tem recebido bastante atenção nos últimos anos (49). Muitos problemas físicos podem ser mapeados em otimização de funções de muitas variáveis, como o de fiação de circuitos (50), reconhecimento de imagens (51), envelopamento de proteínas (52), e até a procura por nanoestruturas estáveis (53). Nesses problemas, existe uma função objetiva – que pode ser chamada genericamente de Função Custo, como no contexto de *Simulated Annealing* – que mede o quão boa nossa solução é. Matematicamente, a solução ótima para o problema corresponde à configuração do sistema (ou seja, à variável multidimensional  $\underline{x}$ ) que otimiza a Função Custo do problema.

Em alguns problemas, principalmente naqueles que lidam com permutações, existe um interesse apenas no mínimo global, e nenhuma outra solução é aceitável. Nesses tipos de problemas, não existe alternativa senão checar todas as possíveis soluções e decidir qual é a ótima<sup>1</sup> (54). No entanto, existem diversos problemas para os quais uma solução razoavelmente pequena, mas não necessariamente a ótima, é aceitável. Em outros contextos, como na própria geração de CRNs, o mínimo global pode ser indesejável, por estar associado a uma organização cristalina, por exemplo.

Nesses casos, existem muitos algoritmos heurísticos que podem otimizar a Função Custo sem necessariamente explorar todo o seu espaço de configuração. Entre os métodos de otimização global mais populares, tanto pela eficiência quanto pela simplicidade, estão os algoritmos genéticos (55) e o *Simulated Annealing* (50, 54). De forma geral, considera-se que o método de *Simulated Annealing* é o mais simples de implementar, por depender de menos parâmetros e ser mais seguro matematicamente, já que se pode provar que no

---

<sup>1</sup>Esse tipo de problema de otimização no qual apenas uma solução é aceitável é chamado “problema de campo de golfe” (*golf-course problem*) (54).

limite de muitas iterações ele sempre vai encontrar o mínimo global (56). No entanto, algoritmos genéticos são mais fáceis de serem paralelizados e, em muitos casos, conseguem encontrar mínimos globais de forma mais rápida (57).

Apesar do título deste trabalho, o algoritmo de geração de CRNs foi implementado utilizando otimização tanto por *Simulated Annealing* quanto por algoritmos genéticos, mas a *performance* dessa segunda versão foi significativamente pior. Isso se deve ao seguinte motivo: algumas operações genéticas, como o *crossover* (55), levam a alterações globais do material, enquanto que o método de SA pode ser implementado utilizando apenas alterações locais, como o movimento de um único átomo. Como será mostrado mais adiante, a Função Custo proposta para o sistema pode ser calculada localmente para uma subregião do sistema e, portanto, existe um grande ganho de *performance* ao se utilizar um método que não necessite o cálculo da FC do sistema inteiro. Como a *performance* neste trabalho foi muito superior quando empregado o método de *Simulated Annealing*, será dado enfoque somente a esse método, e deste ponto em diante qualquer referência ao algoritmo de otimização global refere-se ao método de SA.

O algoritmo de *Simulated Annealing* foi proposto independentemente por Kirkpatrick *et al.* em 1983 (50) e por Černý em 1985 (58). O nome *Simulated Annealing* (em português, “recozimento simulado”), cunhado por Kirkpatrick *et al.*, é uma analogia ao processo físico de *annealing* de sólidos. Nesse processo, uma estrutura cristalina com defeitos é aquecida e, em seguida, lentamente resfriada até atingir uma configuração sem defeitos, ou seja, com uma energia final menor que a inicial. O algoritmo de SA faz uma ponte entre o processo físico de recozimento de sólidos e a otimização de funções (59).

No formalismo original, o método de SA utiliza caminhantes aleatórios para explorar uma função em uma determinada temperatura  $T$ . Depois de devidamente explorado o espaço de configurações, a temperatura é diminuída, e continua-se a exploração. Torna-se claro que algum algoritmo é necessário para essa tarefa, o qual pode ser encontrado na mecânica estatística. A probabilidade de um sistema se encontrar em uma configuração com energia  $E$  é proporcional ao fator de Boltzmann (60)

$$\mathcal{P}(E) \sim e^{-E/k_B T} \quad (3.1)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Para ter a probabilidade exata, deve-se conhecer

todas as probabilidades relativas, ou seja

$$\mathcal{P}(E) = \frac{e^{-E/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \quad (3.2)$$

onde a soma é realizada sobre todos os possíveis microestados do sistema.

A grande dificuldade de explorar o espaço de configuração utilizando a Equação (3.2) é que, em princípio, é necessário que se conheçam todas as configurações para saber a probabilidade de o sistema se encontrar em um determinado microestado. Uma das soluções poderia ser atingida com a utilização de métodos de Monte Carlo (MC), de forma a empregar números aleatórios para se realizar a soma de (3.2). De fato, até 1953, a única abordagem conhecida para realizar a soma da Equação (3.2) era utilizar métodos de Monte Carlo para escolher aleatoriamente as configurações possíveis, e pesá-las utilizando o fator  $e^{-E_n/k_B T}$ .

Em 1953, Metropolis *et al.* realizaram um importante avanço nessa área, introduzindo um algoritmo estocástico para percorrer o espaço de configuração de forma eficiente (61). Ao invés de gerar aleatoriamente configurações e pesá-las todas pelo fator de Boltzmann, a ideia do artigo, cujo maior interesse residia no cálculo de médias termodinâmicas, era de gerar várias configurações com a mesma probabilidade, mas aceitá-las com probabilidade dada pelo fator de Boltzmann.

Os autores implementaram sua ideia da seguinte forma: o sistema, inicialmente em uma configuração  $\underline{x}$  com energia  $E(\underline{x})$ , passa para uma configuração  $\underline{x}'$  escolhida de forma aleatória. Na prática, essa nova configuração corresponde ao movimento dos átomos do sistema dentro de um pequeno intervalo, por exemplo. Por esse motivo, o termo “movimentação” será utilizado aqui como sinônimo<sup>2</sup> para a troca de uma configuração qualquer  $\underline{x}$  para outra  $\underline{x}'$ . Após a movimentação, calcula-se a energia  $E(\underline{x}')$  e define-se a variação  $\Delta E = E(\underline{x}') - E(\underline{x})$ . A movimentação é então aceita com probabilidade

$$\mathcal{P}(\Delta E) = \begin{cases} \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T}) & \text{se } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta E \leq 0 \end{cases}, \quad (3.3)$$

A Equação (3.3) também é conhecida como critério de Metropolis de aceitação do movimento. Um método Monte Carlo é novamente empregado para aceitar a movimentação da seguinte forma: um número é aleatoriamente gerado em um intervalo de 0 a 1. Se o número for menor do que  $\mathcal{P}(\Delta E)$ , a movimentação é aceita, caso contrário é rejeitada.

<sup>2</sup>Essa é a mesma nomenclatura utilizada por outros autores que lidam com otimização de funções (54).

Seguindo uma série de movimentações, pode-se explorar a troca aleatória de uma configuração para outra de forma a manter o equilíbrio termodinâmico da Equação (3.2) (58).

Com a definição do algoritmo de Metropolis, pode-se explicar como ele é empregado no método de *Simulated Annealing*. A ideia do SA é atribuir uma temperatura fictícia  $T$  para a otimização de uma função qualquer. Ou seja, ao invés de se utilizar a energia do sistema no algoritmo de Metropolis, emprega-se a Função Custo. Como não existe mais uma unidade definida para energia ou temperatura, pode-se colocar  $k_B = 1$ , de forma a reescrever a Equação (3.3) como

$$\mathcal{P}(\Delta\Phi) = \min(1, e^{-\beta \Delta\Phi}) \quad (3.4)$$

onde agora  $\beta = 1/T$ . Note que, para  $T > 0$ , existe uma probabilidade finita do sistema passar para uma configuração na qual a FC possui um valor maior. Essa característica é muito importante para que se possa escapar de mínimos locais. Movimentações que diminuem o valor da FC são sempre aceitas.

O algoritmo de *Simulated Annealing* é tipicamente implementado da seguinte forma: escolhe-se aleatoriamente uma configuração  $\underline{x}$  para o sistema, e atribui-se uma temperatura inicial  $T$ . Realiza-se uma série de movimentações utilizando o critério de Metropolis, até que a exploração do sistema tenha atingido o equilíbrio. Posteriormente, diminui-se um pouco a temperatura e explora-se novamente o sistema. Se a temperatura for diminuída de forma suficientemente lenta, e se o sistema for explorado de maneira adequada em cada temperatura, termina-se na configuração do mínimo global da FC. Se os dois critérios anteriores não forem cumpridos, encontra-se algum mínimo local, cujo valor depende da velocidade do *annealing*, do número de iterações no algoritmo de Metropolis e de fatores puramente aleatórios (ver Figura 3.1).

Note que em uma simulação de SA não existe memória, ou seja, o estado do sistema só depende do estado na iteração anterior. Um sistema que possua essa característica é formalmente denominado uma cadeia de Markov (62). A implementação do algoritmo de SA descrita no parágrafo anterior envolve movimentos em equilíbrio a uma temperatura  $T$  e, portanto, forma uma chamada cadeia de Markov homogênea (56). Existe ainda uma outra forma de realizar o *annealing*, sem que se esteja sempre em equilíbrio a uma dada temperatura, o que constitui uma cadeia de Markov inhomogênea. Nessa abordagem, pode-se diminuir a temperatura a cada passo da simulação de Monte Carlo, e aceitar ou rejeitar a movimentação em função de uma temperatura que está sendo diminuída

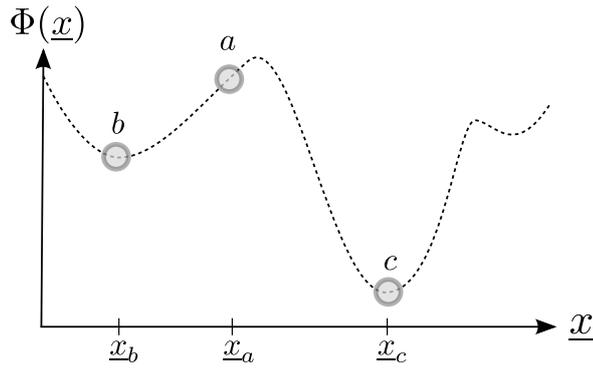


Figura 3.1: Representação do efeito de diferentes velocidades de *annealing* sobre o mínimo da FC encontrado. Suponhamos que um sistema dependa apenas da variável multidimensional  $\underline{x}$  e que, portanto, seu estado possa ser representado por um ponto em um diagrama de Função Custo por valor de  $\underline{x}$ . a) Inicialmente, o 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.

de maneira constante. Essa abordagem é ligeiramente mais fácil de implementar, pois não envolve dois tipos diferentes de laços (um para diminuir a temperatura e outro para explorar configurações a uma temperatura fixa). Apenas recentemente provou-se que as cadeias de Markov inhomogêneas também localizam o mínimo global da FC para um número suficientemente de iterações (56).

O método do SA é bastante eficiente se o problema depender de muitas variáveis e se o mínimo global da função não for necessariamente desejado. Esse é justamente o caso que temos com a geração de CRNs de carbono, já que o mínimo global da função pode estar associado à periodicidade cristalina, por exemplo. Neste trabalho, as variáveis independentes da FC 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  $\mathcal{P}$ .

Um componente essencial para se encontrar um mínimo de  $\Phi$  é a determinação do esquema ótimo de *annealing* (63), ou seja, deve-se eleger uma forma de diminuir  $T$ . Seguindo trabalhos anteriores (64),  $T$  foi diminuída seguindo uma lei de potência, e para-se ter um maior controle, o *annealing* foi dividido em três regiões. Para uma determinada região  $i$ , a temperatura inicial é denotada por  $T_i$  e a final por  $T_{i+1}$ . Ou seja, a temperatura final de uma região corresponde à inicial da próxima. Assim, a temperatura no passo  $m$

Região	Passos	$P_i$	$P_f$
1	10%	95%	70%
2	80%	70%	30%
3	10%	30%	5%

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados no esquema de *annealing* de três regiões: aceitação inicial ( $P_i$ ) e final ( $P_f$ ) e a fração do número total de passos distribuídas para cada região.

da região  $i$  é dada pela lei de potência

$$T_i(m) = T_i e^{\log(T_{i+1}/T_i) m/M} = T_i \left( \frac{T_{i+1}}{T_i} \right)^{m/M}, \quad (3.5)$$

onde  $M$  é o número de passos da região  $i$ . Da definição anterior tem-se também que  $T_i(m = M) = T_{i+1}(0)$ .

Essa redução não-linear controlada por um número  $M$  de passos é muito útil, já que existem algumas faixas de temperaturas nas quais o SA deve permanecer mais tempo para encontrar um bom mínimo da FC (isto é, um mínimo próximo do mínimo global). Mais especificamente, existe uma região de temperaturas nas quais o sistema está congelando, isto é, onde poucas movimentações atômicas são aceitas. A probabilidade de uma movimentação ser aceita em função da temperatura está representada no gráfico da Figura 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.

Adicionalmente, seguindo a abordagem de Johnson *et al.* (63), fixa-se a aceitação inicial e final de cada região e não a temperatura. Ou seja, para cada simulação, ao invés de se estipular qual deve ser a temperatura inicial e final de cada região, calcula-se a temperatura tal que um percentual das iterações do SA são aceitas (Figura 3.2). Os detalhes da implementação computacional serão descritos na próxima seção.

A fixação das taxas de aceitação ao invés das temperaturas traz um benefício ao método: variações na forma analítica da FC ou troca de valores das constantes não impactam muito o *annealing*. Por exemplo, se a Função Custo  $\Phi$  for alterada para uma  $\Phi'$  tal que  $\Phi' = 2\Phi$ , a temperatura deve também ser duplicada para que o *annealing* permaneça o mesmo. Porém, se as aceitações iniciais e finais forem dadas, as temperaturas são automaticamente procuradas de forma a gerar o mesmo *annealing*. As taxas iniciais e finais e o número de passos distribuídos para cada região de *annealing* foram encontrados de forma a estreitar a distribuição angular de a-D, e os resultados foram resumidos na Tabela 3.1.

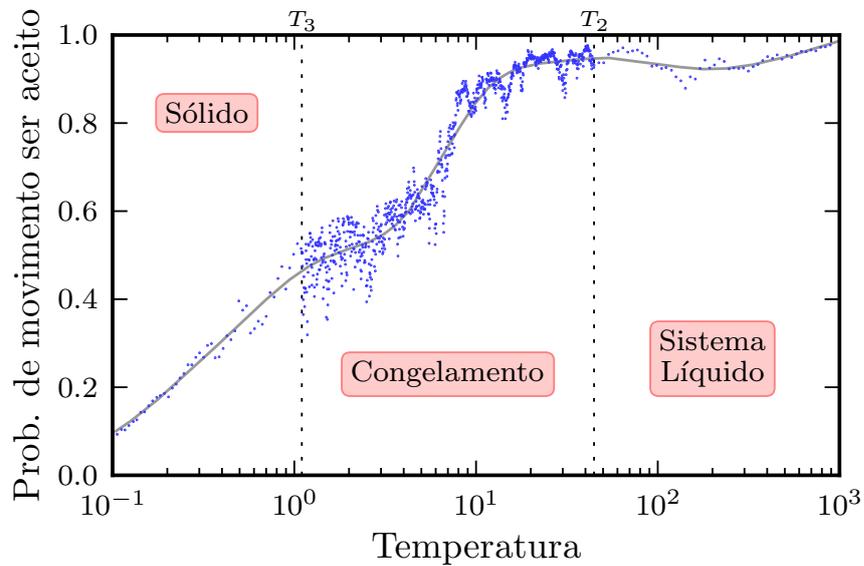


Figura 3.2: Probabilidade de uma movimentação atômica ser aceita em função da temperatura do SA. Cada ponto corresponde a uma estatística de  $10^4$  movimentos, e a linha cinza é uma suavização para tornar o gráfico mais claro. Note que  $T_2$  corresponde à temperatura final da primeira região (igual à temperatura inicial da segunda), e  $T_3$  corresponde à temperatura final da segunda região (igual à temperatura inicial da terceira). Observe a região central que separa a parte de baixas temperaturas, nas quais poucas movimentações são aceitas, da região de alta temperatura, na qual quase todos movimentos são admitidos. Este gráfico corresponde à geração de uma CRN com 8 átomos.

Na próxima seção, será descrita a Função Custo utilizada para descrever o problema de geração de CRNs com vínculos estruturais.

## 3.2 Descrição da Função Custo

Um dos problemas encontrados em trabalhos que geram carbono amorfo por dinâmica molecular é a alta dependência do resultado com o potencial interatômico utilizado. Como se simula a evolução de um sistema resolvendo diretamente as equações de movimento, a dinâmica é consideravelmente sensível às forças calculadas. Assim, dependendo das características de longo alcance do potencial, o sistema pode ficar mais ou menos confinado a uma configuração metaestável. De fato, estudos anteriores apontaram que as características estruturais de a-C dependem da escolha do potencial, e que vários potenciais empíricos acabam gerando materiais com densidades diferentes das observadas experimentalmente (47).

A solução natural seria a utilização de potenciais mais sofisticados, como *ab initio*, porém isso acarreta um custo computacional muito elevado. Adicionalmente, grande parte das informações obtidas por cálculos de primeiros princípios, como a estrutura eletrônica, acaba não sendo utilizada. O principal motivo disso é que a maior parte do tempo gasto nesses cálculos é despendida quando a estrutura está derretida, ou seja, quando os átomos de carbono estão longe da posição de equilíbrio. Isso também significa que, nesse tipo de simulação, gasta-se muito tempo no cálculo da energia de configurações instáveis.

De fato, quando se deseja simular as rotas pelas quais um sistema chega à situação de equilíbrio, devem-se empregar potenciais fisicamente sofisticados que descrevam a dinâmica do sistema longe do equilíbrio. No entanto, neste trabalho não se buscam essas rotas, mas sim os mínimos em si da Função Custo, que estão associados às CRNs que cumprem com vínculos pré-determinados. Dessa forma, a Função Custo precisa ser descrita de forma fisicamente razoável apenas quando próxima do equilíbrio. A FC pode ter valores arbitrários quando uma estrutura não corresponder a um material metaestável, desde que esse valor seja maior do que o apresentado por estruturas no equilíbrio. Com essas premissas, tem-se um problema que pode ser facilmente mapeado em outro problema de otimização global de função.

Como a FC pode ser minimizada pelo método de *Simulated Annealing*, ela não precisa possuir nenhuma forma analítica específica nem cumprir com critérios de suavidade<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>Isto não ocorre em simulações de dinâmica molecular, por exemplo, onde as derivadas da energia são

Dessa forma, pode-se facilmente incluir nela termos que penalizem configurações que não cumpram com certos vínculos estruturais definidos *a priori*.

Para que um mínimo da FC corresponda de fato a uma CRN energeticamente estável e que cumpra com certas condições impostas, é natural a divisão dessa função em dois termos: um primeiro que seja pequeno quando o material for energeticamente estável, e um segundo que seja pequeno quando a estrutura cumprir com os vínculos pré-definidos. O vínculo mais simples utilizado é o de que a CRN tenha uma determinada proporção de átomos nas hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Neste trabalho, o primeiro termo será denominado Custo Energético, que será analisado a seguir, e o segundo, que será tratado mais adiante, Custo de Coordenação.

É razoável expressar a energia para os átomos próximos do equilíbrio, ou seja, o Custo Energético da rede, por um potencial harmônico. Utilizou-se a aproximação de que átomos estão ou ligados ou não-ligados, com uma distância de corte de ligação de  $r_c$  de 2,2 Å. Essa constante, apesar de um pouco arbitrária, não pode ser muito muito pequena, caso contrário átomos não-ligados podem ficar excessivamente próximos. Por outro lado, se  $r_c$  for muito grande, serão criados espaços vazios nas CRNs de forma artificial. Assim, o Custo Energético  $\phi_V$  da FC pode ser escrito como

$$\phi_V = v_r \sum_{r_{ij}} (r_{ij} - r_{c(i)c(j)}^*)^2 + v_a \sum_{\theta_{ijk}} (\theta_{ijk} - \theta_{c(j)}^*)^2 + v_t \sum_{\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j} [1 - (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)^2] \quad (3.6)$$

A primeira soma é realizada sobre todas as ligações  $r_{ij}$  e expressa a energia para esticar os átomos  $i$  e  $j$  em relação à posição de equilíbrio  $r_{c(i)c(j)}^*$ . Aqui,  $c(i)$  é a coordenação do átomo  $i$  (já que a distância de equilíbrio pode depender da hibridização de cada átomo). A segunda soma é realizada sobre todos os ângulos  $\theta_{ijk}$  contendo um centro  $j$  comum, e  $\theta_{c(j)}^*$  denota o ângulo de equilíbrio (o qual, na aproximação deste trabalho, depende apenas da hibridização do átomo  $j$ ). A última soma trata apenas de átomos  $sp^2$  conectados, e representa a energia de torção quando dois planos  $sp^2$ , com normais  $\mathbf{u}_i$  e  $\mathbf{u}_j$ , não estão paralelos. Em todos os casos, termos repetidos nas somas são descartados.

Não é necessário encontrar as constantes acima de maneira precisa. Como o objetivo é apenas obter uma estrutura que obedeça a certos vínculos, podem haver certas distorções geométricas, as quais são facilmente removidas se o sistema for submetido a um relaxamento posterior com um potencial mais realístico. Dessa forma, as seguintes diretamente utilizadas para resolver as equações de movimento.

aproximações são realizadas: se dois átomos ligados são hibridizados  $sp^3$ , a distância de equilíbrio será a mesma do diamante; para ligações  $sp^2-sp^2$ , a distância de equilíbrio é a mesma do grafite, e para o caso de ligações  $sp-sp$ , toma-se a distância da ligação tripla no composto 2-butino (65). Para uma ligação com átomos de diferentes hibridizações, toma-se a média das distâncias de cada coordenação. Por fim, se um átomo possui uma coordenação maior que quatro, assumem-se os mesmos valores de átomos hibridizados  $sp^3$ . De forma análoga, a distância de equilíbrio entre dois centros que realizam apenas uma ligação é a mesma que a de ligações  $sp$ .

Da maneira como  $\phi_V$  foi proposta, ligações químicas não devem ocorrer, já que átomos ligados sempre aumentarão o Custo Energético. Para corrigir isso e para controlar as hibridizações presentes na CRN, a seguinte forma é proposta para o segundo termo da FC, o Custo de Coordenação

$$\phi_C = \sum_{c'} \epsilon_{c'} |n_{c'} - n_{c'}^*| \quad (3.7)$$

A soma é realizada sobre todas as coordenações  $c'$  possíveis, sendo  $n_{c'}$  o número de átomos com coordenação  $c'$ , e  $n_{c'}^*$  um parâmetro que mede quantos átomos deveriam ter a coordenação  $c'$ . Dessa forma, cada constante  $\epsilon_{c'}$  define um custo para uma configuração contendo um número errado  $|n_{c'} - n_{c'}^*|$  de átomos na coordenação  $c'$ . Obviamente,  $\sum_{c'} n_{c'}^* = \sum_{c'} n_{c'} = N$ , onde  $N$  é o número total de átomos. Algumas vantagens foram verificadas na utilização do valor absoluto de  $n_{c'} - n_{c'}^*$  ao invés de elevá-lo ao quadrado: a Função Custo exibirá um mínimo mais pronunciado, sendo mais facilmente localizado pelo algoritmo de otimização da função; adicionalmente, essa escolha torna a FC uma função extensiva, de forma que constantes não precisam ser modificadas quando o número de átomos na simulação for alterado.

Fora os vínculos sobre as hibridizações na forma de Custo de Coordenação, podem-se adicionar outros termos à FC para controlar a estrutura gerada. Um outro termo explorado neste trabalho é o do custo de ter átomos com diferentes hibridizações ligados entre si. A criação de um novo custo é motivada pela importância do tamanho de grãos na ciência dos materiais e por um estudo recente de Lau *et al.* que aponta que certos materiais amorfos de carbono criados por deposição de CVD apresentam fases com uma hibridização bem definida (66).

Assim, é interessante definir um Custo de Heterogeneidade  $\phi_H$ , que penalize estruturas

onde átomos de diferentes coordenações estão ligados

$$\phi_H = \sum_{r_{ij}} (1 - \delta_{c(i),c(j)}) \quad (3.8)$$

onde novamente soma-se por todas as ligações existentes,  $c(i)$  é a coordenação do centro  $i$ , e  $\delta$  é a função delta de Kronecker.

Em princípio, poderiam-se criar outros custos, como um que penalizasse a presença de certos anéis. Como não existe nenhum critério de suavidade desses vínculos (eles só precisam ser pequenos se a estrutura cumprir com eles), é fácil adicionar novos vínculos pré-definidos aos quais a estrutura deva obedecer.

Com as definições de (3.6), (3.7) e (3.8), escreve-se a Função Custo  $\Phi$  simplesmente como uma combinação linear dos termos anteriores

$$\Phi = \lambda_V \phi_V + \lambda_C \phi_C + \lambda_H \phi_H \quad (3.9)$$

onde  $\lambda_V$ ,  $\lambda_C$  e  $\lambda_H$  são constantes. Com a definição de (3.9) e  $\lambda_V$ ,  $\lambda_C$  e  $\lambda_H$  adequados, ligações químicas tornam-se estáveis, desde que a ligação em questão diminua o número de átomos com coordenação errada.

Colocando-se  $N$  átomos em uma célula cúbica com condições periódicas de contorno, e definindo-se quantos átomos devem ser  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  (ou seja, fixando  $n_4^*$ ,  $n_3^*$  e  $n_2^*$ ), uma CRN pode ser obtida como um conjunto de posições atômicas que minimize  $\Phi$ . Como é de se esperar que a FC tenha muitos mínimos metaestáveis, e como essa função depende de muitas variáveis, utiliza-se o algoritmo de SA para sua otimização.

As constantes nas Eqs. (3.6)-(3.9) foram determinadas da seguinte maneira: CRNs de tamanho médio (com 256 átomos) com coordenações variadas foram geradas (a metodologia é aquela descrita no Capítulo 4). Como o efeito da heterogeneidade não é de principal interesse neste primeiro momento, foi utilizado  $\lambda_H = 0$  nos cálculos. Após a geração, cada estrutura foi relaxada utilizando dinâmica molecular com o potencial interatômico de Brenner (41), implementado no software GULP (42). O propósito dessa DM é reduzir pequenas distorções nos ângulos e distâncias de ligações que possam ter surgidos pela simplicidade excessiva da FC. Em seguida, os parâmetros das equações foram variados de forma a minimizar a energia final das estruturas e os erros de coordenações.

Pela grande flutuação estatística associada aos resultados, as constantes foram todas

Constante	$\lambda_V$	$\lambda_C$	$\lambda_H$	$v_r$	$v_a$	$v_t$	
Valor	1,0	2,5	1,5	5,0	3,0	1,5	
Constante	$\epsilon_0$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_3$	$\epsilon_4$	$\epsilon_5$	$\epsilon_{j(j \geq 5)}$
Valor	10,0	5,0	2,0	1,5	1,0	10,0	$10^j$
Constante	$r_{11}$	$r_{22}$	$r_{33}$	$r_{44}$	$r_{jj(j \geq 4)}$		
Valor (Å)	1,2	1,2	1,42	1,54	1,54		
Constante	$\theta_2$	$\theta_3$	$\theta_4$	$\theta_{j(j \geq 4)}$			
Valor	180°	120°	109,4°	109,4°			

Tabela 3.2: Parâmetros para as Eqs. (3.6)-(3.9).

arredondadas. De qualquer forma, um valor preciso das variáveis não é necessário, pois pequenas distorções e estresses nas CRNs podem ser removidos por uma subseqüente DM com um potencial mais realístico, tal qual o potencial de Brenner e métodos de primeiros princípios. Os valores ótimos para as constantes estão na Tabela 3.2.

Para validar a metodologia utilizada até aqui, foi gerada uma rede 100% sp<sup>3</sup> (a implementação computacional será descrita mais adiante). Utilizando essa CRN e uma estrutura de diamante também com 64 átomos, 118 outras CRNs foram geradas, cada uma construída como uma combinação linear das duas estruturas. Mais especificamente, denotando  $\mathbf{r}_i^d$  e  $\mathbf{r}_i^a$  respectivamente como as posições do  $i$ -ésimo átomo do diamante e da CRN, cada rede interpolada foi definida pelas posições atômicas  $\mathbf{r}_i(u) = (1 - u) \mathbf{r}_i^d + u \mathbf{r}_i^a$ , onde  $u$  é um parâmetro de interpolação.

Para cada estrutura, a energia foi calculada utilizando a Função Custo e com o potencial de Brenner (41). O gráfico correspondente está representado na Figura 3.3. Claramente, os dois modelos devem reportar valores altos para materiais instáveis (ou seja, para  $u$  longe de 1 ou 0), e a FC só deve reproduzir em parte a verdadeira superfície de energia do problema. Mesmo com sua simplicidade analítica,  $\Phi$  se assemelha bastante com o potencial de Brenner, que é computacionalmente mais complexo. Mas a informação mais importante que se pode extrair do gráfico é que a posição dos mínimos calculados pela Função Custo estão muito próximos dos calculados pelo potencial de Brenner, o que sugere que  $\Phi$  é de fato eficiente para localizar as estruturas metaestáveis desejadas.

Na próxima seção, será detalhado como a algoritmo de SA foi empregado em um *software* para gerar redes aleatórias de carbono.

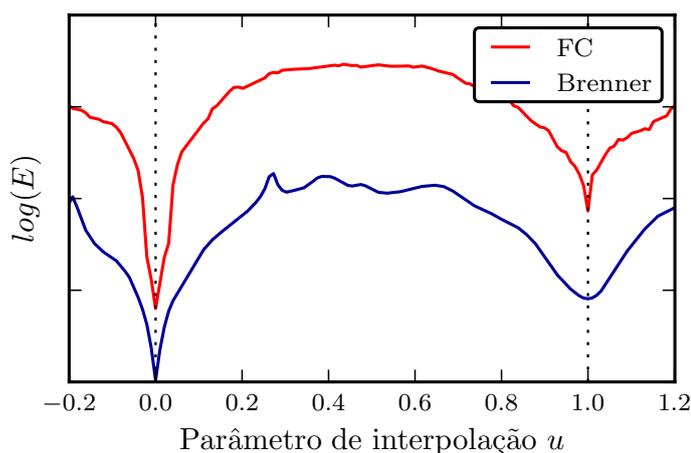


Figura 3.3: Comparação da energia calculada usando a Função Custo (curva em vermelho) com o potencial de Brenner (41) (em azul) para o conjunto de 120 estruturas descrito. A curva em vermelho foi deslocada verticalmente. O mínimo em  $u = 0$  corresponde ao diamante, e o outro em  $u = 1$  a uma CRN 100%  $sp^3$ .

### 3.3 Implementação Computacional

Utilizando a proposta de Função Custo e o algoritmo de *Simulated Annealing* para otimizá-la, desenvolveu-se uma ferramenta para a geração de redes contínuas aleatórias de carbono com a possibilidade de inclusão de vínculos arbitrários, como a proporção de carbono em cada hibridização. Um programa foi desenvolvido na linguagem C para implementar o algoritmo.

O processo de geração de um material amorfo de carbono começa com a configuração dos parâmetros de simulação, como o número  $N$  de átomos, os números  $n_c^*$  de átomos com coordenação  $c$  desejados na estrutura final, e diversos outros parâmetros, como o número total de iterações e o esquema de *annealing*. Em seguida,  $N$  átomos são posicionados aleatoriamente em um universo cúbico de lado  $L$  com condições periódicas de contorno. O tamanho do universo é automaticamente escolhido de acordo com o número de átomos e as coordenações finais desejadas, mas ele pode variar durante a simulação. Foi também implementado um sistema de divisão do universo em subcélulas, cujos lados são ajustados automaticamente pelo programa, com dimensões próximas a 2 Å. Essa é uma conhecida técnica para agilizar o processo de busca por ligações, já que átomos distantes mais do que duas subcélulas certamente não estarão ligados (67). Após essa configuração inicial do algoritmo, dá-se início ao processo de otimização da Função Custo.

Para cada iteração do algoritmo de SA, a temperatura é diminuída segundo a Equação (3.5). Um átomo é escolhido aleatoriamente e tem sua posição alterada de forma aleatória den-

tro de um cubo de lado 0,4 Å. Com o movimento, ligações podem ser criadas, destruídas, ou simplesmente ter seus comprimentos alterados. A FC é recalculada no novo ponto em questão, e o deslocamento do átomo é aceito ou não de acordo com o critério de Metropolis.

A solução de movimentar um átomo por vez por um espaço pequeno não é a única: poderia-se também deslocar todos os átomos simultaneamente, por exemplo. No entanto, existe uma grande vantagem no método aqui utilizado. Como a movimentação por partícula só acarreta alterações locais do material – ou seja, apenas ligações próximas do átomo em questão são alteradas – e como a Função Custo não possui efeitos de longo alcance,  $\Phi$  precisa ser recalculada localmente. Mais especificamente, calcula-se a FC local antes e depois da movimentação, mas apenas considerando os átomos nas subcélulas próximas da subcélula original do átomo (ver Figura 3.4). Esse cálculo pode ser efetuado em um tempo que praticamente não depende do tamanho do sistema.

Algumas outras otimizações foram efetuadas no algoritmo graças ao uso de ponteiros pela linguagem C. Por exemplo, para cada átomo simulado pelo *software*, existe uma lista das ligações efetuadas, e *registros*<sup>4</sup> são empregados para guardar o tamanho de ligação e os átomos envolvidos. São utilizados ponteiros para organizar a lista de conectividade de cada átomo, e, assim, não é necessário percorrer toda a lista para adicionar ou quebrar uma nova ligação. Uma representação gráfica desse esquema está na Figura 3.5.

As somas da Equação (3.6) são feitas com certo cuidado para evitar a contagem de termos repetidos. No cálculo da Função Custo local em uma região  $\mathbb{S}$ , o algoritmo procura todos os átomos existentes nas subcélulas que formam a região. Para cada átomo de índice  $i$ , varrem-se todas as ligações  $\{\mathbf{r}_{ij}\}_j$ , e apenas ligações feitas com átomos  $j$ , com  $i > j$ , são consideradas. Aqui,  $i$  e  $j$  são apenas rótulos usados para gerenciar os átomos. Essa é uma forma natural de remover termos repetidos no cálculo da energia de distorção radial. Um ponto que merece atenção: algumas ligações realizadas com átomos externos a  $\mathbb{S}$  podem ser consideradas no cálculo da FC local, dependendo apenas da ordem dos índices atômicos. Porém, isso não interfere no cálculo de  $\Delta\Phi$ , já que é muito improvável que distâncias ou ângulos de ligações com átomos fora de  $\mathbb{S}$  sofram alterações.

A contagem dos ângulos é feita de maneira semelhante, novamente tirando proveito das listas de ligações que cada átomo possui. Para cada ligação  $\mathbf{r}_{ij}$  do átomo  $i$  para o  $j$ , agora sem a restrição de  $i > j$ , procuram-se todas as ligações  $\mathbf{r}_{ij'}$  presentes depois da

---

<sup>4</sup>Registros são estruturas de dados utilizados em linguagens de programação para armazenar várias informações de forma organizada em uma variável.

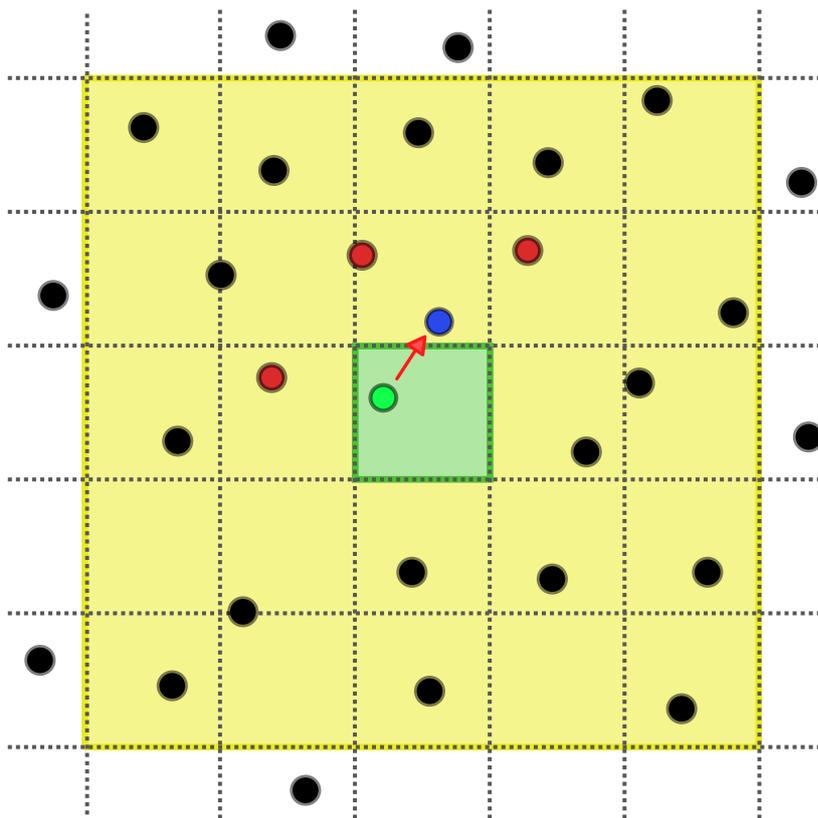


Figura 3.4: Representação bidimensional do esquema de subcélulas para particionar o espaço. Identifica-se a subcélula original (quadrado verde) do átomo que vai se movimentar (círculo verde). A Função Custo é calculada localmente na região em amarelo (até duas subcélula de distâncias da subcélula original). Com a movimentação, o átomo passa para a posição marcada em azul, e ligações com os átomos em vermelho são criadas, destruídas ou simplesmente redimensionadas. A FC é recalculada na mesma região em amarelo, simbolizada por  $\mathbb{S}$ .

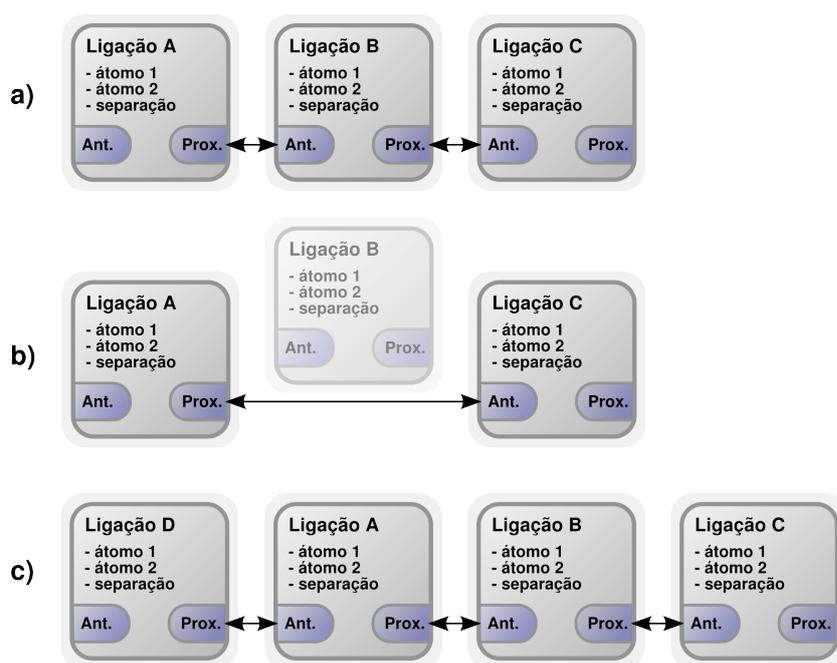


Figura 3.5: Esquema de lista de ligações. Cada caixa representa um registro contendo informações como os átomos envolvidos na ligação e o vetor que os separa. As caixas “Ant.” e “Prox.” apontam para o endereço da ligação anterior e a seguinte, respectivamente. (a) Nessa situação, um átomo realiza três ligações. O átomo só precisa gravar o endereço da ligação A, já que cada ligação aponta para a próxima. (b) Para remover ligação B, apenas os ponteiros da ligação anterior (A) e da próxima (C) devem ser atualizados. Não é necessário reorganizar a lista inteira. (c) Para adicionar uma nova ligação (D), basta atualizar o ponteiro da ligação A. Não é necessário percorrer toda a lista de conectividades.

ligação  $\mathbf{r}_{ij}$  na lista de conectividade dos átomos. Usando o exemplo da Figura 3.5 (c), se  $\mathbf{r}_{ij}$  corresponder à Ligação B, calculam-se os ângulos com as ligações C e D, mas não com a A. Apesar dessa restrição equivaler à imposição de que  $j > j'$ , por exemplo, ela é mais eficiente computacionalmente.

O cálculo da energia de torção entre dois planos  $sp^2$  é realizado com um vínculo similar ao imposto para as ligações. Para cada centro  $i$  com coordenação 3, procuram-se todas as ligações com átomos  $\{j\}$  de coordenação 3 e com a restrição de que  $i > j$ . Em seguida, calcula-se a normal de cada centro  $sp^2$ . A normal  $\mathbf{n}_i$  para o centro  $i$  é calculada como

$$\mathbf{n}_i = (\mathbf{r}_{ij_2} - \mathbf{r}_{ij_1}) \times (\mathbf{r}_{ij_3} - \mathbf{r}_{ij_1}) \quad (3.10)$$

onde  $j_1$  representa o primeiro átomo ligado ao centro  $i$ , de acordo com a lista de ligações,  $j_2$  o segundo e  $j_3$  o terceiro. Pode-se mostrar que o resultado não se altera se as ligações da lista de conectividade forem alteradas.

Periodicamente, o sistema também passa por um processo de expansão ou contração: seu tamanho é aleatoriamente aumentado ou diminuído em  $\pm 2\%$ . Calcula-se novamente  $\Delta\Phi$  e aceita-se ou rejeita-se o redimensionamento pelo critério de Metropolis. No entanto, a FC desse caso não pode ser calculada localmente, já que todos os átomos podem ter ligações alteradas. Mesmo assim, a utilização de “registros” para manter informações sobre as ligações agiliza o cálculo da FC diante de expansões, pois as ligações antigas terão seu tamanho simplesmente multiplicado pela razão do tamanho do universo novo pelo velho  $L'/L$ , e assim não será necessário recalculer uma custosa série de distâncias.

Apesar do cálculo de  $\Phi$  não poder ser efetuado localmente para o caso de redimensionamentos do sistema, esse passo não influencia significativamente o tempo de simulação por não ser realizado muito frequentemente. Por exemplo, na configuração padrão do programa desenvolvido, realiza-se uma expansão/contração a cada 200 iterações de movimentos atômicos. Também limita-se o tamanho máximo e mínimo do sistema de forma que cada subcélula não seja menor que  $0,5 \text{ \AA}$  nem maior que  $3,5 \text{ \AA}$ . Tamanhos de subcélulas fora dessa região não apenas dificultam o cálculo de vizinhos como levam à exploração de configurações muito longe do equilíbrio.

Para implementar o sistema de regiões definido na seção anterior, o *software* utiliza a seguinte metodologia: uma simulação rápida, denominada *pre-annealing*, com cerca de  $10^6$  iterações, é executada partindo de uma temperatura inicial alta (em torno de  $10^3$ ) até uma temperatura final arbitrariamente baixa (da ordem de  $10^{-3}$ ). Realiza-se então

um *annealing* do sistema, calculando a probabilidade de uma movimentação ser aceita usando estatísticas de 1000 movimentos. Um arquivo de dados semelhante àquele que gerou a Figura 3.2 é gerado. Esse *annealing* inicial tem como função explorar a variação da aceitação em função da temperatura para o sistema em questão.

Na fase seguinte, o *software* lê um arquivo de entrada para realizar o *annealing* real do sistema. Nesse arquivo, define-se a aceitação inicial e final de cada região. Utilizando os dados do arquivo de saída do *pre-annealing*, é possível mapear uma temperatura para cada probabilidade de aceitação de movimento. Essa funcionalidade foi implementada de maneira simples: o programa percorre todas as temperaturas, partindo da mais alta até a mais baixa, até que encontre uma para a qual a aceitação é menor do que a aceitação desejada. Essa temperatura será a temperatura correspondente à aceitação desejada. Apesar de existir uma certa flutuação estatística nessa relação, não é empregado nenhum tipo de filtragem nesse processo. Na prática, não se observou um erro maior que 10% na estimativa da aceitação.

Outra funcionalidade desenvolvida é a possibilidade de continuar uma simulação após a execução ser interrompida, o que é bastante útil já que podem ser necessários alguns dias para o *software* gerar estruturas mais complexas. Periodicamente, o sistema gera um arquivo binário, denominado *dump file*, no qual todas as informações relevantes para a simulação estão contidas, tais quais parâmetros de *annealing*, valores das constantes utilizadas pelo modelo e posições atômicas. A utilização de um formato binário também facilita a criação de um histórico de *annealing*, uma vez que se pode acompanhar as propriedades do sistema, como energia potencial, densidade e correlações de posições atômicas em função do tempo de simulação.

Os detalhes da utilização do *software* estão descritos no Apêndice 3. Na próxima seção serão descritas as primeiras simulações efetuadas e os passos dados para validar o algoritmo.

## 3.4 Validação do Algoritmo

Neste trabalho utiliza-se um algoritmo de busca de mínimos globais para encontrar um mínimo local suficientemente pequeno, que está relacionado a uma estrutura metaestável procurada. Claramente, uma maneira de testar o *software* é conseguir encontrar o mínimo global da Função Custo. Para estruturas 100%  $sp^3$ , o mínimo global é a estrutura de diamante.

Na seção 3.1, foi mencionado que o algoritmo de *Simulated Annealing* deve encontrar o mínimo global no limite em que o número de iterações tende ao infinito. No entanto, para um número finito de iterações, existe uma probabilidade  $\mathcal{P} < 1$  de se encontrar o mínimo global. Isso motiva que seja calculada a probabilidade de obter-se diamante para diferentes quantidades de iterações de *SA*. Se o *software* estiver devidamente implementado, essa probabilidade deve aumentar monotonicamente até atingir um valor próximo de 1 para um número suficientemente grande de iterações. Assim, realizou-se esse teste da seguinte forma: para um determinado número de iterações, 400 CRNs foram geradas com 8 átomos<sup>5</sup>, e a distribuição angular das estruturas finais foram medidas. Estruturas com largura angular inferior a 5° foram consideradas diamantes. Se o critério for flexibilizado para incluir estruturas com larguras angulares de até 10°, as estatísticas não se alteram.

O gráfico da Figura 3.6 apresenta a probabilidade de se gerar diamante para um determinado número de iterações. As probabilidades de aceitação foram calculadas estimando-se uma distribuição binomial de probabilidade, e os intervalos de confiança de 95% foram calculados com a aproximação de Wilson (68). Pode-se afirmar que existe uma tendência estatisticamente relevante de aumento na probabilidade de gerar-se diamante com o aumento no número de iterações do processo de *SA*. Ou seja, a probabilidade de se gerar diamante é uma função monotonicamente crescente no intervalo de iterações calculado. Para se ter uma ideia de valores, para  $5 \times 10^5$  iterações, apenas 82 estruturas de 400 convergiram para diamante, enquanto que com  $10^7$  iterações, apenas 17 estruturas *não* convergiram para o mínimo global. Esses resultados sugerem que o *software* para a geração de CRNs foi devidamente implementado, que a Função Custo proposta é adequada e que, em princípio, não devem haver erros graves que impeçam a minimização de  $\Phi$ .

Outro teste efetuado foi uma comparação da literatura existente com as distribuições angulares de materiais amorfos 100%  $sp^3$  gerados pelo algoritmo deste trabalho. Foram geradas estruturas com 64, 128, 256 e 512 átomos, sendo que foram criadas duas CRNs para um dado número de partículas. Posteriormente, as redes foram relaxadas no programa Gulp (42) através do potencial de Brenner (41), por meio de um processo de dinâmica molecular seguido por otimização de geometria. A metodologia de relaxamento é a mesma da utilizada no Capítulo 4 e será descrita mais adiante.

As distribuições angulares foram calculadas antes e após os processos de relaxamento, e as larguras angulares<sup>6</sup> calculadas estão dispostas na Figura 3.7. As larguras calculadas

<sup>5</sup>O mínimo de átomos em uma célula cúbica, sem a inclusão de vínculos de simetria, que gera a estrutura periódica do diamante

<sup>6</sup>A largura angular é calculada como o desvio padrão da distribuição angular, ou seja,  $\Delta\theta =$

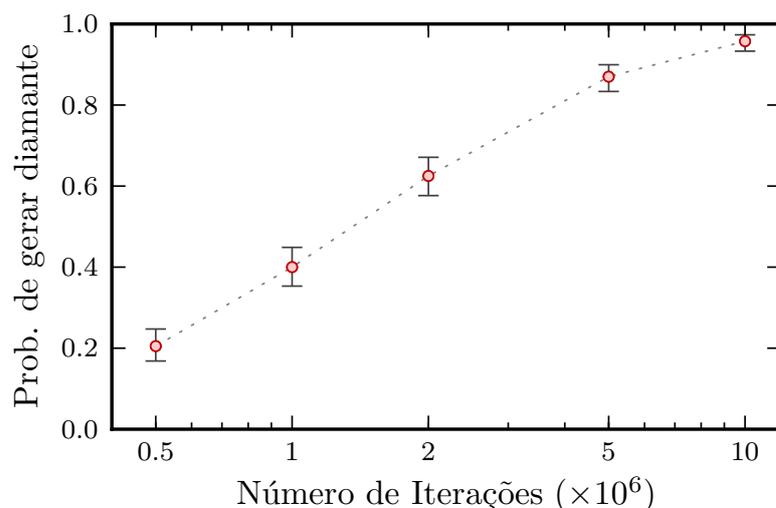


Figura 3.6: Probabilidade de uma simulação com 8 átomos gerar uma estrutura de diamante. Cada ponto representa uma estimativa  $\hat{p}$  da probabilidade com uma amostra de 400 CRNs. As barras verticais correspondem a intervalos de confiança de 95%, e foram calculados utilizando a aproximação de Wilson (68). O gráfico sugere que o algoritmo encontrará sempre a solução exata no limite de infinitas iterações.

para estruturas antes da DM ficaram entre  $8,24^\circ$  e  $10,50^\circ$ . Após a DM, as larguras ficaram entre  $10,07^\circ$  e  $12,99^\circ$ , o que sugere que as distorções angulares aumentaram em cerca de  $2^\circ$  para compensar a diminuição de outras distorções, como a das distâncias interatômicas. Tanto antes quanto após o relaxamento pelo potencial de Brenner, não se observou uma correlação significativa entre as larguras angulares e o número de átomos, e as distribuições estavam relativamente simétricas em torno do ângulo médio de  $109,07^\circ$ .

Possivelmente as larguras angulares poderiam ser reduzidas aumentando o número de passos durante o processo de SA ou estendendo o processo de relaxamento na DM. Por comparação, Barkema *et al.* (69) conseguiram gerar a-D de alta qualidade com 1000 átomos e com uma largura angular de apenas  $9,19^\circ$  utilizando uma versão modificada do algoritmo de WWW. Tersoff (70), por sua vez, gerou CRNs com 216 átomos via Monte Carlo com largura angular de  $11^\circ$ . Deve-se ainda ressaltar que Barkema *et al.* utilizaram um potencial interatômico simples (37) para a geração das redes, sem passar por nenhum processo de relaxamento com um potencial interatômico mais sofisticado. Ou seja, as larguras angulares reportadas pelos autores podem ser sub ou superestimadas. Mesmo assim, a estratégia introduzida neste trabalho é quase tão eficiente para gerar a-D quanto o método especializado de WWW, e além disso é suficientemente flexível para gerar a-C com outras hibridizações e vínculos estruturais.

---


$$[\langle \theta^2 \rangle - \langle \theta \rangle^2]^{1/2}$$

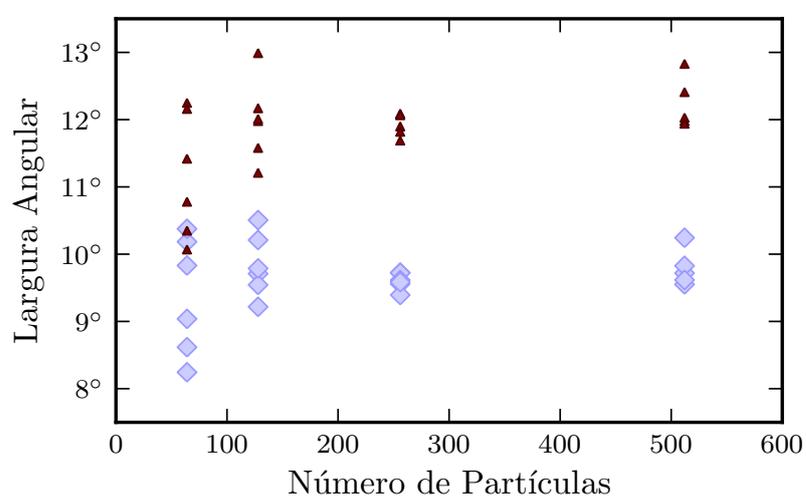


Figura 3.7: Larguras angulares de CRNs geradas com diferente número de partículas. Diamantes em azul representam as larguras das estruturas logo após serem geradas pelo algoritmo proposto. Triângulos em vermelho representam as larguras das estruturas após terem sido submetidas a uma dinâmica molecular com potencial de Brenner.

## 4 Resultados e Discussão

Neste capítulo volta-se à pergunta original que motivou este trabalho, ou seja, como a estrutura e a microestrutura do carbono amorfo afetam seu módulo volumétrico. Para responder a essa pergunta, empregou-se o algoritmo desenvolvido para a geração de redes contínuas aleatórias de carbono. Mais especificamente, geraram-se CRNs com diferentes proporções de carbono nas hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , com e sem imposição sobre a heterogeneidade da estrutura. Em seguida, foi calculado o módulo volumétrico e explorado o efeito decorrente da segregação de fases sobre o módulo volumétrico do carbono amorfo.

Ao final, ajustou-se o módulo volumétrico calculado em uma lei de potência para estudar a validade da aproximação de campo médio. Com o conjunto de estruturas geradas, obteve-se ainda um conjunto de dados referente a 90 estruturas. As funções de distribuição radial (RDFs) dessa base de dados foram comparadas com a literatura, de forma a extrair informações estruturais dos resultados experimentais.

### 4.1 Estratégia Computacional

Para estudar a dependência do módulo volumétrico de materiais amorfos de carbono com a proporção de carbono hibridizado na forma  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , a primeira tarefa a ser realizada é justamente a geração computacional dessas estruturas. A abordagem utilizada neste trabalho foi a seguinte: 45 CRNs com 512 átomos foram geradas. Para cada rede, as proporções de carbono nas hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , isto é, os valores  $n_4^*$ ,  $n_3^*$  e  $n_2^*$ , foram escolhidas de forma a ocupar homogeneamente um gráfico ternário com todas as coordenações possíveis, conforme a Figura 4.1. No entanto, isso não significa que as estruturas finais possuam de fato as coordenações da figura pelos seguintes motivos: primeiro, porque o algoritmo de SA não encontra necessariamente o mínimo global da Função Custo, ou seja, a CRN pode possuir um certo número de átomos com hibridizações indesejáveis; segundo, porque existe uma etapa de relaxamento, que modifica um pouco as hibridizações presentes nas CRNs. Um detalhamento matemático da representação das

## Estruturas Geradas

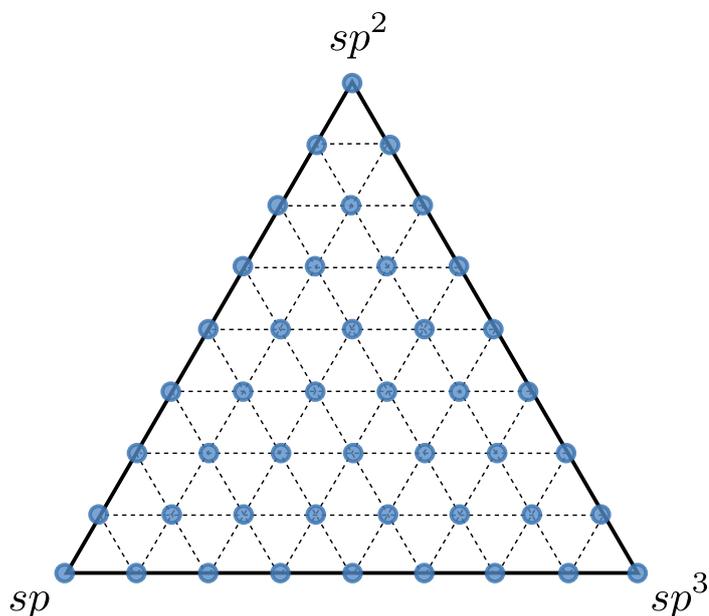


Figura 4.1: Cada ponto azul corresponde a uma combinação das hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . O algoritmo de geração das CRNs foi utilizado de forma a gerar redes contendo as concentrações de cada hibridização de acordo com a distribuição na figura acima. A concentração de uma determinada hibridização na estrutura gerada é diretamente proporcional à distância do ponto ao vértice correspondente, de acordo com o Apêndice A. Por exemplo, o vértice superior corresponde a uma estrutura 100%  $sp^2$ , e o ponto situado no meio da base do triângulo equilátero corresponde a uma CRN 50%  $sp$  e  $sp^3$ . Uma consequência interessante dessa escolha dos vértices é que pontos em uma mesma linha vertical correspondem a estruturas com a mesma coordenação média.

coordenações em um gráfico ternário é apresentado no Apêndice A.

No processo de geração das redes, aproveitou-se ainda a possibilidade de controlar a segregação dos átomos de diferentes coordenações utilizando o termo  $\lambda_H$ . Dessa forma, pode-se determinar a importância da heterogeneidade da CRN nas propriedades elásticas do material. A influência da heterogeneidade foi explorada da seguinte forma: geraram-se dois conjuntos de 45 redes, um de estruturas homogêneas, com  $\lambda_H = 0$ , e outro de estruturas heterogêneas, com  $\lambda_H = 1,5$ . O valor  $\lambda_H = 1,5$  foi escolhido como o menor valor que segregasse visivelmente os átomos de redes mistas  $sp^3/sp^2$ , mas valores maiores ou menores poderiam ser utilizados para garantir uma maior ou menor segregação das regiões. Com essa abordagem, pode-se mapear não apenas como varia o módulo volumétrico com as coordenações de carbono presentes, mas também se ele depende da segregação de átomos com diferentes coordenações.

Para a geração das estruturas, foram utilizadas  $2 \times 10^8$  iterações no processo de SA em cada uma das 90 redes, e o tempo para a geração de cada estrutura foi cerca de 4 horas. Os cálculos foram executados de forma serial no *cluster* HAL<sup>1</sup> da Universidade de Caxias do Sul.

Após a geração de cada estrutura, empregou-se um processo de dinâmica molecular para reduzir as pequenas distorções nos ângulos e nas distâncias que a Função Custo possa ter introduzido. A DM também é importante para garantir que a estrutura encontre-se em uma configuração metaestável de energia relativamente baixa, já que se pretende calcular posteriormente suas propriedades elásticas. Utilizou-se o potencial interatômico de Brenner nesse relaxamento, por ser um modelo computacionalmente eficiente e bastante testado para a otimização da geometria de compostos carbonáceos (40, 41). Entre os vários pacotes computacionais para simulação de dinâmica molecular, optou-se pelo *software* GULP (42) por ser bastante testado e conhecido, dar suporte à segunda revisão do potencial de Brenner (41), e permitir cálculos NPT, nos quais a célula de simulação pode variar de tamanho para que a pressão do sistema fique constante. Adicionalmente, o *software* GULP possui nele a forma analítica das derivadas segundas do potencial de Brenner, agilizando assim o cálculo do módulo volumétrico.

Cada dinâmica molecular foi executada a uma temperatura de apenas 50 K para preservar as características das CRNs geradas pelo algoritmo. O objetivo nesse processo não é analisar a estabilidade térmica das redes, mas sair de mínimos locais com baixa barreira de energia e pontos de sela. Adicionalmente, devido ao alto custo computacional envolvido nessas simulações, apenas a etapa da equibração da dinâmica molecular foi efetuada<sup>2</sup>. No entanto, uma vez que as médias termodinâmicas do sistema não concernem a este trabalho, a etapa de produção pode ser ignorada. As simulações de DM foram realizadas por um tempo de 5 ps com passos de 0,1 fs no *ensemble* isobárico-isotérmico (NPT), utilizando-se o termostato padrão de Nose-Hoover (71, 72) e o barostato de Melchionna *et al.* (73).

Após a DM, cada estrutura foi relaxada até o mínimo local através do método BFGS<sup>3</sup>. Seguindo esse relaxamento, os módulos elásticos foram calculados – novamente através do

---

<sup>1</sup>O *cluster* HAL conta com 12 computadores, sendo 1 servidor *Intel Pentium IV HT 3,0 GHz*, 10 nodos *Intel Celeron 2,66 GHz*, e 1 nodo *Intel Pentium IV 2,8 GHz*.

<sup>2</sup>Nessa etapa, as distribuições das energias potenciais e cinéticas são equilibradas. Tipicamente, após a equibração, passa-se para a fase de produção, na qual se extraem as medidas termodinâmicas do sistema (42).

<sup>3</sup>Esse método é basicamente um otimizador Newton-Raphson com um sistema de atualização da matriz Hessiana, o que evita que ela seja recomputada a cada iteração da otimização. Para uma revisão dos métodos de otimização, veja, por exemplo, a referência (74).

*software* GULP – utilizando as derivadas analíticas da energia em relação às distorções na célula de simulação. Como esse cálculo é executado a 0 K, o módulo volumétrico isotérmico coincide com o adiabático<sup>4</sup>, e pode ser definido simplesmente por

$$B = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \quad (4.1)$$

onde  $V$  é o volume do sistema,  $U$  é sua energia e  $B$  seu módulo volumétrico.

Na realidade, o *software* GULP não calcula o módulo volumétrico diretamente pela Equação (4.1), mas através de médias das constantes elásticas, as quais são computadas como derivadas segundas da energia em função de distorções na célula de simulação

$$c_{ijkl} = V \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \quad (4.2)$$

Existem 6 possíveis deformações<sup>5</sup> independentes  $\epsilon_{ij}$ , de forma que comumente são denominadas simplesmente  $\epsilon_i$ . Dessa forma, pode-se escrever a matriz de rigidez elástica  $C_{ij}$  com 21 elementos simetricamente independentes. Também define-se a matriz de complacência elástica  $S$  como a inversa da matriz de rigidez  $C$ . Com isso, pode-se calcular o módulo volumétrico por (76)

$$B = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}))^{-1} \quad (4.3)$$

O cálculo do módulo volumétrico através das constantes elásticas, juntamente com o segundo processo de otimização de geometria via BFGS, poderia ser evitado se o módulo volumétrico fosse estimado diretamente a partir das flutuações do volume da dinâmica molecular (67). Isso ainda permitiria que  $B$  fosse calculado para uma temperatura não nula. No entanto, verificou-se que o tempo necessário para a coleta de estatísticas termodinâmicas relevantes na DM é muito maior do que aquele gasto pela abordagem utilizada. Adicionalmente, observou-se que a etapa de produção da DM era pouco estável numericamente, demandando um período de equilibração ainda maior. Por esses motivos, optou-se pelo procedimento de otimização a 0 K seguido do cálculo das propriedades elásticas.

<sup>4</sup>Mais precisamente, pode-se mostrar (75) que a razão entre os módulos volumétricos adiabático e isotérmico  $B_S/B_T = C_P/C_V$ , onde  $C_P$  e  $C_V$  são os calores específicos isobáricos e isovolumétricos. Porém, um fato bastante conhecido da termodinâmica (29) é que  $C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ . Para a maioria das substâncias,  $C_P = C_V$  quando  $T = 0$ , ao não ser que as derivadas parciais diverjam. Portanto, para a maioria dos materiais,  $B_T = B_S$  quando  $T = 0$ . Uma notável exceção ocorre no gás ideal, para o qual  $C_P - C_V = Nk_B$ . Mesmo assim, para  $T = 0$  e  $V \neq 0$ , o módulo volumétrico de um gás ideal é nulo, e, portanto,  $B_T = B_S$ .

<sup>5</sup>Para a definição das distorções da célula unitária, recomenda-se a leitura das referências (23) e (76).

Na Figura<sup>6</sup> 4.2, algumas estruturas geradas são apresentadas, incluindo uma rede rica em carbono sp, dificilmente gerada por um processo de *quenching* de carbono líquido, por exemplo. Porém, deve-se notar que o potencial de Brenner utilizado na DM e na otimização da geometria não inclui interações de van der Waals, de forma que tanto as geometrias de estruturas ricas em carbono sp quanto seus módulos volumétricos podem diferir dos valores calculados.

Uma vez que todas as estruturas foram geradas e relaxadas, as coordenações presentes nas estruturas finais foram novamente calculadas. Este processo é importante por dois motivos: primeiro, porque a CRN gerada pelo algoritmo não deve possuir exatamente as coordenações nas proporções representadas na Figura 4.1, e segundo, porque o processo de relaxamento pelo potencial de Brenner pode alterar a coordenação de alguns centros.

Com o processo descrito anteriormente, obteve-se uma relação entre módulo volumétrico, a proporção dos átomos que estão em cada hibridização, e a presença de regiões heterogêneas na estrutura. Dessa forma, pode-se avaliar se alguma estrutura apresenta um módulo volumétrico superior ao do diamante, e se é observado algum desvio da aproximação de campo médio de Phillips e Thorpe.

## 4.2 Módulo Volumétrico

Uma primeira pergunta que pode ser rapidamente respondida é como o módulo volumétrico varia com as coordenações atômicas. Na Figura<sup>7</sup> 4.3, representa-se em um gráfico ternário o módulo volumétrico em função da fração dos átomos em cada hibridização, tanto para o caso de estruturas homogêneas quanto para as heterogêneas.

A primeira constatação a que se chegou é a de que nenhuma das estruturas geradas apresentou um módulo volumétrico superior aos 442 GPa do diamante (77), valor esse também obtido pelo potencial de Brenner. O maior módulo volumétrico encontrado foi de 361 GPa em uma estrutura contendo 98% de carbono tetraédrico e gerada com  $\lambda_H = 0$ . Esse valor de  $B$  é igual ao módulo volumétrico de 361 GPa calculado por Mathioudakis *et al.* (43) a partir de uma rede 100% sp<sup>3</sup> gerada pelo algoritmo de WWW (78).

Um fato interessante que pode ser observado diretamente na Figura 4.3 é que, após

---

<sup>6</sup>Essas figuras foram visualizadas e construídas através de um *software* desenvolvido especificamente para o trabalho, e as imagens foram produzidas pelo pacote computacional *POV-Ray*. O *software* para visualização pode ser adquirido gratuitamente pelo E-mail fjornada@if.ufrgs.br.

<sup>7</sup>Todos os gráficos ternários foram gerados com um módulo personalizado do pacote computacional *pylab*, e pode também ser adquirido gratuitamente pelo E-mail fjornada@if.ufrgs.br.

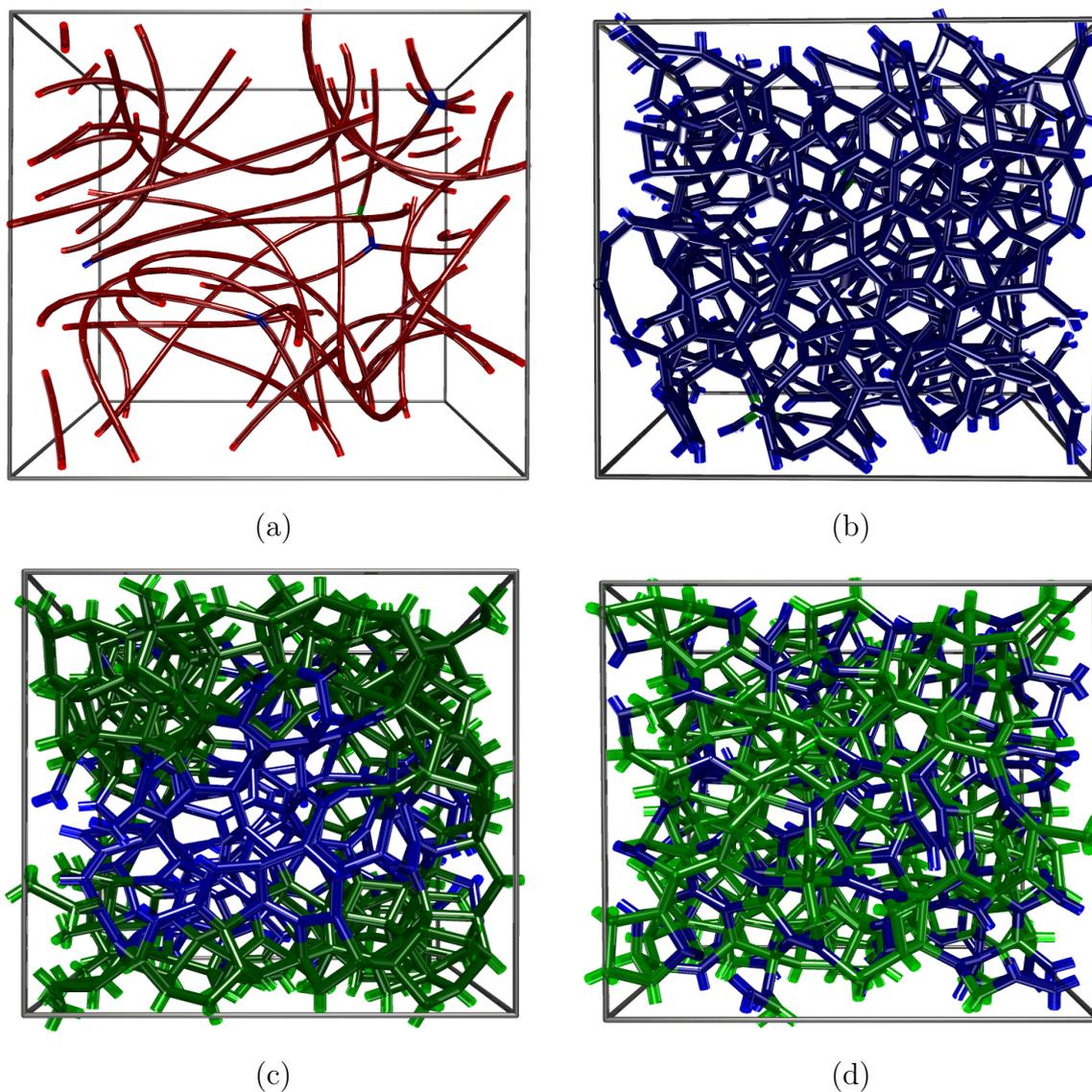


Figura 4.2: Exemplo de algumas estruturas geradas. O seguinte esquema de cor foi usado: átomos  $sp^3$  estão em verde,  $sp^2$  em azul, e  $sp$  em vermelho. (a) Uma estrutura rica em carbono  $sp$ . (b) Uma estrutura rica em carbono  $sp^2$ . (c) Uma estrutura mista com hibridizações  $sp^2/sp^3$ , gerada com  $\lambda_H = 1,5$ . Note que os átomos  $sp^2$  e  $sp^3$  ficam segregados em duas regiões distintas graças a um custo de heterogeneidade não nulo. (d) Uma outra estrutura mista  $sp^2/sp^3$  mas com  $\lambda_H = 0$ . Não existe segregação visível entre os tipos diferentes de carbono.

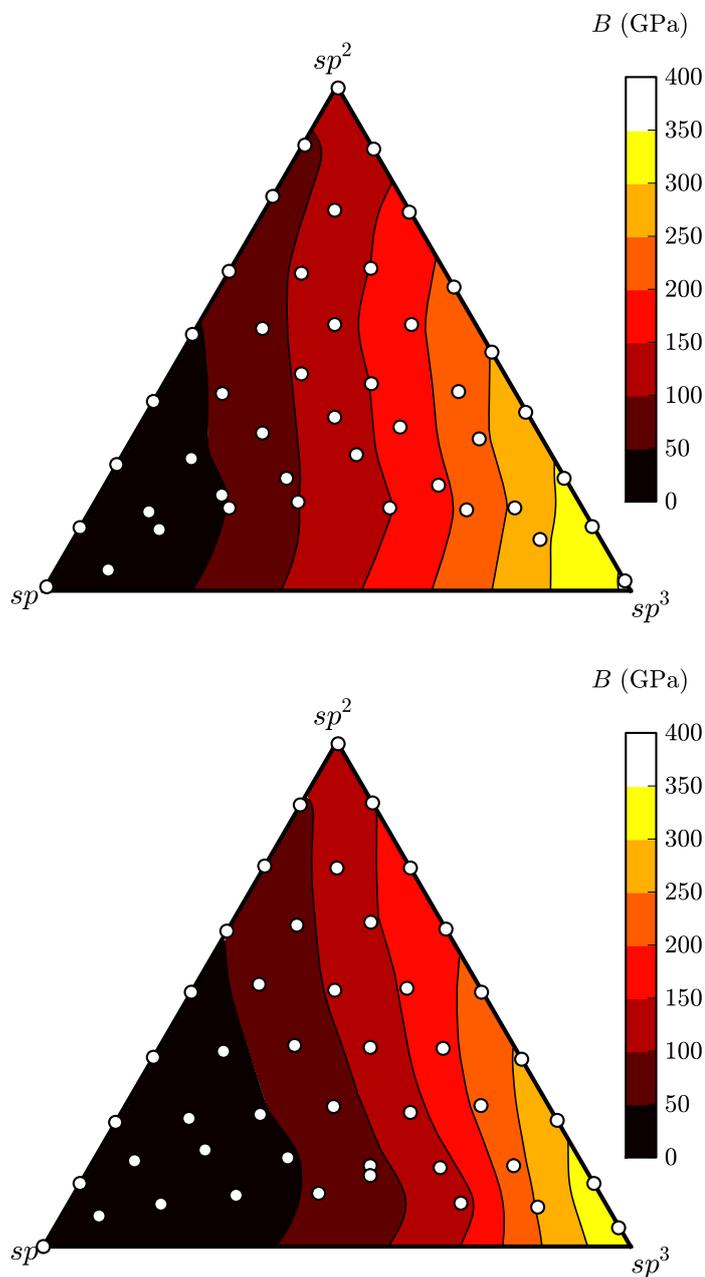


Figura 4.3: Dependência do módulo volumétrico nas hibridizações do carbono. Utiliza-se a mesma convenção da Figura 4.1. Figura superior: estruturas homogêneas ( $\lambda_H = 0$ ). O módulo volumétrico varia pouco através no sentido vertical, sugerindo que ele pode ser bem descrito pela coordenação média. Figura inferior: estruturas heterogêneas geradas com  $\lambda_H = 1,5$ . A coordenação média não dita o módulo volumétrico tanto quanto no caso anterior, já que ele sofre variações pelo eixo vertical.

o relaxamento pela DM, não se obteve nenhuma estrutura  $sp/sp^3$  sem nenhuma fase  $sp^2$ . Para a simulação com  $\lambda_H = 1,5$ , menos estruturas sofreram alteração, o que sugere que o processo de dinâmica molecular modifica mais os centros  $sp$  ligados aos  $sp^3$  do que aqueles situados em longas cadeias. Esse processo de grafitação das redes pode estar relacionado a uma instabilidade energética de certas ligações entre átomos  $sp^3$  e  $sp$ , ou pode simplesmente ser um artefato introduzido pelo potencial de Brenner. Em um trabalho futuro, pode-se avaliar o efeito de outros potenciais, como EDIP (79, 80), ReaxFF (81) e DFT, no processo de relaxamento de CRNs com poucos átomos  $sp^2$ .

A análise da Figura 4.3 revela também que o módulo volumétrico varia pouco no sentido vertical, ou seja, para uma coordenação média fixa,  $B$  é praticamente constante. Esse comportamento é mais acentuado em estruturas homogêneas do que nas heterogêneas. Para o caso homogêneo, a incompressibilidade depende basicamente da coordenação média. Utilizando o *ranking* de correlação de Spearman<sup>8</sup> (82), o coeficiente encontrado foi de  $\rho = 0,98$ . Essa alta correlação, pelo menos para o caso homogêneo, confirma a validade da aproximação de campo médio de Phillips e Thorpe. Para redes heterogêneas, a dependência na coordenação média diminui um pouco para  $\rho = 0,95$ . No entanto, se forem consideradas apenas regiões com coordenação média  $2,5 < \bar{z} < 3,5$ , ambas as correlações caem para  $\rho = 0,94$  e  $\rho = 0,82$ , respectivamente.

De acordo com esse último resultado, as concentrações individuais de átomos nas hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  são determinantes para o módulo volumétrico de CRNs heterogêneas, enquanto que a coordenação média de CRNs homogêneas é suficiente para descrever  $B$ . Adicionalmente, essa diferença é mais significativa para materiais contendo átomos de carbono em várias hibridizações (ou seja, para  $2,5 < \bar{z} < 3,5$ ). Para deixar essa relação entre  $B$  e  $\bar{z}$  mais clara, o módulo volumétrico também é representado em função da coordenação média na Figura 4.4.

Essa diferença pode ser entendida através de um modelo simples: já que o carbono na hibridização  $sp$  gera regiões flexíveis (19) com módulo volumétrico nulo (na aproximação do potencial de Brenner<sup>9</sup>), algumas CRNs heterogêneas, tais como aquelas formadas por carbono 50%  $sp^3$  e 50%  $sp$ , possuirão um módulo volumétrico muito pequeno devido a uma grande região flexível. Uma dessas bacias  $sp$  está ilustrada na Figura 4.5. Um valor

<sup>8</sup>Este *ranking* pode ser utilizado para correlações não-lineares, desde que sejam monotônicas.

<sup>9</sup>Deve-se salientar que efeitos de longo alcance poderiam ser levados em consideração após a geração das CRNs. É razoável supor que longas cadeias de carbono  $sp$  serão fracamente ligadas por forças dispersivas, de forma que o módulo volumétrico de redes flexíveis não deve ser nulo. Portanto, seria possível que um módulo volumétrico um pouco maior fosse encontrado em redes com  $\bar{z}$  pequeno caso fosse empregado um potencial que incluísse forças de van der Waals.

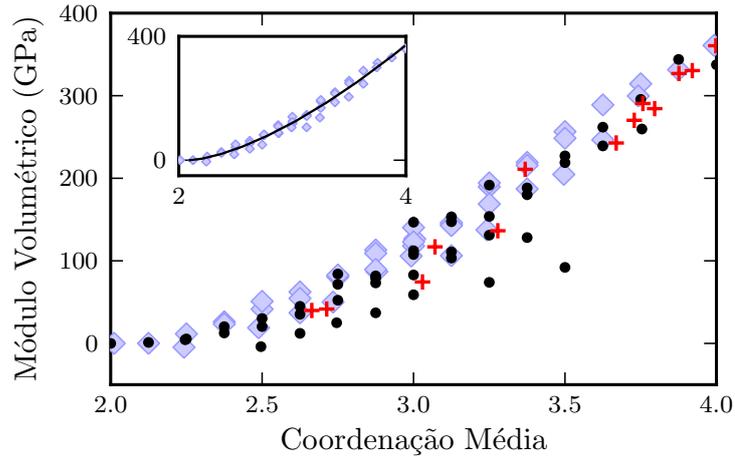


Figura 4.4: Variação do módulo volumétrico em função da coordenação média. Diamantes claros (círculos escuros) representam dados das CRNs homogêneas (heterogêneas). Por efeito de comparação, os resultados de redes geradas por *tight-binding* (43) são mostrados como cruzes. No gráfico interior, a linha sólida representa um ajuste de lei de potência para as estruturas homogêneas.

tão pequeno para  $B$  não deve ser observado em redes 100%  $sp^2$ , mesmo que nos dois casos as estruturas tenham a mesma coordenação média. Agora, se estruturas homogêneas (com  $\lambda_H = 0$ ) forem geradas, os átomos de carbono hibridizados  $sp$  não irão se segregar, mas serão incorporados próximos a centros com hibridização  $sp^3$ . Portanto, nesse último caso não existirão grandes regiões flexíveis, e o módulo volumétrico não tenderá a zero como no outro caso.

Em seguida, estudou-se como se dá a dependência de  $B$  com  $\bar{z}$  para as CRNs geradas. Seguindo estudos anteriores (36, 38, 43), ajustou-se uma lei de potência para o módulo volumétrico de redes homogêneas, em função da coordenação média

$$B(\bar{z}) = B_0 (\bar{z} - \bar{z}_p)^\nu \quad (4.4)$$

A partir dos dados das redes homogêneas, encontrou-se a transição de fase entre vidros poliméricos e sólidos amorfos para uma coordenação média  $\bar{z}_p = 2,10 \pm 0,11$ , com  $B_0 = 140 \pm 26$  GPa e  $\nu = 1,51 \pm 0,17$ . Esses resultados, em particular o expoente, estão próximos daqueles reportados anteriormente (36, 38, 43), e estão dispostos na Tabela 4.1.

O pequeno desvio de  $\bar{z}_p$  pode ser explicado pelo tamanho da célula de simulação: mesmo para células relativamente grandes, com 512 átomos, existe a chance de uma cadeia rígida de carbono  $sp^2$  ou  $sp^3$  percolar pela célula periódica. Esse fato não foi observado por Mathioudkis *et al.* (43), já que seus resultados foram extrapolados para

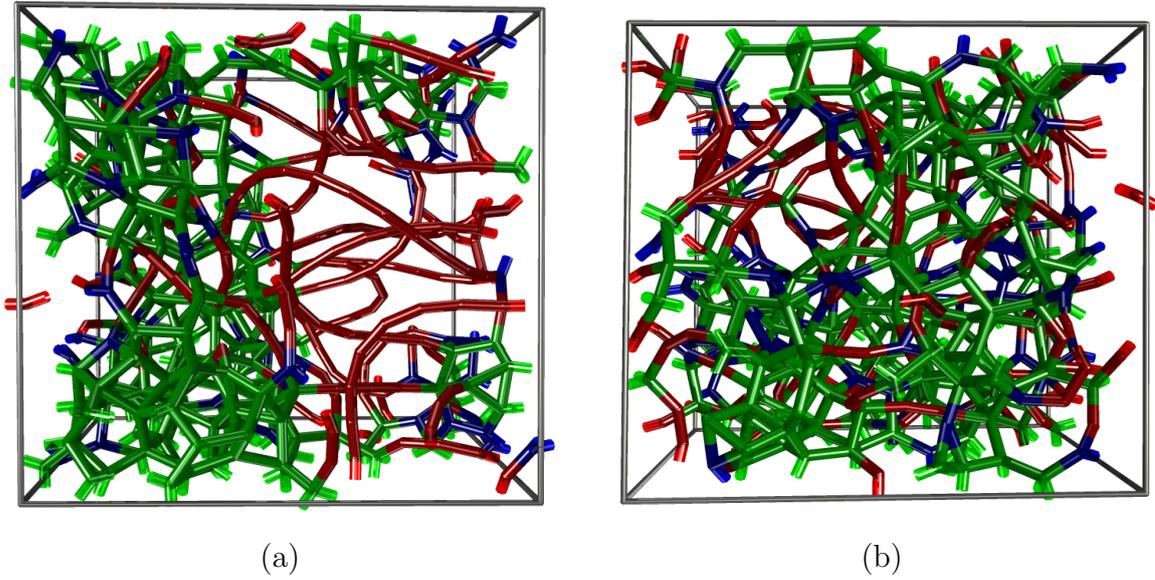


Figura 4.5: Comparação de estruturas com e sem regiões flexíveis ricas em átomos  $sp$ . (a) Estrutura rica em carbonos  $sp$  e  $sp^3$ , gerada com  $\lambda_H = 1,5$ . Note que existe uma região na CRN composta predominantemente por centros  $sp$ , e deve ser associada a um módulo volumétrico quase nulo. (b) Estrutura rica em carbonos  $sp$  e  $sp^3$ , gerada com  $\lambda_H = 0$ . Diferentemente do caso anterior, não existe uma grande bacia com hibridização  $sp$ , já que os átomos estão mais uniformemente distribuídos.

Referência	$\bar{z}_p$	$\nu$
He e Thorpe (36)	2,4	$1,5 \pm 0,2$
Djordjevic e Thorpe (38)	2,4	1,4
Mathioudakis <i>et al.</i> (43)	2,33	$1,5 \pm 0,1$
Este Trabalho	$2,10 \pm 0,11$	$1,51 \pm 0,17$

Tabela 4.1: Comparação dos parâmetros ajustados para a Eq. (4.4).

$\bar{z} < 2,68$ , nem por He *et al.* (36) e Djordjevic *et al.* (38), por causa da limitação do método de *bond depleting* que causa um colapso da célula de simulação para  $\bar{z}$  pequeno.

Por fim, o conjunto de CRNs gerados neste trabalho constitui uma base de dados que pode ser usado, por exemplo, na análise de resultados experimentais. Como um exemplo de aplicação, comparou-se a função de distribuição radial (RDF) das estruturas geradas neste trabalho com dados da literatura na Figura 4.6. A RDF  $J(r)$  é definida como o número de átomos a uma determinada distância de um outro átomo (83). Essa medida é importante porque pode ser facilmente calculada em estruturas teóricas, e pode ser acessada experimentalmente utilizando técnicas de difração de raios X, elétrons ou nêutrons. Nos trabalhos experimentais de difração, pode-se calcular o fator de estrutura  $S(k)$  a partir da intensidade difratada  $I(k)$ , onde  $k$  é o número de onda. O fator de

estrutura está relacionado com a função de distribuição radial reduzida  $G(r)$  por (28)

$$G(r) = \int_0^{\infty} k [S(k) - 1] \text{sen}(kr) dk \quad (4.5)$$

e a RDF reduzida  $G(r)$  está relacionada com a RDF  $J(r)$  por (83)

$$G(r) = \frac{J(r)}{r} - 4\pi\rho_0 \quad (4.6)$$

onde  $\rho_0$  é a densidade do material.

Com essas definições, pode-se comparar as RDFs experimentais com as obtidas nas redes deste trabalho, e pode-se utilizar tanto  $G(r)$  quanto  $J(r)$  para isso. No entanto, como  $J(r)$  cresce com  $r^2$  para  $r$  grande, e como  $G(r)$  apenas oscila em torno de zero, preferiu-se a utilização da RDF reduzida  $G(r)$ .

A comparação entre RDFs experimentais e teóricas foi conduzida sem intervenção manual. Utilizando todas as 90 CRNs geradas, procuraram-se as duas que melhor reproduzissem as funções  $G(r)$  de: (a) um material amorfo de carbono criado experimentalmente pela técnica de *sputtering* de radio frequência (84); e (b) um filme depositado por arco catódico rico em carbono  $\text{sp}^3$  (85). O escore usado para medir a similaridade entre as RDF foi o de mínimo quadráticos, sendo que as distribuições teóricas eram livres para serem redimensionadas. Mais especificamente, denotando  $G^E(r)$  uma das RDFs reduzidas experimentais e  $G_i^T$  a RDF reduzida da  $i$ -ésima CRN gerada, a rede que melhor reproduziu cada RDF experimental foi aquela ( $i$ ) que minimizou

$$\min_i \left[ \min_{\alpha} \int_{r_1}^{r_2} |G^E(r) - \alpha G_i^T(r)|^2 dr \right] \quad (4.7)$$

onde utilizou-se  $r_1 = 1,0 \text{ \AA}$  e  $r_2 = 7,0 \text{ \AA}$  devido ao tamanho da célula de simulação.

Utilizando essa metodologia, observou-se que uma CRN 88%  $\text{sp}^2$  e 12%  $\text{sp}$  ( $\bar{z} = 2,9$ ) melhor reproduziu a RDF reduzida do material (a), enquanto que uma CRN heterogênea 50%  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  ( $\bar{z} = 3,5$ ) melhor descreveu a do material (b). De acordo com os dados da literatura, as coordenções médias das estruturas experimentais são de 3,34 e 3,9, respectivamente. Esses resultados se encontram representados na Figura 4.6.

Claramente, os pares entre RDFs experimentais e teóricas não são ótimos, e existe uma diferença nas coordenções médias de cada estrutura, mas parte da discrepância

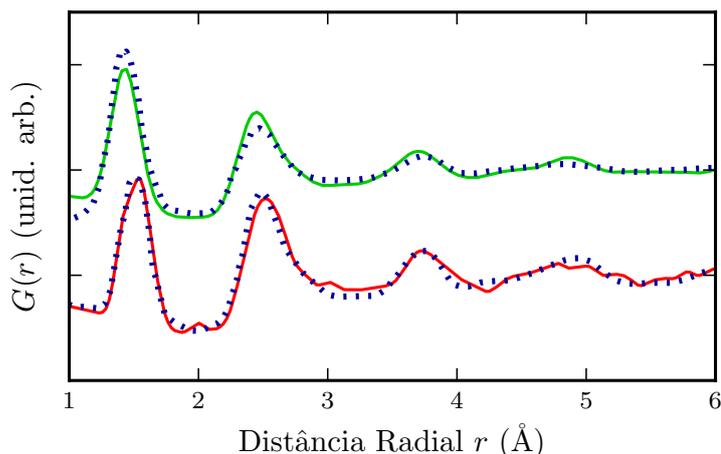


Figura 4.6: Comparação da função de distribuição radial (RDF) reduzida  $G(r)$  de CRNs geradas pelo algoritmo com materiais experimentais. Curva superior: a-C gerado por *sputtering* (84) (linha pontilhada) e melhor ajuste (CRN 88%  $sp^2$  e 12%  $sp$ , em verde). Curva inferior: filme de ta-C (85) (linha pontilhada) e melhor ajuste (estrutura heterogênea 50%  $sp^2/sp^3$ , em vermelho).

entre as  $G(r)$  pode ter sido introduzida pelo próprio potencial de Brenner. Portanto, é interessante estudar no futuro o efeito que outros potenciais de relaxamento possam ter sobre as RDFs das estruturas de carbono amorfo.

Apesar de não terem sido criadas CRNs com essa finalidade, a comparação entre as RDFs experimentais e teóricas foi realizada para mostrar que as estruturas geradas apresentam semelhanças com as estruturas experimentais, a ponto de serem capazes de reproduzir razoavelmente bem a RDF experimental. Nunca esteve no escopo deste trabalho propor um método tal como o Monte Carlo Reverso (RMC, do inglês *Reverse Monte Carlo*) (86), ou o Monte Carlo Reverso Híbrido (87), os quais são as ferramentas mais eficientes para a extração dessa informação experimental, mas não para a confecção de estruturas com determinados vínculos estruturais.

Em suma, mostrou-se nesse capítulo que o método proposto para a geração de CRNs foi eficiente para gerar estruturas com as mais variadas concentrações de carbono nas hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . As propriedades elásticas das redes são compatíveis com a literatura, e, de acordo com a análise das RDFs, as estruturas de certas redes são compatíveis com estruturas experimentais. Mostrou-se ainda que, para muitas CRNs, a coordenação média correlaciona fortemente com o módulo volumétrico, mas dependendo de características estruturais, como a segregação de fases,  $\bar{z}$  sozinho não descreve  $B$  tão bem. Isso motiva estudos futuros utilizando extensões do método proposto neste trabalho para avaliar o efeito que anéis, por exemplo, podem ter sobre o módulo volumétrico.

## 5 Conclusão

Neste trabalho foi realizada uma revisão dos métodos para a geração computacional de carbono amorfo, com destaque para a dificuldade em gerar redes com determinados vínculos estruturais, como a coordenação final dos átomos. Diante desse problema, apresentou-se um novo esquema para a geração computacional desses materiais utilizando o método de *Simulated Annealing*. Partindo do pressuposto de que a criação de CRNs é um problema predominantemente configuracional, foi desenvolvida uma Função Custo numericamente simples, capaz de gerar materiais extremamente diferentes, desde redes formadas puramente por carbono tetraédrico até estruturas com longos filamentos  $sp$  e planos de grafite  $sp^2$ . A utilização do método de *Simulated Annealing* foi eficaz para a otimização da FC e, portanto, para a geração das estruturas de carbono. Isso indica que métodos computacionalmente mais complexos, como dinâmica molecular *ab initio*, não são as estratégias mais eficientes para a geração desses materiais, a não ser que seja desejado simular o processo físico responsável pela produção de um material carbonáceo em particular.

Também apresentou-se a teoria de campo médio de Phillips e Thorpe, segundo a qual as propriedades elásticas de redes aleatórias de carbono dependem apenas da coordenação média dos átomos, e não da concentração de cada hibridização em particular. Conforme argumentado anteriormente, o maior problema para validar essa aproximação até agora era a inexistência de um método que pudesse eficientemente gerar CRNs contendo explicitamente uma determinada fração dos átomos em cada coordenação.

Com a geração das 90 CRNs com diferentes hibridizações, e com o subsequente cálculo de suas propriedades elásticas com o potencial de Brenner, foi possível avaliar a dependência do módulo volumétrico das redes em relação à presença de átomos de carbono em cada coordenação. Os resultados apontaram que, para redes homogêneas, o módulo volumétrico depende fortemente da coordenação média, de acordo com a teoria de Phillips e Thorpe, e encontrou-se uma transição de fase entre redes flexíveis e rígidas para um valor de coordenação média  $\bar{z}_p = 2,10 \pm 0,11$  e com um expoente  $\nu = 1,51 \pm 0,17$ ,

compatíveis com os resultados reportados na literatura. Entretanto, a coordenação média  $\bar{z}$  não correlacionou tão fortemente com o módulo volumétrico para o conjunto de estruturas heterogêneas. Isso indica que a heterogeneidade possui um papel importante nas propriedades elásticas de materiais amorfos de carbono, e que, de fato, apenas a coordenação média é insuficiente para descrever as propriedades macroscópicas de amostras experimentais de a-C.

As 90 estruturas geradas serviram de base de dados para análise de resultados experimentais. No caso, comparou-se a função de distribuição radial das estruturas geradas neste trabalho com dados experimentais de a-C gerado por *sputtering* e com um filme de carbono amorfo tetraédrico. Mesmo que não tenha sido o objetivo do trabalho a geração de CRNs estritamente para a reprodução de RDFs experimentais, como é o caso do método de Monte Carlo Reverso, a comparação entre as RDFs experimentais e teóricas mostrou que algumas das redes geradas conseguem reproduzir razoavelmente as RDFs experimentais, de forma que algumas estruturas são muito possivelmente próximas daquelas obtidas hoje em alguns experimentos.

Por fim, nenhum dos 90 materiais gerados apresentou um módulo volumétrico superior ao do diamante, mas ainda é possível que redes com determinados vínculos, contendo uma alta concentração de pentágonos e hexágonos, por exemplo, apresentem um módulo volumétrico superior. Como alguns dos maiores módulos volumétricos reportados na Introdução foram obtidos a partir de fulereno polimerizado, é de se esperar que a presença de determinados tipos de anéis tenha um efeito muito maior no módulo volumétrico do que se pode imaginar. Na realidade, uma nova versão do *software* utilizado para a geração de CRNs já suporta a contagem de anéis, e consegue gerar estruturas com maior ou menor proporção de anéis de determinados tamanhos.

Graças à liberdade analítica que a Função Custo possui, a adição de outros vínculos, como um que fomente a formação de anéis, pode ser trivialmente implementada. O custo da heterogeneidade foi facilmente introduzido na FC, e outros vínculos podem similarmente ser propostos. Por exemplo, pode-se gerar redes de carbono com e sem anéis de carbono, hidrogênio, e *dangling bonds* (ligações pendentes). Na realidade, a presença de hidrogênio pode ser trivialmente controlada com as constantes  $n_1^*$  e  $\{r_{1j}\}_j$ , desde que se considere qualquer partícula que realize uma única ligação como um átomo de hidrogênio.

Trabalhos futuros devem explorar a presença desses outros vínculos nas estruturas e o efeito de outros potenciais no processo de relaxamento das CRNs e no cálculo das propriedades elásticas. Métodos *ab initio* também podem ser empregados para avaliar

as propriedades eletrônicas das redes geradas, e pode-se estudar, por exemplo, como varia o *gap* de banda em função da presença de carbono em cada hibridização e da heterogeneidade da estrutura.

O desenvolvimento de um método flexível e eficiente para a geração de CRNs abre excelentes oportunidades para estudos de propriedades de estruturas difíceis de serem criadas experimentalmente. A capacidade do método apresentado de explorar as propriedades dos materiais em função da coordenação dos átomos torna-se muito útil nesse contexto. Essa eficácia é somada à facilidade de expandir o código para contemplar outros vínculos, elementos químicos, e defeitos. 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 simular a dependência do espectro Raman com a concentração de carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Assim, o método apresentado neste trabalho permite ampliar o uso de técnicas experimentais na análise quantitativa (e não apenas qualitativa) de amostras de carbono amorfo.

## Referências Bibliográficas

- 1 CRANDALL, B. *Nanotechnology: Molecular speculations on global abundance*. Cambridge, Massachusetts: The MIT Press, 1996.
- 2 NNI. *National Nanotechnology Initiative: History*. 2010. Acesso em: junho de 2010. Disponível em: <<http://www.nano.gov/html/about/history.html>>.
- 3 NNI. *National Nanotechnology Initiative: Funding*. 2010. Acesso em: junho de 2010. Disponível em: <<http://www.nano.gov/html/about/funding.html>>.
- 4 KROTO, H.; ALLAF, A.; BALM, S. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 91, n. 6, p. 1213–1235, 1991.
- 5 DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*. Berlim: Springer Verlag, 2001.
- 6 DAI, L. *Carbon nanotechnology: recent developments in chemistry, physics, materials science and device applications*. Amsterdam; Boston: Elsevier Science Ltd, 2006.
- 7 PANTEA, C. et al. Bulk modulus of osmium, 4-300 k. *Acta Materialia*, v. 57, n. 2, p. 544 – 548, 2009.
- 8 KONSTANTY, J. *Powder metallurgy diamond tools*. Amsterdã; Londres: Elsevier Science Ltd, 2005.
- 9 BLANK, V. et al. High-pressure polymerized phases of C<sub>60</sub>. *Carbon*, Elsevier, v. 36, n. 4, p. 319–343, 1998.
- 10 TALYZIN, A. et al. Superhard and superelastic films of polymeric C<sub>60</sub>. *Diamond and Related Materials*, Elsevier, v. 10, n. 11, p. 2044–2048, 2001.
- 11 CHERNOZATONSKII, L.; SEREBRYANAYA, N.; MAVRIN, B. The superhard crystalline three-dimensional polymerized C<sub>60</sub> phase. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 316, n. 3-4, p. 199–204, 2000.
- 12 PEROTTONI, C.; JORNADA, J. da. First-principles calculation of the structure and elastic properties of a 3D-polymerized fullerite. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 22, p. 224208, 2002.
- 13 WOOD, R. et al. Transmission electron microscopy, electron diffraction and hardness studies of high-pressure and high-temperature treated C<sub>60</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Institute of Physics Publishing, v. 12, p. 10411–10421, 2000.
- 14 SUNDQVIST, B. Polymeric Fullerene Phases Formed Under Pressure. *Fullerene-Based Materials*, Springer, v. 109, p. 85–126, 2004.

- 15 LYAPIN, A. G. et al. Hardening of fullerite  $c_{60}$  during temperature-induced polymerization and amorphization under pressure. *Appl. Phys. Lett.*, AIP, v. 76, n. 6, p. 712–714, 2000.
- 16 KOZLOV, M. E. et al. Superhard form of carbon obtained from  $c_{60}$  at moderate pressure. *Synthetic Metals*, v. 70, n. 1-3, p. 1411–1412, 1995.
- 17 SZWARC, H. et al. Chemical modifications of  $c_{60}$  under the influence of pressure and temperature: from cubic  $c_{60}$  to diamond. *Synthetic Metals*, v. 77, n. 1-3, p. 265 – 272, 1996.
- 18 PHILLIPS, J. C. The physics of glass. *Physics Today*, AIP, v. 35, n. 2, p. 27–33, 1982.
- 19 THORPE, M. F. Continuous deformations in random networks. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 57, n. 3, p. 355–370, 1983. ISSN 0022-3093.
- 20 MULLIKEN, R. S. Electronic structures of polyatomic molecules and valence. ii. general considerations. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 41, n. 1, p. 49–71, Jul 1932.
- 21 NIST. *Energy Levels of Neutral Carbon*. 2010. Acesso em: janeiro de 2010. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/carbontable5.htm>>.
- 22 IMMEL, D. S. *PD Dr. Stefan Immel Webpage*. 2007. Acesso em: novembro de 2007. Disponível em: <<http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immeltutorials/orbitals/hydrogenic.html>>.
- 23 KITTEL, C. *Introduction to Solid States Physics*. 3. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc., 1968.
- 24 RAVAGNAN, L. et al. Cluster-beam deposition and in situ characterization of carbyne-rich carbon films. *Physical review letters*, APS, v. 89, n. 28, p. 285506, 2002.
- 25 DUCLOS, S. et al. Effects of pressure and stress on  $C_{60}$  fullerite to 20 GPa. Nature Publishing Group, 1991.
- 26 CARBON: The Future Material for Advanced Technology Applications. Berlin; Nova Iorque: Springer, 2006.
- 27 AISENBERG, S.; KIMOCK, F. Ion beam and ion assisted deposition of diamond-like carbon films. In: *Mater. Sci. Forum*. Warrendale, Pensilvânia: [s.n.], 1990. v. 52, p. 1–12.
- 28 J., R. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 37, p. 129–281(153), 24 May 2002.
- 29 LIFSHITZ, Y.; KASI, S.; RABALAIS, J. Carbon ( $sp^3$ ) film growth from mass selected ion beams: Parametric investigations and subplantation model. *Properties and characterization of amorphous carbon films*, v. 52, p. 237–291, 1990.
- 30 ZACHARIASEN, W. H. Atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 54, p. 3841, 1932.

- 31 POLK, D. Structural model for amorphous silicon and germanium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 5, n. 5, p. 365–376, 1971.
- 32 BEEMAN, D. et al. Modeling studies of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 30, n. 2, p. 870–875, Jul 1984.
- 33 STEINHARDT, P. et al. Relaxed Continuous-Random-Network Models. *Physical Review B*, APS, v. 8, n. 12, p. 6021–6023, 1973.
- 34 GUTTMAN, L. Model of hydrogenated amorphous silicon. *Physical Review B*, APS, v. 23, n. 4, p. 1866–1874, 1981.
- 35 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.
- 36 HE, H.; THORPE, M. F. Elastic properties of glasses. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 54, n. 19, p. 2107–2110, May 1985.
- 37 KEATING, P. N. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 145, n. 2, p. 637–645, May 1966.
- 38 DJORDJEVIC, B. R.; THORPE, M. F. The bulk modulus of covalent random networks. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 9, n. 9, p. 1983–1994, 1997.
- 39 TERSOFF, J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 38, n. 14, p. 9902–9905, Nov 1988.
- 40 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.
- 41 BRENNER, D. W. et al. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 14, n. 4, p. 783–802, 2002.
- 42 GALE, J. D.; ROHL, A. L. The general utility lattice program (gulp). *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 29, p. 291–341, 2003.
- 43 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.
- 44 MARKS, N. A. et al. Microscopic structure of tetrahedral amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, v. 76, n. 5, p. 768–771, 1996.
- 45 MCCULLOCH, D. G.; MCKENZIE, D. R.; GORINGE, C. M. Ab initio simulations of the structure of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, v. 61, n. 3, p. 2349–2355, 2000.
- 46 HAN, J. et al. Density-functional theory study of the microstructure, electronic structure, and optical properties of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, v. 75, n. 15, p. 155418, 2007.

- 47 MARKS, N. A. et al. Comparison of density-functional, tight-binding, and empirical methods for the simulation of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, v. 65, n. 7, p. 075411, 2002.
- 48 KELIRES, P. C. Elastic properties of amorphous carbon networks. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 73, n. 18, p. 2460–2463, Oct 1994.
- 49 ZHIGLJAVSKY, A.; ŽILINSKAS, A. *Stochastic global optimization*. Nova Iorque: Springer Verlag, 2007.
- 50 KIRKPATRICK, S.; GELATT C. D., J.; VECCHI, M. P. Optimization by Simulated Annealing. *Science*, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983.
- 51 PAL, S. K.; WANG, P. P. (Ed.). *Genetic Algorithms for Pattern Recognition*. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1996.
- 52 FLOUDAS, C.; KLEPEIS, J.; PARDALOS, P. Global optimization approaches in protein folding and peptide docking. *American Mathematical Society*, v. 47, p. 141–171, 1999.
- 53 DOYE, J. P. K.; WALES, D. J. Thermodynamics of global optimization. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 80, n. 7, p. 1357–1360, Feb 1998.
- 54 MOSCATO, P. On evolution, search, optimization, genetic algorithms and martial arts: Towards memetic algorithms. *Caltech Concurrent Computation Program, C3P Report*, v. 826, p. 1989, 1989.
- 55 HOLLAND, J. *Adaptation in natural and artificial systems*. Cambridge, Massachusetts: MIT press Cambridge, MA, 1992.
- 56 HENDERSON, D.; JACOBSON, S.; JOHNSON, A. The theory and practice of simulated annealing. *Handbook of metaheuristics*, Springer, p. 287–319, 2003.
- 57 DEAVEN, D.; HO, K. Molecular geometry optimization with a genetic algorithm. *Physical Review Letters*, APS, v. 75, n. 2, p. 288–291, 1995.
- 58 ČERNÝ, V. Thermodynamical approach to the traveling salesman problem: An efficient simulation algorithm. *Journal of optimization theory and applications*, Springer, v. 45, n. 1, p. 41–51, 1985.
- 59 RUSSELL, S. et al. *Artificial intelligence: a modern approach*. Upper Saddle River, Nova Jérsei: Prentice hall Englewood Cliffs, NJ, 1995.
- 60 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Statistical Physics: Course of Theoretical Physics, Vol. 5*. 3. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1980.
- 61 METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, v. 21, n. 6, p. 1087, 1953.
- 62 GILKS, W. et al. *Markov chain Monte Carlo in practice*. Londres: Chapman & Hall/CRC, 1996.

- 63 JOHNSON, D. S. et al. Optimization by simulated annealing: an experimental evaluation. part i, graph partitioning. *Oper. Res.*, INFORMS, v. 37, n. 6, p. 865–892, 1989.
- 64 CHRISTOPH, M.; HOFFMANN, K. Scaling behaviour of optimal simulated annealing schedules. *J. Phys. A: Math. Gen.*, IOP Publishing, v. 26, p. 3267–3277, 1993.
- 65 KYNOCH BIRMINGHAM, E. *International Table for X-Ray Crystallography*. Birmingham: [s.n.], 1962.
- 66 LAU, D. W. M. et al. Abrupt stress induced transformation in amorphous carbon films with a highly conductive transition phase. *Phys. Rev. Lett.*, APS, v. 100, n. 17, p. 176101, 2008.
- 67 ALLEN, M.; TILDESLEY, D. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford University Press, USA, 1990.
- 68 WILSON, E. B. Probable inference, the law of succession, and statistical inference. *Journal of the American Statistical Association*, American Statistical Association, v. 22, n. 158, p. 209–212, 1927.
- 69 BARKEMA, G. T.; MOUSSEAU, N. High-quality continuous random networks. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 62, n. 8, p. 4985–4990, Aug 2000.
- 70 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.
- 71 NOSE, S. *Molec. Phys*, 52, 255 (1984). *J. chem. Phys*, v. 81, p. 511, 1984.
- 72 HOOVER, W. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, APS, v. 31, n. 3, p. 1695–1697, 1985.
- 73 MELCHIONNA, S.; CICCOTTI, G.; HOLIAN, B. Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 78, n. 3, p. 533–544, 1993.
- 74 CHONG, E.; ŽAK, S. *An introduction to optimization*. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 2008.
- 75 CALVERT, J. B. *Thermodynamics*. 2010. Acesso em: junho de 2010. Disponível em: <<http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/thermo.htm>>.
- 76 NYE, J. *Physical properties of crystals*. Londres: ND, 1957.
- 77 MCSKIMIN, H. J.; ANDREATCH, P. b. *J. Appl. Phys.*, v. 43, p. 2944–2948, 1972.
- 78 DJORDJEVIĆ, B.; THORPE, M.; WOOTEN, F. Computer model of tetrahedral amorphous diamond. *Physical Review B*, APS, v. 52, n. 8, p. 5685–5689, 1995.
- 79 BAZANT, M.; KAXIRAS, E.; JUSTO, J. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. *Physical Review B*, APS, v. 56, n. 14, p. 8542–8552, 1997.
- 80 MARKS, N. Generalizing the environment-dependent interaction potential for carbon. *Physical Review B*, APS, v. 63, n. 3, p. 35401, 2000.

- 81 DUIN, A. V. et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*, ACS Publications, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001.
- 82 SPEARMAN, C. The proof and measurement of association between two things. *Am. J. Psychol.*, JSTOR, v. 15, n. 1, p. 72, January 1904.
- 83 MCKENZIE, D. Tetrahedral bonding in amorphous carbon. *Reports on Progress in Physics*, Institute of Physics Publishing, v. 59, p. 1611–1664, 1996.
- 84 LI, F.; LANNIN, J. S. Radial distribution function of amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 65, n. 15, p. 1905–1908, Oct 1990.
- 85 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.
- 86 MCGREEVY, R.; PUSZTAI, L. Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 1, n. 6, p. 359–367, 1988.
- 87 OPLETAL, G. et al. Hybrid approach for generating realistic amorphous carbon structure using metropolis and reverse Monte Carlo. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 28, n. 10, p. 927–938, 2002.

## APÊNDICE A – Representação das Hibridizações em um Triângulo Equilátero

Neste apêndice, será demonstrado que é possível escolher uma representação gráfica que mostre as concentrações de carbono em cada uma das hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  em um triângulo equilátero. Ou seja, será mostrado que existe uma métrica tal que a proximidade de um ponto a um vértice do triângulo equilátero representa adequadamente o percentual de carbono na hibridização associada ao vértice.

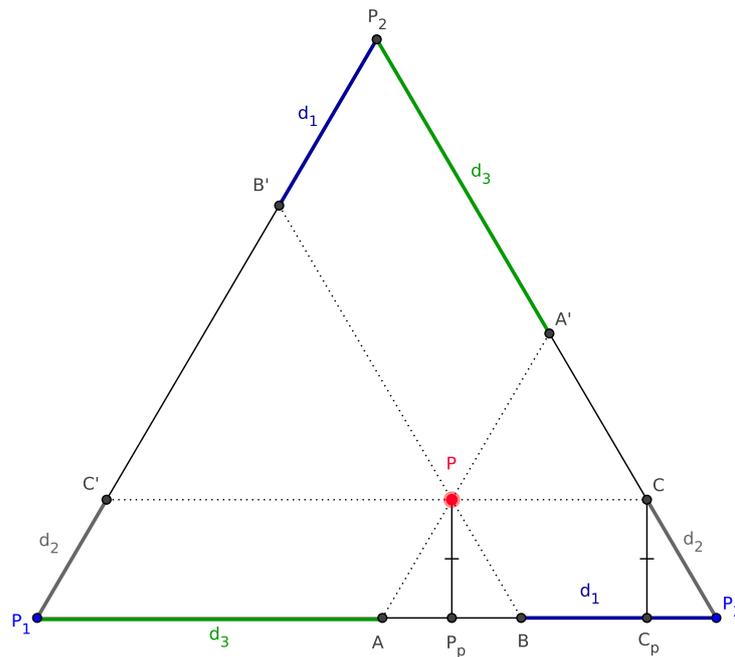


Figura A.1: Representação das hibridizações em um triângulo equilátero. O ponto  $P$  representa uma CRN, a cada vértice está associado com uma hibridização.

Para demonstrar isso, primeiramente desenha-se um triângulo equilátero  $P_1P_2P_3$  de lado unitário e coloca-se ponto arbitrário  $P$  dentro dele, conforme a Figura A.1. Cada vértice do triângulo é associado a uma das hibridizações do carbono, e o ponto  $P$  representa uma CRN contendo alguma combinação das três coordenações.

Criam-se três segmentos ( $AA'$ ,  $BB'$  e  $CC'$ ) paralelos aos lados do triângulo. As medidas  $d_i$  ao longo de cada lado do triângulo estão relacionadas com a proximidade a cada vértice  $P_i$ . O objetivo desta prova é mostrar que os valores  $d_i$  são uma representação válida para as concentrações de carbono em cada hibridização, tal que  $d_1 + d_2 + d_3 = 1$ .

Considere agora que o ponto  $P$  é descrito por um par coordenado,  $(d_1, d_2)$ . Poderia-se utilizar um par de coordenadas cartesianas  $(x, y)$  para definir  $P$ , por exemplo, e calcular as projeções sobre os lados do triângulo, mas a demonstração torna-se mais simples quando se utiliza diretamente as grandezas  $d_1$  e  $d_2$ . Usando essa representação para  $P$ , o valor de  $d_3$  é:

$$\begin{aligned} d_3 &\equiv \overline{P_1A} = \overline{P_1P_3} - \overline{BP_3} - \overline{AB} \\ &= 1 - d_1 - d_2 \end{aligned}$$

onde  $\overline{AB}$  é igual ao lado  $\overline{BP}$ , já que  $\triangle ABP$  é equilátero, e  $\overline{BP}$  é igual a  $\overline{P_3C} \equiv d_2$  porque os triângulos  $\triangle P_pBP$  e  $\triangle C_pP_3C$  são congruentes.

Portanto,  $d_1 + d_2 + d_3 = 1$ . Ou seja, se uma determinada hibridização for associada para cada vértice do triângulo, (ex:  $sp \rightarrow P_1$ ,  $sp^2 \rightarrow P_2$  e  $sp^3 \rightarrow P_3$ ), pode-se definir a concentração de carbono em cada uma das hibridizações como as projeções  $d_i$ , de tal forma que a soma de todas as concentrações será sempre 100%.

## APÊNDICE B – **Amorph**, o *Software* de Geração de CRNs

*Amorph* é o nome do *software* desenvolvido neste trabalho para a geração de CRNs. Neste apêndice será apresentado a forma de utilizar o programa, os arquivos de entrada e saída envolvidos, as configurações do arquivo de entrada, e uma demonstração do uso do *software*.

### B.1 Arquivos de Entrada e de Saída

O *software* de geração de CRNs pode ser executado diretamente com apenas um argumento, o nome do arquivo contendo as opções de simulação. Porém, para que se tenha um *annealing* de mais alta qualidade, é importante que se realize um *pre-annealing*, conforme foi explicado no Capítulo 3. A maneira mais eficiente que se encontrou para gerar um *annealing* e um *pre-annealing* com as mesmas configurações é utilizando três arquivos de configuração:

- **pre.in**: este arquivo controla o *pre-annealing*, e define-se nele quantas iterações são gastas para a exploração da Função Custo. Depois de rodar o programa **amorph**, obtém-se o arquivo **pre.out**, contendo estatísticas das aceitações dos movimentos atômicos em função da temperatura. Esse último arquivo é utilizado para que se tenha um esquema *annealing* eficiente para gerar a CRN.
- **crn.in**: arquivo responsável pela geração da CRN em si. Nesse arquivo, define-se o número de iterações para gerar a CRN e define-se nele que o *software* deve utilizar o arquivo **pre.out** para gerar o esquema de *annealing*.
- **crn.import**: nesse arquivo são armazenadas as informações sobre a simulação, como o número de partículas, a proporção dos átomos que devem ser  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , e o

valor das constantes utilizadas pelo sistema (incluindo  $\lambda_H$ ). Esse arquivo não é essencial – todos os valores podem ser definidos diretamente nos arquivos `pre.in` e `crn.in` –, mas a utilização dele evita que se tenha valores redundantes em vários arquivos.

Não é necessário que se utilize os nomes dos arquivos segundo o modelo acima, mas recomenda-se essa nomenclatura por questões de padronização.

Para gerar uma estrutura, basta executar o programa `amorph` com o argumento `pre.in` (ou qualquer que seja o nome do arquivo de *pre-annealing*) e, em seguida, executar novamente o programa, mas com o argumento `crn.in` (ou o outro nome dado ao arquivo de *annealing*). Cada vez que o programa é executado, algumas informações são apresentadas na saída de terminal, e alguns arquivos são criados. Tipicamente, configura-se o primeiro arquivo para criar apenas um arquivo de saída, o `pre.out`, contendo as informações do *annealing*. Já a segunda execução normalmente cria uma variedade de arquivos, os quais contém as posições atômicas (nos arquivos `crn.xtl`, `crn.xyz` e `crn.pdb`) da estrutura gerada, a função de distribuição radial (em `crn.rdf`) e a função de distribuição angular (em `crn.adf`).

Um diagrama com os arquivos de entrada e os arquivos de saída é apresentado na Figura B.1.

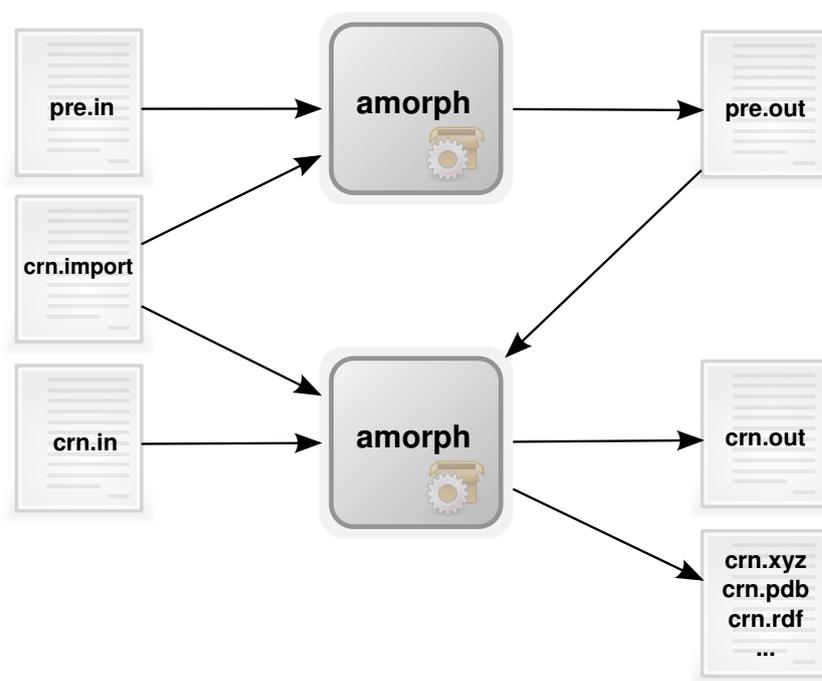


Figura B.1: Diagrama de utilização do *software* de geração de CRNs.

## B.2 Formato dos Arquivos de Entrada

Cada arquivo de entrada é um sequência de linhas, cada uma contendo uma única expressão. Existem quatro tipos de expressões:

- **Atribuição:** são os comandos mais comuns. Um comando de atribuição modifica o valor de alguma variável do sistema, e é especificado pelo par `variável=valor`. Quaisquer caracteres de espaço em torno do nome da variável, do sinal de igual e após o valor da variável são automaticamente ignorados. Dependendo da variável, um determinado tipo de valor é esperado. Abaixo, são especificados os quatro tipos de dados reconhecidos pelo sistema:
  - Sequência de caracteres (*string*). Não são necessárias aspas para delimitar esse tipo de dados
  - Número inteiro (*int*)
  - Número real (*float*). Utiliza-se um ponto para separar a parte inteira da fracionária;
  - Vetor (*vector*). Usado para especificar vários pontos flutuantes de uma só vez. Por exemplo, `acc=1e-2(95, 75, 40, 1)` indica que o sistema terá três regiões de *annealing*, a primeira com aceitação inicial de 95% e final de 75%, a segunda com aceitação inicial de 75%, etc. Se um vetor possui apenas um elemento, ele pode ser representado diretamente por um número real.
- **Troca de seção:** Cada variável do programa está relacionado a uma seção do programa, e só possui significado se for escrita dentro da seção correta. Para iniciar uma determinada seção, coloca-se o nome dela entre colchetes. Não é possível fechar uma seção, mas pode-se trocar de seção quantas vezes forem necessárias. As sessões reconhecidas são:
  - **main:** possui informações gerais da simulação, como seu título e o número de partículas;
  - **params:** controla as constantes da Tabela 3.2 e o número de átomos que devem ser  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ ;
  - **annealing:** controla as variáveis de *annealing*, como o número de passos da simulação, as temperaturas de cada região.

- Comentário: Toda vez que o programa encontrar o símbolo #, ele irá ignorar esse caractere e todos os seguintes, até o final da linha. Portanto, comentários podem ser inseridos em qualquer lugar do arquivo, inclusive após um comando de atribuição.
- Comandos Especiais: comandos que comecem com o símbolo @ levam o programa a executar uma determinada operação pré-determinada. O único comando especial disponível é o @import nome-do-arquivo, que leva o *software* a ler e interpretar o conteúdo do arquivo nome-do-arquivo.

Os principais comandos de atribuição estão descritos na Tabela B.1.

## B.3 Exemplo de Arquivos de Entrada e Saída

Abaixo, são apresentados alguns arquivos de entrada e de saída do *software* *amorph*.

### B.3.1 Exemplo para o Arquivo de Entrada *pre.in*

```
@import crn.import

[main]
output=0

[annealing]
temp=1.0(1e3,1e-5)
steps=2e5
```

### B.3.2 Exemplo para o Arquivo de Entrada *crn.import*

```
[main]
title=crn
atoms=8
log_surface=0

[params]
lambda_c=2.5
lambda_v=1.5

frac_sp3=1.0
frac_sp2=0.0

cost_nb=10
cost_sp0=5
cost_sp=2
```





```
-Optimal annealing scheme.  
Source file: pre.out  
Finding optimal cooling scheme from previous annealing.  
Successfully found an optimal annealing schema! The temperatures are:  
T0=9.46e+02  
T1=4.46e+01  
T2=1.10e+00  
T3=9.20e-02
```

```
-Randomly creating 8 atoms  
System density: 2.990034 g/cm3  
Desidered number of atoms per hybridization:  
sp3: 8  
sp2: 0  
sp: 0
```

```
>>Starting work 'crn'
```

```
-Region: 1/3  
Work done: 0.00 %  
Current temperature: 9.46e+02  
Target temperature: 4.46e+01  
Coordination energy: 2.06e+02  
Potencial energy: 9.44e+01  
Cost function: 6.57e+02  
System density: 2.99 g/cm3  
Accepted moves: 0.00 %
```

```
-Region: 2/3  
Work done: 5.00 %  
Current temperature: 4.46e+01  
Target temperature: 1.10e+00  
Coordination energy: 3.25e+01  
Potencial energy: 3.28e+01  
Cost function: 1.31e+02  
System density: 1.02 g/cm3  
Accepted moves: 97.24 %
```

```
-Region: 3/3  
Work done: 95.00 %  
Current temperature: 1.10e+00  
Target temperature: 9.20e-02  
Coordination energy: 0.00e+00  
Potencial energy: 4.29e+00  
Cost function: 6.43e+00  
System density: 3.53 g/cm3  
Accepted moves: 45.85 %
```

```
** DONE! **  
Hibridization energy: 0.00e+00  
Potencial energy: 6.28e-01  
Cost function: 9.42e-01
```

>> Statistical Analysis:

Mean angle: 109.418022  
Distribution width: 3.053558  
Non-bonded atoms: 0 ( 0.00 %)  
Single-bonded atoms: 0 ( 0.00 %)  
sp3 atoms: 8 (100.00 %)  
sp2 atoms: 0 ( 0.00 %)  
sp atoms: 0 ( 0.00 %)  
Over-bonded atoms: 0 ( 0.00 %)

Wrong sp3 atoms: 0 ( 0.00 %)  
Wrong sp2 atoms: 0 ( 0.00 %)  
Wrong sp atoms: 0 ( 0.00 %)

>>Simulation time: 00:03:14

Região	Variável	Tipo	Descrição
<b>main</b>			
	<code>title</code>	<i>string</i>	Título da simulação
	<code>atoms</code>	<i>int</i>	Número de átomos
	<code>output</code>	<i>int</i>	1 para criar arquivos de saída (*.pdb, *.xyz, *.rdf, etc). 0 para não criar.
<b>params</b>			
	<code>frac_sp3</code>	<i>float</i>	Fração do número de átomos que deve ser sp <sup>3</sup>
	<code>frac_sp2</code>	<i>float</i>	Fração do número de átomos que deve ser sp <sup>2</sup>
	<code>cost_nb</code>	<i>float</i>	$\epsilon_0$
	<code>cost_sp0</code>	<i>float</i>	$\epsilon_1$
	<code>cost_sp1</code>	<i>float</i>	$\epsilon_2$
	<code>cost_sp2</code>	<i>float</i>	$\epsilon_3$
	<code>cost_sp3</code>	<i>float</i>	$\epsilon_4$
	<code>cost_sp4</code>	<i>float</i>	$\epsilon_5$
	<code>k_r</code>	<i>float</i>	$v_r$
	<code>k_a</code>	<i>float</i>	$v_a$
	<code>k_t</code>	<i>float</i>	$v_t$
	<code>lambda_v</code>	<i>float</i>	$\lambda_V$
	<code>lambda_c</code>	<i>float</i>	$\lambda_C$
	<code>lambda_h</code>	<i>float</i>	$\lambda_H$
<b>annealing</b>			
	<code>steps</code>	<i>int</i> ou <i>vector</i>	Número de iterações de <i>Simulated Annealing</i> total ( <i>int</i> ) ou em cada região ( <i>vector</i> )
	<code>temp</code>	<i>vector</i>	Temperatura inicial/final de cada região
	<code>acc</code>	<i>vector</i>	Aceitação inicial e final para cada região. Definindo-se essa variável, o sistema ignora qualquer atribuição a <code>temp</code> . Necessita a variável <code>source</code> .
	<code>source</code>	<i>string</i>	Nome do arquivo com estatísticas do <i>pre-annealing</i> (normalmente <code>pre.out</code> )

Tabela B.1: Principais variáveis reconhecidas pelo *software*.