

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Computação distribuída aplicada ao cálculo de propriedades físicas de
clatratos de carbono e sacarose**

Luciano Azevedo Cassol

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Dezembro de 2013

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Computação distribuída aplicada ao cálculo de propriedades físicas de
clatratos de carbono e sacarose**

Luciano Azevedo Cassol

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni e co-orientação da Prof. Dra. Naira Maria Balzaretto, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Dezembro de 2013

Às minhas garotas:
Lizandra, Larissa e Luana

AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização desse trabalho, em especial:

- A Universidade de Caxias do Sul por todo o apoio dado no início desse trabalho e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela possibilidade de realizar esse trabalho de doutorado.
- Aos colegas do PGMAT da Universidade de Caxias do Sul e do PGCIMAT da Universidade Federal do Rio Grande do Sul;
- Ao meu orientador Professor Cláudio Perottoni, pela confiança, paciência, auxílio e pela amizade demonstrada ao longo desse trabalho
- Aos meus grande colegas e amigos Luciana Somavilla, Vanius Gava e André Martinotto, pelos grandes momentos de convívio, estudo e apoio ao longo desses anos e pelos trabalhos produzidos em conjunto;
- A Professora Naira, minha co-orientadora por toda a ajuda ao longo desse trabalho;
- Ao meu carro, que me auxiliou a percorrer em torno de 30000 Km em deslocamento Santa Maria - Caxias do Sul - Porto Alegre;
- A minha esposa Lizandra por todo o apoio e compreensão ao longo desse trabalho;

ARTIGOS PUBLICADOS

- G.C. Ribeiro and T.M.H. Costa and A.S. Pereira and L.A. Cassol and C.A. Perottoni and N.M. Balzaretti. Vibrational Spectroscopy - In situ infrared spectroscopy study of sucrose up to 14 GPa. *Vibrational Spectroscopy*, 57, 152-156, 2011 .
- A. L. Martinotto, F. Jornada, L. A. Cassol, V. Gava, R. V. Dorneles, and C. A. Perottoni. Generation of continuous random networks by simulated annealing. *In The 23th Annual ACM Symposium on Applied Computing*, 2008 .
- F. H. da Jornada, V. Gava, A. L. Martinotto, L. A. Cassol, and C. A. Perottoni. Modeling custom amorphous carbon structures with simulated annealing. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22, 395402, 2010 .

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Sistemas de Computação Distribuída	4
2.1.1	Cluster	5
2.1.2	Grid Computacional	5
2.1.3	Nuvem Computacional	9
2.1.4	Sistemas de Computação em Nuvem	10
2.2	Cálculo de Primeiros Princípios	13
2.2.1	Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica	14
2.2.2	Funções Base de Ondas Planas e Pseudopotenciais	15
2.2.3	Equação de estado de Murnaghan	15
2.2.4	Frequências Vibracionais	16
2.2.5	Estruturas Cristalinas Estudadas	17
3	Metodologia	21
3.1	Sistemas de Computação Distribuída	21
3.1.1	Descrição Física da Infraestrutura de Grade	22
3.1.2	Cluster de alta disponibilidade	23
3.1.3	Construção da Infraestrutura de Grade	23
3.1.4	Portal GridUCS	26
3.1.5	Construção da Nuvem Computacional	31
3.2	Cálculos de Primeiros Princípios	32
3.2.1	Procedimento de Cálculo	33
3.2.2	Correção de van der Waals	33
3.2.3	Definição das Condições de Cálculo	34
3.2.4	Validação do procedimento de cálculo	36
4	Resultados e Discussões	39
4.1	Análise de Desempenho	39
4.2	Diamante	40
4.2.1	Otimização do Parâmetro de Rede	41
4.2.2	Cálculo do Módulo Volumétrico	41
4.2.3	Cálculo das Frequências Vibracionais	41
4.3	Clatratos de Carbono C_{46} e Li_8C_{46}	43
4.3.1	Otimização dos Parâmetros de Rede e das Posições Atômicas	43
4.3.2	Cálculo do Módulo Volumétrico	44
4.3.3	Cálculo das Frequências Vibracionais	46
4.4	Outros Clatratos de Carbono	52

4.5	Grafite	54
4.5.1	Otimização dos Parâmetros de Rede	54
4.5.2	Cálculo do Módulo Volumétrico	55
4.6	Sacarose	55
5	Conclusão	64
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
	Apêndices	73

LISTA DE FIGURAS

2.1	Arquitetura do OurGrid	8
2.2	Arquitetura do OpenNebula	11
2.3	Topologia de instalação do Eucalyptus	12
2.4	Detalhe da estrutura do clatrato C_{46}	19
2.5	Detalhe da estrutura do clatrato Li_8C_{46} . Carbono e lítio são representados em cinza e roxo respectivamente.	19
2.6	Representação da molécula de sacarose. Carbono, oxigênio e hidrogênio são representados em cinza, vermelho e branco, respectivamente.	20
3.1	<i>Cluster</i> do CESUP - UFRGS	23
3.2	Infraestrutura da plataforma GridUCS	26
3.3	Estrutura administrativa do joomla	27
3.4	Arquitetura Portal GridUCS	28
3.5	Tela principal do componente de submissão de arquivos	29
3.6	Tela de submissão de arquivos JDFs	30
3.7	Tela de criação de arquivos JDFs	30
3.8	Componente Meus Arquivos no Portal GridUCS	31
3.9	Procedimento de cálculo das propriedades físicas	33
3.10	Variação da energia total em função da energia de corte	35
3.11	Variação da Energia em função da quantidade de pontos \vec{k}^3	36
3.12	Representação da estrutura do diamante. * esses átomos estão ligados fora da representação.	37
3.13	Estrutura do grafite	38
4.1	Energia do diamante em função do volume da cela unitária (\AA^3) para a determinação do módulo de volumétrico	42
4.2	Energia total em função do volume, para a determinação do módulo volumétrico do C_{46}	45
4.3	Energia total em função do volume, para a determinação do módulo volumétrico do Li_8C_{46}	45
4.4	Representação do espectro de absorção no infravermelho para o C_{46}	48
4.5	Representação do espectro Raman para o C_{46}	48
4.6	Representação do espectro Raman para o Li_8C_{46}	49
4.7	Representação do espectro infravermelho para o Li_8C_{46}	50
4.8	Representação do modo vibracional A_{1g} do C_{46}	51
4.9	Representação do modo vibracional A_{1g} do Li_8C_{46}	52
4.10	Representação do Clatrato Li_2C_{46}	52
4.11	Representação do Clatrato Li_6C_{46}	53
4.12	Energia do grafite em função do parâmetro de rede c com e sem a correção de dispersão	55

4.13	Energia em função do volume, para a determinação do módulo volumétrico do grafite	56
4.14	Espectro FTIR da sacarose dispersos em KBr na DAC. Para ambos os painéis, a partir de baixo, os espectros foram definidos em 0.6, 1.9, 4.9, 7.3, 10.5, 13.9, 9.6, 3.7 GPa e, em seguida, a pressão ambiente	58
4.15	Representação do espectro infravermelho simulado e experimental da sacarose	59
4.16	Representação de alguns modos vibracionais da molécula da sacarose. As setas representam os autovetores calculados para as faixas de infravermelho. (a) 867 cm^{-1} , (b) 942 cm^{-1} , (c) 1034 cm^{-1} , (d) 1208 cm^{-1} , (e) 1279 cm^{-1} , (f) 2940 cm^{-1} , (g) 2.970 cm^{-1} , (h) 3560 cm^{-1} . Carbono, oxigênio e átomos de hidrogênio são representados em cores cinza, vermelho e branco, respectivamente.	60
4.17	Número de Onda versus pressão para algumas bandas escolhidas da sacarose.	61
4.18	(a) representação esquemática da molécula da sacarose. As duas ligações de hidrogênio intramoleculares são representados como linhas tracejadas. O asterisco indica o grupo hidroxila O4 responsável pela banda de infravermelho em 3560 cm^{-1} . (b) arranjo espacial das moléculas da sacarose no cristal monoclinico. A célula unitária é desenhada em preto linhas grossas. Carbono, oxigênio e átomos de hidrogênio são representados em cores cinza, vermelho e azul, respectivamente.	62
4.19	Representação do modo vibracional da banda O(4)-H para a faixa de infravermelho 3560 cm^{-1} da molécula da sacarose. Carbono, oxigênio e átomos de hidrogênio são representados em cores cinza, vermelho e branco, respectivamente.	63

LISTA DE TABELAS

3.1	Condições de cálculo utilizadas neste trabalho	36
4.1	Tempo de Processamento do cálculo das frequências vibracionais em hora minuto	39
4.2	Tempo de Processamento do cálculo SCF (em minutos) para o Li_8C_{46} . . .	40
4.3	Parâmetro de Rede a (Å) do diamante	41
4.4	Módulo de Elasticidade para o diamante	42
4.5	Frequências Vibracionais e Intensidade Raman para o diamante	43
4.6	Posições atômicas dos átomos independentes do C_{46} para o volume de equi- líbrio.	44
4.7	Posições atômicas dos átomos independentes do Li_8C_{46} para o volume de equilíbrio	44
4.8	Módulo de Elasticidade B_0 em (GPa) dos Clatratos C_{46} e Li_8C_{46}	44
4.9	Frequências Vibracionais para o C_{46} (em cm^{-1})	46
4.10	Frequências Vibracionais (em cm^{-1}), e intensidades (normalizadas a 100) no infravermelho e Raman para o C_{46}	47
4.11	Frequências Vibracionais em cm^{-1} para o Li_8C_{46}	47
4.12	Frequências Vibracionais dos modos Raman ativos do Li_8C_{46} (em cm^{-1}) . .	49
4.13	Distâncias de ligação C - C (em Å) para Li_8C_{46} , C_{46} e Diamante	50
4.14	Frequências Vibracionais em cm^{-1} para o Li_2C_{46}	53
4.15	Frequências Vibracionais em cm^{-1} para o Li_6C_{46}	54
4.16	Parâmetros de rede a e c do grafite	55
4.17	Módulo volumétrico do grafite	56
4.18	Parâmetros de rede a , b , c e β da sacarose	57
4.19	Tentativa de atribuição de algumas bandas de absorção no infravermelho da sacarose (baseado em uma compilação dos resultados apresentados na lite- ratura para moléculas similares e auxiliado por simulações de computador) e seu deslocamento com a pressão. Os números entre parênteses representam a incerteza estimada no último dígito significativo.	61

RESUMO

Em diversas instituições universitárias existem centenas ou milhares de computadores que costumam ser subutilizados. Esses computadores não apresentam toda sua capacidade processamento aproveitada, ficando em grande parte do tempo em estado ocioso ou até mesmo desligados.

Frequentemente, grupos de pesquisas dessas mesmas instituições possuem aplicações que necessitam de um grande poder de processamento. A fim de suprir essa necessidade esses grupos acabam tendo de investir na aquisição de computadores de grande porte ou *clusters* de computadores. Muitas dessas aplicações são do tipo *Bag-of-Tasks*, isto é, são praticamente independentes, não havendo necessidade de comunicação entre as tarefas. Desta forma, poderiam ser executadas perfeitamente em um ambiente de grade, que pode ser construído a partir de recursos ociosos já existentes nessas instituições. Dentro deste enfoque, decidiu-se pela construção de uma grade institucional na Universidade de Caxias do Sul (UCS). Essa grade foi utilizada para a realização de simulações computacionais de materiais (clatratos de carbono e sacarose).

Diversas fases hipotéticas do carbono tiveram suas propriedades calculadas por meio de simulações computacionais, em distintas aproximações. No entanto, em geral não há na literatura simulações computacionais de boa qualidade dos espectros vibracionais (Raman e de absorção no infravermelho) destas fases de carbono, o que torna essencialmente impossível sua identificação em amostras reais. A disponibilidade de melhores recursos de hardware/software e novos funcionais de troca e correlação (e a eventual inclusão de interações do tipo van der Waals), bem como a possibilidade do cálculo do espectro vibracional, constituem elementos que poderão contribuir significativamente para estabelecer uma ponte entre os resultados das simulações computacionais e resultados experimentais obtidos com amostras reais. O cálculo *ab initio* sistemático das propriedades físicas de diferentes fases reais e hipotéticas do carbono, poderá inclusive guiar a realização de experimentos visando a síntese das fases mais promissoras do ponto de vista de suas propriedades.

Foram estudados neste trabalho os clatratos C_{46} e Li_8C_{46} e a sacarose. Os clatratos são materiais com propriedades físicas de grande potencial para a realização de aplicações tecnológicas. Esses clatratos de carbono, até este trabalho, não tiveram suas rotas de síntese estabelecidas. Neste trabalho foi feita a otimização da estrutura e o cálculo do espectro vibracional dos clatratos C_{46} e Li_8C_{46} . A previsão dos espectros de Raman e infravermelho pode auxiliar na descoberta desses materiais. No estudo das propriedades vibracionais do clatrato Li_8C_{46} foi observada a necessidade da revisão de resultados encontrados na literatura.

Para a sacarose foram comparados os resultados de simulação computacional realizados neste trabalho com resultados experimentais já disponíveis sobre o efeito de altas pressões (até 14 GPa) sobre os modos vibracionais deste composto. Foi observado um aumento nas frequências com o aumento da pressão, para os modos associados a vibrações CH, CO e CC, conforme o esperado. Por outro lado, a banda associada ao OH não-ligado da sacarose deslocou-se para frequências mais baixas, indicando a formação de uma ligação de

hidrogênio induzida por pressão. O comportamento geral do espectro de infravermelho sob pressão foi completamente reversível com a diminuição da pressão, revelando a estabilidade da sacarose até 14 GPa, em condições quase hidrostáticas.

ABSTRACT

In many universities there are hundreds or thousands of computers whose computational power is not fully utilized. These computers use to stay idle or even turned off most of the time.

Often, the research groups of these institutions deal with applications that require lots of processing power. With the intent of solving this need, these groups end up buying high performance computers or computer clusters. Many of these applications are Bag-of-Tasks applications, that is, they are almost independent and have no need to communicate with each other. This makes it possible for the applications to run without problems in a computational grid. Such environment can be built using the available resources at those institutions. Within this approach it was decided to build/develop an institutional computer grid in the Universidade de Caxias do Sul (UCS). This grid has been used to run computer simulations of materials(carbon clathrate and sucrose).

Various hypothetical carbon structures had their properties calculated by means of computer simulations using different approaches. However, there are no good quality simulation in literature for vibrational spectra (Raman and infrared absorbance) the computer simulations for those carbon structures, which makes their identification essentially impossible in real samples. The availability of better hardware/software resources and the new exchange-correlation functionals (and the possible inclusion of van der Waals interactions), as well as the possibility of calculating the vibrational spectra, constitute elements that may contribute significantly to establish a bridge between the results of computer simulations and the experimental results obtained from real samples. The systematic ab initio calculation of the physical properties from different real and hypotetic carbon stages may guide the execution of experiments for the synthesis of the most promissing stages from the point of view of its properties.

The carbon clathrates C_{46} and Li_8C_{46} , along with sacaroze, were subjected to study in this work. The clathrates are materials with physical properties of great potential for technological applications. Those carbon clathrates, until this work, did not have their synthesis routes established. In the present work the structure optimization and the calculation of the C_{46} and Li_8C_{46} clathrates vibrational spectrums was done. The prediction from the Raman spectrums and infrared can help in the discovery of these materials. In the study of the vibrational properties of Li_8C_{46} clathrate, it has been observed the need to review the results found in literature.

For sucrose the results of computational simulation found on this work were compared to the experimental results already available for the effect of high pressure (up to 14 GPa) on the vibrational modes. It has been observed an increase in the frequency with increasing pressure for the bands assigned to the modes CH, CO and CC, as expected.

On the other hand, the band associated to the non-bonded OH from the sucrose has shifted to lower frequencies, indication the formation of a hydrogen pressured induced bond. The general behaviour of the infrared spectra under pressure was completly reversible

upon pressure release, revealing the stability of sucrose up to 14 GPa, in nearly hydrostatic conditions.

Capítulo 1

Introdução

A busca por materiais adequados aos mais diversos fins tem sido uma constante ao longo do tempo, uma vez que a tecnologia futura depende, em grande parte, do desenvolvimento de novos materiais.

A descoberta de novos materiais e novas rotas de síntese constitui um processo laborioso, que depende em grande parte da habilidade e do conhecimento do pesquisador, mas que não raras vezes também ocorre como obra do acaso. Uma nova ferramenta veio somar-se aos recursos disponíveis para o *design* racional de materiais: a simulação computacional.

Através da simulação computacional é possível projetar (estimar) as propriedades de um material ao invés de realizar sucessivos procedimentos de testes em laboratório de modo a verificar as propriedades que esse material apresenta. Utilizando sistemas computacionais há a possibilidade de estimar as propriedades de um material com razoável precisão. O desenvolvimento de variados tipos de aproximações (semi-empíricas e de primeiros princípios), sua codificação em sofisticados programas de computador e a atual disponibilidade, a baixo custo, de computadores de excelente desempenho, definitivamente abriram a possibilidade da realização de verdadeiros "experimentos computacionais".¹

Este novo tipo de "experimentação", que permite atuar sobre os mais variados sistemas físicos de forma controlada e com um nível de detalhe sem precedentes, efetivamente provê informações que podem auxiliar na interpretação de experimentos reais, além de possibilitar o estudo do comportamento da matéria em condições difíceis de realizar experimentalmente, explorar possíveis rotas de síntese de compostos conhecidos ou de novos materiais, bem como estimar suas propriedades físicas - *ab initio*.²⁻¹¹

O tipo de aproximação utilizada em uma simulação computacional depende muito dos recursos de *hardware* disponíveis.¹² De fato, para a simulação de primeiros princípios de sistemas formados por muitos átomos (ou, também, para a realização de cálculos mais sofisticados envolvendo sistemas com poucos átomos) é necessária uma grande capacidade computacional.

Originalmente a realização destas simulações só era possível em grandes centros de computação, dotados de supercomputadores. Atualmente, no entanto, grande parte das simulações computacionais de primeiros princípios tem sido realizada em *clusters* de computadores.¹³ De fato, uma das estratégias para a redução do custo na construção dos supercomputadores consiste da união de computadores podendo formar *clusters*, *grids* e/ou nuvens computacionais.¹⁴

Um *grid* computacional é uma plataforma que permite a execução de diversos experimentos em paralelo utilizando recursos computacionais que de outra forma poderiam estar ociosos^{15, 16}. O termo "Grid", criado em meados da década de 90 por Foster e Kesselman, foi inspirado em outros tipos de redes, como as redes de distribuição elétrica (*Power Grids*),

redes ferroviárias (*Railroad Grids*) e redes telefônicas (*Telephone Grids*), onde uma determinada infraestrutura ou serviço chega ao usuário final após ser distribuída através de uma malha de grande capacidade.

Em diversas instituições de grande porte, como por exemplo a Universidade de Caxias de Sul (UCS), existem centenas ou milhares de computadores que são subutilizados. Esses computadores não apresentam toda sua capacidade de processamento aproveitada, ficando em grande parte do tempo em estado ocioso ou até mesmo desligados. Esses computadores são, em sua maioria, utilizados como recursos didáticos para atividades de ensino, ficando em média metade do dia ociosos.

Sem a necessidade de investimento financeiro em novos computadores, é possível aproveitar o parque computacional existente nas instituições de ensino e construir uma plataforma de *grid* computacional, para que utilizando a capacidade ociosa desses computadores seja possível realizar simulações computacionais de materiais praticamente sem custo.

Nas últimas décadas um número significativo de estudos têm sido dedicado a materiais, reais ou hipotéticos, que tem como base o carbono, incluindo, dentre os mais conhecidos, fulerenos, grafenos, nanotubos e clatratos, além das fases alotrópicas estáveis, o grafite e o diamante.¹⁷ Esses materiais possuem estruturas e propriedades mecânicas e eletrônicas extremamente diferentes, variando de macio para duro, de isolante para metálico. No caso de materiais hipotéticos, cálculos de primeiros princípios constituem uma excelente alternativa para a estimativa de suas propriedades físicas. Por outro lado, cálculos de primeiros princípios também podem auxiliar na interpretação de resultados experimentais.

Assim, de modo a explorar uma parte de aplicações de cálculos de primeiros princípios na Ciência dos Materiais, o tema desta Tese de Doutorado consiste em implementar um sistema de computação distribuída de baixo custo que possibilite a realização de cálculos de primeiros princípios. Para realizar esses cálculos foram utilizados os clatratos de carbono (materiais hipotéticos) através do cálculo do espectro vibracional e a sacarose para auxiliar na interpretação dos espectros vibracionais sob altas pressões.

A espectroscopia vibracional é utilizada como um ferramenta para a identificação de materiais e também para obter informações sobre sua estrutura. Utilizando cálculos de primeiros princípios buscou-se prever os espectros vibracionais Raman e infravermelho de clatratos de carbono, visando sua eventual identificação.

Foram estudados neste trabalho os clatratos C_{46} e Li_8C_{46} que, até este trabalho, não tiveram suas rotas de síntese estabelecidas. A previsão dos espectros de Raman e infravermelho pode auxiliar na identificação destes materiais entre os mais diversos produtos de experimentos.

O método de previsão e/ou interpretação de espectros vibracionais auxiliado por cálculos de primeiros princípios utilizado neste trabalho pode ser aplicado a outras formas de carbono, reais ou hipotéticas, tais como *carbyne*,¹⁸ *graphdyne*,¹⁹ *T-carbon*^{20,21} e *graphyne*.²² O cálculo dos seus respectivos espectros vibracionais seria extremamente útil na tentativa de identificar os produtos resultantes em diferentes possíveis rotas de síntese destes materiais.

A sacarose já teve a estabilidade de sua estrutura investigada em baixas temperaturas e sob altas pressões e alta temperatura simultaneamente. Sabe-se que em temperaturas superiores a 185°C ocorre a degradação da estrutura do açúcar.²³ Por outro lado, Yamaoka *et al.*²⁴ verificaram que a pirólise da sacarose sob alta pressão produz grãos de diamante a partir de uma reação de precipitação-dissolução de uma mistura de um fluido C-O-H e grafite, confinados por muito tempo de processamento sob altas temperaturas e altas pressões. No entanto, não havia até o momento nenhum estudo sistemático apenas sobre o efeito da alta pressão sobre a estrutura da sacarose.

Neste trabalho será descrito o comportamento dos modos vibracionais da sacarose sob alta pressão com o objetivo de investigar a estabilidade deste material. Para auxiliar na interpretação dos resultados experimentais existentes²⁵ foram utilizados cálculos de primeiros princípios realizados com o software Quantum Espresso¹ utilizando uma correção empírica para inclusão do efeito da interação van der Waals.²⁶ Esta correção é utilizada somente na otimização da estrutura da sacarose, pois o cálculo das frequências vibracionais não apresenta esta correção devidamente implementada.¹

Este trabalho está organizado nesta Introdução e em outros quatro capítulos. No Capítulo 2 são apresentadas considerações gerais deste trabalho. No Capítulo 3 são apresentados os procedimentos e a metodologia para a construção do sistema computacional distribuído e para realização dos cálculos de primeiros princípios. No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e, no último capítulo, são apresentadas as conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Nas seções apresentadas neste capítulo serão descritas estratégias de aplicação de computação distribuída para a simulação de propriedades físicas de materiais. Além disso serão apresentadas as estruturas cristalinas utilizadas nesse trabalho como também a fundamentação teórica utilizada nas simulações feitas através de cálculos de primeiros princípios.

2.1 Sistemas de Computação Distribuída

Um sistema de processamento paralelo ou distribuído é um sistema que interliga vários nodos de processamento de maneira que um processo que necessite grande poder computacional seja executado em um nodo mais disponível ou subdividido em vários nodos.²⁷

Sistemas distribuídos executam, concorrentemente, blocos de seus códigos em processadores distintos. Já as aplicações que necessitam de alto desempenho, utilizam-se deste paralelismo para aumentar sua velocidade de execução, diminuindo tempo de respostas para cálculos complexos. As aplicações tem como seu objetivo principal obter o máximo de proveito dos processadores disponíveis, bem como prover uma maior tolerância à falhas.

No entanto, o resultado destas aplicações deve ser obtido em um tempo aceitável, por isso, é necessária a utilização de computadores mais potentes, uma vez que, com apenas um computador, na maioria das vezes não se consegue finalizar as aplicações em um determinado intervalo de tempo coerente com as necessidades dos usuários. Estas aplicações abrangem cálculos estatísticos para previsões climáticas, fenômenos físicos, renderização de imagens, entre outras. Uma das formas é utilização de supercomputadores.²⁸

Arquiteturas paralelas se caracterizam por serem capazes de processar grandes quantidades de informações em uma menor quantidade de tempo. Esse tipo de arquitetura é utilizada em diversas áreas que necessitam de grande capacidade de processamento como, por exemplo, previsão de tempo, simulações físicas e matemática computacional. A execução desses tipos de aplicações em computadores convencionais é inviável (apesar deles poderem dispor de tecnologias avançadas e processadores com múltiplos núcleos), uma vez que estes equipamentos possuem uma capacidade muito inferior de processamento em relação a arquiteturas paralelas de alto desempenho.

Um método para se obter um alto poder de processamento é a utilização de *clusters* de computadores (agregados de computadores). Um *cluster* de computadores é um sistema de computação paralela e/ou distribuída composto por um conjunto de computadores convencionais e independentes trabalhando de forma integrada através de uma rede de alta velocidade como se fosse um recurso computacional único.²⁸ A computação baseada em

clusters só começou a ganhar espaço e importância a partir dos anos 80 motivada principalmente por três fatores: a confecção de processadores com bom desempenho a baixo custo, o surgimento de redes de comunicação de baixa latência e a padronização de ferramentas para computação paralela e distribuída.²⁸

2.1.1 Cluster

Pode-se definir um *cluster* como sendo um conjunto de dois ou mais computadores ou sistemas (chamados de nodos) que interligados comportam-se como fossem um único sistema, pois trabalham em conjunto para a execução de determinadas tarefas. Desta forma, os usuários desses sistemas acabam tendo a impressão de que apenas um computador está executando a tarefa requisitada. De acordo com às diferentes tecnologias e configurações empregadas na construção de um cluster, pode-se classificar em duas categorias básicas:²⁸ Alta Disponibilidade (HA - *High Availability*) e Alto Desempenho (HPC - *High Performance Computing*). Os *clusters* HA tem como finalidade manter um serviço de forma segura e com maior disponibilidade de tempo possível no ar. Já os *clusters* HPC tem por finalidade prover alto poder computacional.

Um grande benefício dos *clusters* é que permitem uma escalabilidade incremental, ou seja, um *cluster* é configurado de maneira que seja possível adicionar novos computadores, desta forma, possibilitando uma expansão de forma incremental. Essa flexibilidade é uma das grandes vantagens sobre o uso dos supercomputadores.²⁸

O número de nodos, a quantidade de memória e de processadores por nodo e a interligação entre eles são itens que caracterizam a estrutura dos *clusters* e podem ser atualizados sem a necessidade de grandes modificações no estrutura existente. São considerados benefícios obtidos com a utilização de *clusters* de computadores:²⁷

- escalabilidade absoluta: é possível criar *clusters* com um grande número de computadores. Esse tipo de arquitetura pode ser constituída por milhares de máquinas, disponibilizando uma arquitetura cuja capacidade de computação ultrapasse várias vezes a capacidade da maior máquina individual.
- alta disponibilidade: cada nodo de um *cluster* é um computador independente, desta forma, uma falha em um desses não significa uma perda total de serviço. Em muitos produtos, a tolerância a falhas é tratada automaticamente pelo software de gerenciamento do cluster.
- melhor relação custo/benefício: devido à facilidade de construir o sistema a partir de equipamentos disponíveis comercialmente, é possível desenvolver um *cluster* com poder de computação igual ou superior a um supercomputador, com um investimento menor.

2.1.2 Grid Computacional

O termo *grid* computing popularizou-se a partir da metade dos anos 90 e foi uma evolução do que se chamava metacomputing, que correspondia a um ambiente computacional composto por nodos (processadores) que podiam ser adicionados e removidos livremente e que poderia ser visto com um único recurso computacional. Acrescentando a isso, uma plataforma *grid* é aquela que integra diferentes recursos computacionais, fontes de informações e dados, instrumentos científicos especializados, componentes de softwares, etc. em um grande ambiente virtual.¹⁵

Segundo Foster¹⁵ um *grid* pode ser definido como uma infraestrutura de software e hardware para a integração de recursos computacionais, instrumentos científicos, dados e pessoas geograficamente dispersas de modo a formar um ambiente colaborativo de trabalho.

Os *grids* computacionais surgiram motivados pela ideia de utilizar-se computadores não dedicados, independentes e amplamente dispersos como plataforma de execução de aplicações paralelas.^{15,29}

Porém, um ambiente *grid* difere-se de um sistema distribuído convencional pelo foco em compartilhamento em grande escala de recursos e pela busca por alto desempenho. Sendo assim, as tecnologias utilizadas em um ambiente em *grid* são complementares as existentes em um sistema distribuído¹⁵

Se comparados aos clusters, de modo geral, os *grids* são mais distribuídos, diversos e complexos.²⁹ Além disso, *grids* computacionais são compartilhados por diferentes "organizações virtuais" com suas características e necessidades específicas. Assim, é incorreto pensar que existe uma arquitetura padrão para *grids*, mas sim a definição de um conjunto básico de serviços que devem se adaptar as seguintes características:^{15,29}

- heterogeneidade: Os componentes que formam a infraestrutura de um *grid* são extremamente heterogêneos, ou seja, esses poderão ser formados por diversos recursos de hardware (clusters, supercomputadores, instrumentos científicos, computadores pessoais, etc.), bem como várias versões de softwares e sistemas operacionais. Também deve ser considerada a diversidade de políticas administrativas e restrições envolvidas no *grid*.
- escalabilidade: O conceito de *grid* traz junto a ideia de que a localização dos recursos a serem integrados pode ser bastante distribuída podendo atingir até mesmo uma escala global. Um *grid* pode ser constituído por poucos nodos até milhões de nodos independente da sua localização. Portanto, as soluções devem considerar diversos pontos como: escalonamento, localização, gerenciamento das aplicações, desempenho, entre outros.
- ocorrência de falhas: Devido a larga escala que um *grid* pode atingir, as falhas serão praticamente uma regra, sendo imprescindível que a estrutura de software seja capaz de adaptar-se aos recursos que estão disponíveis no *grid* e garantir a confiabilidade desse sem perda de desempenho.

Devido a essa grande diversidade de componentes, hoje tem-se exemplos de ambientes em *grid* bastante distintos que estão direcionados para diferentes tipos de aplicações. Um exemplo é o SETI@home³⁰ é um projeto de *grid* que se iniciou em 1999 e que se utiliza da ociosidade de computadores fornecidos por voluntários. O SETI@home tem como objetivo a procura por vida extraterrestre, a partir da análise de dados recebidos do espaço através de rádios telescópicos. Atualmente o projeto dispõe de aproximadamente 344 mil computadores que juntos tem uma capacidade de processamento de aproximadamente 460 teraflops.

Os *grid* podem ser divididos em cinco grupos principais de acordo com suas características, necessidade de serviços e sua aplicação:¹⁵

- *Distributed supercomputing applications*: aplicações voltadas para a computação distribuídas e que se utilizam de um *grid* para expandir a disponibilidade de recursos. Geralmente essas aplicações não seriam possíveis de serem executadas dispondo apenas de um recurso computacional. Os recursos que participam do *grid* podem ser

desde computadores de uma rede local até *clusters* e supercomputadores que não necessitam estar em um mesmo local. Essas aplicações devem se adaptar ao ambiente para obter um rendimento eficaz. Para tanto, torna-se necessário a modificação de algoritmos e protocolos para um ambiente de grande dispersão e heterogeneidade de recursos conectados por redes de baixa latência.

- *High-throughput computing*: usam os recursos ociosos do *grid* para executar uma grande quantidade de tarefas independentes e geralmente não paralelas, isto é, sem a necessidade de troca de mensagens entre os processos. Esse tipo de *grid* tem como princípio reunir diversos recursos ociosos para formar um sistema de alta capacidade de processamento a baixo custo.
- *On-demand computing applications*: usam a capacidade de processamento do *grid* para atender a uma demanda de recursos que pode variar, isto é, em um momento a demanda computacional pode ser maior do que em um outro determinado momento. Desta forma a capacidade computacional disponível ao *grid* pode variar de acordo com a necessidade da aplicação. Pelo fato dos recursos serem dinâmicos, certos tratamentos devem existir como, por exemplo, a localização dos componentes do *grid*. Além disso, nesse tipo de *grid*, mecanismos de tolerância a falhas são necessários.
- *Data-intensive computing applications*: possuem como foco a análise de dados volumosos e complexos a partir de informações que são constantemente armazenadas em bancos de dados distribuídos. Esses *grids* geralmente são utilizados em aplicações de análise de imagens e arquivos digitais.
- *Collaborative computing applications*: possui características voltadas para o compartilhamento de informações entre diferentes grupos de trabalho, desta forma, enriquecendo e otimizando a interação entre esses grupos. O *grid* é utilizado em aplicações que necessitam o compartilhamento de dados, por exemplo, arquivos e resultados de simulações já realizadas.

Atualmente, existem diversas ferramentas para o desenvolvimento de *Grid* cada qual com as suas especificidades. Serão descritas três ferramentas: o *Globus*, *Condor*, e *Ourgrid*

*Globus*³¹ é uma ferramenta que permite a construção de uma infraestrutura para computação distribuída. Ele é desenvolvido no *Argonne National Laboratory* e pela Universidade de *Southern* na *Califórnia*. O *Globus Toolkit* consiste em um conjunto de serviços que facilitam a computação em *Grid*. Estes serviços podem ser usados para submissão e controle de aplicações, descoberta de recursos, movimentação de dados e segurança no *Grid*. Os principais componentes do *Globus* são:³²

- *Globus Resource Allocation Manager (GRAM)*: é o nível mais baixo da arquitetura de gerência de recursos do *Globus*. Este serviço permite executar jobs remotamente, controlar e monitorar cada job. O *GRAM* é encarregado de administrar um conjunto de máquinas, sejam elas máquinas paralelas, *cluster* ou estações de trabalho.
- *Grid Security Infrastructure (GSI)*: é responsável pela autenticação de entidades no sistema. O objetivo do *GSI* é permitir que uma vez autenticado, o usuário receba uma credencial que o permita o acesso a recursos sem que seja necessário uma nova autenticação. Essa autenticação única ocorre através de um mapeamento entre as credenciais do *grid* e os mecanismos locais de autenticação de cada domínio administrativo. Dessa

forma diferentes ambientes podem participar do *grid* sem que suas políticas locais de segurança sejam alteradas.

- *Monitoring and Discovery Service (MDS)*: é responsável por armazenar informações sobre vários aspectos da grade como sistemas operacionais, memória disponível, espaço em disco, etc.

A ferramenta *condor*,³³ é desenvolvida pela Universidade de *Wisconsin* e uma de suas vantagens é o fato de que utiliza os ciclos de CPU disponíveis nas estações de trabalho ociosas em determinado período, como por exemplo, o horário de almoço do operador do *host*. Assim, o *condor* atribui tarefas aos sistemas que se encarregam de registrar as máquinas da rede, desde que as mesmas estejam ociosas. Se o usuário retornar o trabalho em seu PC, as tarefas que estavam sendo executadas são interrompidas imediatamente e atribuídas a outro *host* livre na rede. O pedido de serviço é enviado ao sistema onde está sendo executado o *condor*, o qual atribui a tarefa a um *host* que se encontra ocioso.³²

O sistema Ourgrid vem sendo desenvolvido pela Universidade Federal de Campina Grande, com o apoio da empresa Hewlett-Packard e é um software livre distribuído sob licença GPL (*General Public License*) que está em produção desde dezembro de 2004.³⁴

A ideia do OurGrid é simplificar o processo de implantação do Grid, a ponto de permitir que os usuários possam implantar um *grid* nos seus recursos disponíveis sem a necessidade de um administrador.

Tem como foco este projeto as aplicações do tipo Bots (*Bag-of-Tasks*). Uma aplicação bot é composta por uma ou mais tarefas que podem ser executadas de forma independente, ou seja, não existe comunicação entre as tarefas.³⁴

Com o objetivo de facilitar o acesso e uso dos recursos computacionais por parte dos usuários das aplicações Bots, foi criado o OurGrid. O OurGrid é um *grid peer-to-peer* na qual os *peers* doam os seus recursos computacionais ociosos em troca do acesso aos recursos ociosos de outros peers quando precisarem.³⁴ A arquitetura do OurGrid tem estruturas chamadas *peers*, que são responsáveis por implementar a lógica de compartilhamento dos recursos na rede *peer-to-peer*. A Figura 2.1 apresenta a arquitetura do Ourgrid.

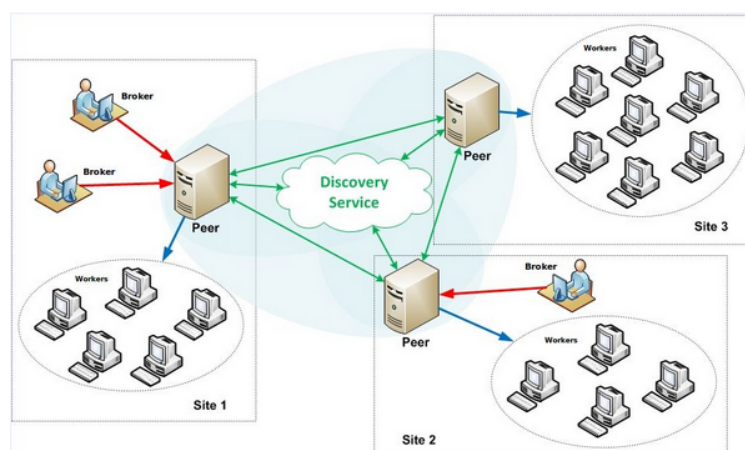


Figura 2.1: Arquitetura do OurGrid³⁴

O OurGrid é formado por quatro componentes:³⁴

- *broker*: responsável por ser a interface do usuário com o *grid*, através do *broker* o usuário pode monitorar as tarefas;

- *worker*: componente que fornece o serviço de transferência de arquivos entre as máquinas que executarão as tarefas e o *broker*;
- *peer* contém as definições de quais máquinas podem ser utilizadas além de como serão utilizadas. O *peer* também é como as máquinas do grid para o usuário um *peer*;
- *discovery service*: componente responsável pela conexão de vários sites Ourgrid para que possa haver interação entre *peers* de sites distintos.

2.1.3 Nuvem Computacional

A computação em nuvem (*cloud computing*) pode ser definida como um modelo para acesso a rede sob demanda, ubíquo e conveniente para um pool compartilhado de recursos computacionais configuráveis que podem ser rapidamente provisionados e lançados com mínimo esforço de gerenciamento ou interação com o provedor de serviços,^{35,36} pode ser considerada uma evolução a partir do conceito de computação em *grid* com algumas características específicas. Uma nuvem computacional é uma infraestrutura altamente escalável, ela pode ser definida como uma entidade abstrata que fornece diferentes níveis de serviços à clientes fora da infraestrutura de nuvem.

A utilização de nuvens computacionais é impulsionada pela economia financeira e de recursos que pode ser obtida, pois pode utilizar hardware existente que se encontra ocioso durante determinados períodos do dia, aumentando o poder computacional e de armazenamento de dados. Os serviços podem ser configurados dinamicamente devido à tecnologia de virtualização e podem ser entregues sob demanda ao usuário final.

Os serviços de nuvem podem ser classificados em três tipos gerais:³⁵

- *Software as a Service* (SaaS): Este é o tipo mais comum de serviço em nuvem, pois, mesmo sem saber, muitas pessoas já fazem uso de algum serviço em nuvem. Neste modelo de nuvem, SaaS, a infraestrutura do serviço é fornecida junto com o software, sendo assim os usuários poderão interagir com o serviço utilizando um *front-end* baseado na WEB. Pode-se citar alguns exemplos de serviços que já estão em uso como o Gmail e o Amazon S3;³⁷
- *Platform as a Service* (PaaS): Este serviço de nuvem é direcionado ao desenvolvimento de softwares e produtos hospedados pelo provedor em sua infraestrutura de hardware. Desenvolvedores podem criar suas aplicações utilizando esta plataforma e as APIs oferecidas por ela, ou através de uma *Gráfica User Interface* (GUI) de desenvolvimento. Existem alguns exemplos conhecidos desse tipo de serviço como o Google App Engine;
- *Infrastructure as a Service* (IaaS): Este tipo de serviço em nuvem dispõe de ambientes virtualizados, sendo assim, os usuários contratam serviços disponibilizados em servidores virtuais pagando o que realmente forem utilizar, possuindo controle total sobre suas aplicações. Os exemplos mais conhecidos de IaaS são os da *Amazon Web Services* (AWS), Amazon EC2³⁸ e Rackspace;³⁹

A técnica mais utilizada para a construção de uma infraestrutura de nuvem é a virtualização. A virtualização é um processo que cria um "computador virtual" com todas as características de um computador real. Essa técnica vem sendo bastante utilizada com a evolução dos computadores atuais que muitas vezes são subutilizados na maior parte do tempo.

É possível aumentar o uso desses computadores através da utilização técnicas de virtualização, pois é possível dividir os recursos desses computadores entre diversos ambientes que vão se comportar como computadores virtuais numa mesmo computador real.⁴⁰

Para que uma máquina virtual funcione corretamente, independentemente da técnica utilizada para a sua implementação, ela deve possuir as seguintes características:⁴¹

- equivalência: a máquina virtual deverá ser capaz de criar um ambiente virtual com o mesmo comportamento e as mesmas características de uma máquina real, operando da mesma forma que se estivesse instalado na máquina real;
- controle de recursos: somente a máquina virtual deverá possuir o controle dos recursos da máquina real. O sistema operacional hóspede só poderá acessar os recursos que a máquina virtual disponibilizar a ele;
- eficiência: a maior parte das instruções deverá ser executada diretamente pelo processador da máquina real, quando isto não for possível, as instruções deverão ser convertidas pela máquina virtual de forma que o processador da máquina real seja capaz de executar essas instruções;

Existem duas técnicas que podem ser utilizadas para o desenvolvimento de máquinas virtuais. A primeira delas, chamada de máquina virtual de processo, consiste em desenvolver um software que realize chamadas de sistemas do sistema operacional nativo ou que utilize uma biblioteca de funcionalidades da própria máquina virtual para realizar essas chamadas.⁴¹

Uma vantagem que a utilização de máquina virtual proporciona é que, por possuir todas as informações relativas ao seu estado atual, a máquina virtual pode salvar estas informações, permitindo, no futuro, que ela retorne a um estado anterior, no caso, por exemplo, de ocorrer uma falha ou ainda realizar a migração desta máquina virtual de uma máquina hospedeira para outra. Estes pontos de salvamento são conhecidos como checkpoints.^{41,42} A virtualização permite que a infraestrutura da nuvem ofereça diferentes ambientes utilizando a mesma estrutura física.

Uma desvantagem do uso de virtualização em uma nuvem computacional é que apesar de as máquinas virtuais trabalharem de maneira independente, elas compartilham os recursos de um nodo. Qualquer instabilidade que ocorra nesse nodo pode acarretar em problemas nas máquinas. O compartilhamento de recursos, com o aumento da quantidade de máquinas virtuais, provoca um aumento na concorrência pelos recursos do nodo, diminuindo o desempenho.⁴¹

2.1.4 Sistemas de Computação em Nuvem

Existem diversos sistemas para criação e gerenciamento de ambientes de computação em nuvem. Entre os mais populares e de código aberto estão o *Eucalyptus*⁴³ e o *Open Nebula*.⁴⁴

O OpenNebula é uma ferramenta de código aberto que procura prover recursos para a construção de uma infraestrutura de nuvem computacional. Essa ferramenta utiliza-se de diversas tecnologias de armazenamento, rede e virtualização para prover serviços de forma dinâmica. Além disso, o OpenNebula permite combinar os recursos de datacenter local com nuvens computacionais existentes, como por exemplo, nuvens computacionais que possuam interfaces compatíveis com o serviço EC2 da Amazon.

A Figura 2.2 apresenta a arquitetura interna do OpenNebula que é dividida em 3 camadas, que são:

- núcleo: contém os principais componentes da arquitetura do OpenNebula, que são: gerenciador de rede virtual, que tem a função de disponibilizar endereços de rede para as máquinas virtuais; o gerenciador de máquinas virtuais, que tem a função de gerenciar o ciclo de vida das máquinas virtuais; o gerenciador de nodo, que tem como função armazenar informações referentes aos nodos da nuvem e as informações necessárias para a comunicação e a interação com eles; e o componente XML-RPC, que tem como função prover uma interface única para o gerenciamento e obtenção das informações das entidades do OpenNebula;⁴⁵
- ferramentas: compostas por ferramentas de gerenciamento que utilizam-se das interfaces providas pelo núcleo do OpenNebula. Dentre as ferramentas, pode-se citar o escalonador e ferramentas de linhas de comando. O escalonador tem como função efetuar a busca por nodos onde possam ser instanciadas as máquinas virtuais. Já as ferramentas de linha de comando são utilizadas para o gerenciamento das entidades do OpenNebula (nodos, redes e máquinas virtuais);
- drivers: componentes que permitem a utilização de diferentes plataformas de virtualização, armazenamento, monitoramento e serviços de nuvem. Existem 3 tipos de drivers que são: drivers de informação, que possuem a função de obter informações sobre os recursos dos nodos; os drivers de máquinas virtuais, que gerenciam o ciclo de vida das máquinas virtuais criadas; e os drivers de transferência, que possuem a função de realizar operações administrativas sobre as máquinas virtuais, como por exemplo, clonagem e exclusão.

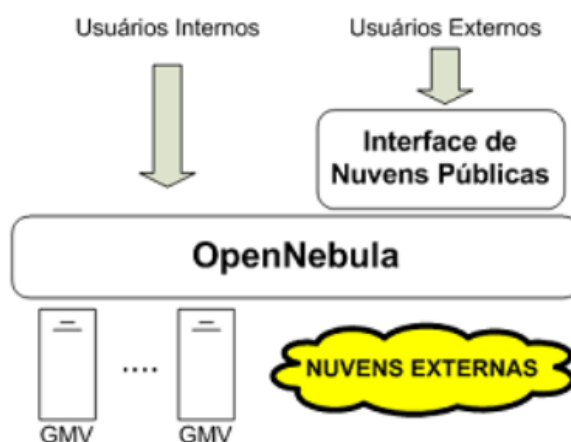


Figura 2.2: Arquitetura do OpenNebula

O Eucalyptus⁴³ é uma ferramenta de código aberto para o desenvolvimento de uma estrutura de computação nas nuvens do tipo IaaS. O Eucalyptus oferece os seguintes recursos:⁴⁶

- compatibilidade de interface com Amazon EC2³⁸ e S3;³⁷
- suporte para execução das máquinas virtuais *Kernel Virtual Machine (KVM)* ou *Xen hypervisor*;
- Ferramentas administrativas para nuvem;

O Eucalyptus tem sua arquitetura organizada em cinco componentes básicos que são responsáveis por fornecer o serviço de nuvem. O Eucalyptus é composto pelos seguintes componentes:

- Controlador de *cluster* (CC): é responsável pelo gerenciamento de toda a rede de instâncias virtuais mantendo as informações dos controladores de cada nó do sistema. Através desse controlador as requisições para iniciar uma instância virtual são encaminhadas ao controlador de nó que tenha recursos disponíveis. A interface de comunicação é feita através dos protocolos SOAP (*Simple Object Access Protocol*) ou REST (*Representational State Transfer*).
- Controlador de nuvem (CLC): é o responsável pelo gerenciamento de todo o sistema de nuvem, é através desse componente que os usuários da nuvem acessam a mesma. O CLC é a interface pública de acesso a nuvem Eucalyptus e é responsável por enviar as requisições dos clientes da nuvem para os demais componentes;
- controlador de nó (NC): é o responsável pelo controle do sistema operacional *host* e o controlador de máquina virtual (XEN ou KVM). Cada nó da nuvem deve ter um NC para poder hospedar as máquinas virtuais que são instanciadas através de requisições do CC;
- *walrus* (W): é o componente responsável pelo gerenciamento do acesso aos serviços de armazenamento na nuvem Eucalyptus. A comunicação com o *walrus* é feita através dos protocolos SOAP ou REST;
- controlador de armazenamento (SC): é o componente responsável pelo armazenamento no Eucalyptus que implementa a interface S3 da Amazon.³⁷ É através do SC que as imagens das máquinas virtuais são acessadas e armazenadas.

A Figura 2.3 ilustra a topologia de instalação do eucalyptus dividida em dois *cluster* (CC) com seus respectivos nodos (NC), seus controladores de armazenamento (SC), onde são controlados pelo controlador principal o (CLC) que, por sua vez, controla a nuvem e pelo (W) que controla o acesso de armazenamento.

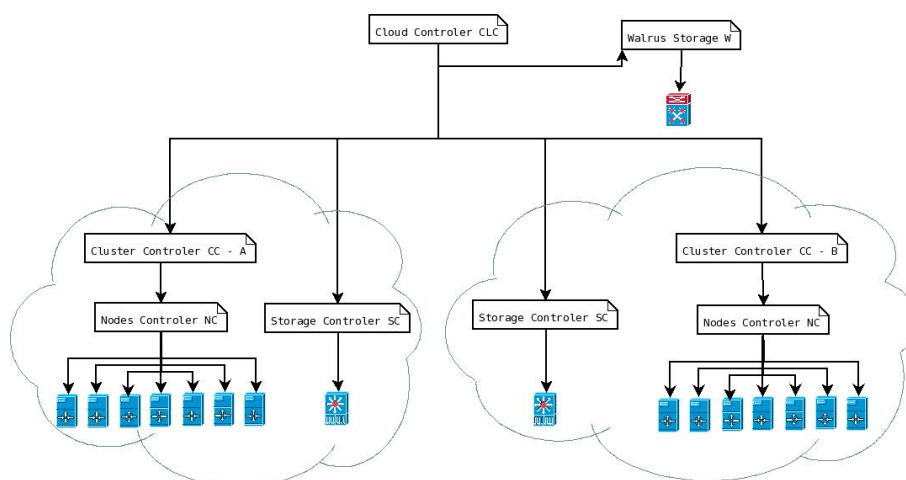


Figura 2.3: Topologia de instalação do Eucalyptus

A Seção 3.1.5 apresenta o detalhamento do software utilizado para a criação da nuvem privada utilizada neste trabalho.

2.2 Cálculo de Primeiros Princípios

Os cálculos de primeiros princípios ou *ab initio*, que são aqueles cuja solução é obtida sem a necessidade de resultados experimentais, tem como objetivo prever as propriedades de sistemas físicos através do uso das leis fundamentais da mecânica quântica,⁴⁷ através da solução da equação de Schrödinger (Equação 2.1) para um determinado sistema.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

A equação de Schrödinger independente do tempo é definida pela equação 2.1, onde \hat{H} representa o operador Halmiltoniano, E representa a energia total do sistema e ψ representa a função de onda que define o estado do sistema,

Detalhando a Equação de Schrödinger independente do tempo é possível obter a Equação 2.2, que utiliza o operador Hamiltoniano que é dado por $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, onde \hat{T} é o operador de energia cinética e \hat{V} é o operador de energia potencial. A energia E é a energia total do sistema que é definida pela soma das energias cinética T e potencial V , R representa a posição dos núcleos e r representa as coordenadas dos elétrons.

$$[\hat{T} + \hat{V}]\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (2.2)$$

Em unidades atômicas o operador Hamiltoniano para um sistemas de M núcleos e N elétrons é definido pela Equação 2.3,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{l>i}^N \frac{1}{r_{il}} + \sum_{j=1}^M \sum_{k>j}^M \frac{Z_j Z_k}{R_{jk}} \quad (2.3)$$

onde:

R_{jk} é a distância entre os núcleos j e k , $R_{jk} = |R_j - R_k|$;

r_{ij} é a distância entre o núcleo j e o elétron i , $r_{ij} = |r_i - R_j|$;

r_{il} é a distância entre os elétrons i e l , $r_{il} = |r_i - r_l|$;

Z_j é o número atômico do átomo j ;

M_j é a razão da massa do núcleo j em relação ao elétron i .

A equação de Schrödinger pode ser simplificada uma vez que há uma significativa diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons. Em 1928 Max Born e Vladimir Fock⁴⁸ definiram o teorema adiabático, onde um sistema físico mantém-se em seu autoestado se a perturbação aplicada ao sistema for suficientemente lenta e se existir um *gap* entre o seu autovalor e o resto do espectro do seu hamiltoniano. A condição do *gap* garante que o espectro do seu hamiltoniano seja discreto e não degenerado. Desse modo pode-se ordenar os autoestado e correlacionar o autoestado inicial com o final.

Na aproximação de Born-Oppenheimer, os núcleos são fixos no espaço e sua energia potencial é uma constante dada pela repulsão núcleo-núcleo. Assim o Hamiltoniano da Equação 2.3 pode ser reduzido para o chamado Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e conforme a Equação 2.4,

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

A solução da Equação 2.1 com o Hamiltoniano da Equação 2.4 fornece a função de onda e a energia do estado fundamental do sistema, à qual se soma posteriormente a energia de interação entre os núcleos.

A minimização da energia em função das posições atômicas permite obter a estrutura de equilíbrio do sistema, que é utilizada para o cálculo das propriedades físicas dos materiais.⁴⁹

A solução da equação de Schrödinger, de maneira geral, é impossível de ser obtida a não ser para alguns poucos sistemas. Para sistemas mais complexos, é necessário utilizar aproximações que permitam essa resolução. Os métodos mais utilizados para resolver a equação de Schrödinger são os métodos Hartree-Fock e post-HF.⁴⁷ De maneira nativa, a energia do sistema pode ser calculada de acordo com a teoria do Funcional da Densidade Eletrônica (DFT).⁴⁷ Para este trabalho foi escolhido o método DFT, que costuma fornecer resultados próximos dos valores experimentais.^{26,50–52}

2.2.1 Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica

Os cálculos da estrutura eletrônica de moléculas são baseados em sua maioria na teoria dos orbitais moleculares, que são descritos através da combinação linear de orbitais atômicos.⁵³ A função de onda ψ da Equação 2.2 depende das coordenadas dos N elétrons e é o objeto fundamental da teoria de Hartree-Fock que transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo.

Há porém uma outra maneira de calcular a energia do sistema onde o objeto principal é a densidade eletrônica total $\rho(r)$. A teoria do funcional de densidade (DFT) considera a energia de um conjunto de elétrons sob influência de um campo externo. De acordo com o método do funcional da densidade, a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo $v(\vec{r})$ pode ser escrita também como um funcional da densidade conforme pode ser visto na Equação 2.5:

$$E = T_S + U + V_{nuc} + E_{XC}[\rho] \quad (2.5)$$

onde T_S é a energia dos orbitais de Kohn e Sham,⁵³ U é a energia potencial Coulombiana (Hartree), V_{nuc} é a atração dos núcleos e $E_{XC}[\rho]$ é o termo de troca-correlação.

Os orbitais que minimizam a energia são dados pelas equações de Kohn e Sham:⁵³

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 v_s(r) \right) \phi_j(r) = \epsilon_j \phi_j(r) \quad (2.6)$$

e

$$v_s(r) = v_{nuc}(r) + \int d^3 r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + v_{XC}[\rho](r) \quad (2.7)$$

com $v_{XC}[\rho] = \delta E_{XC} / \delta \rho(r)$.

A expressão analítica para o funcional de troca e correlação não é conhecida. As aproximações mais comuns para o funcional de troca e correlação E_{xc} são LDA (*Local Density Approximation*)⁵⁴ e GGA (*Generalized gradient approximations*).⁵⁵

O funcional LDA pode ser inadequado quando aplicado a sistemas que não se comportam como gás homogêneo.⁵⁰ Uma aproximação que tenta corrigir o potencial LDA é a aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*).⁵⁶ Nessa aproximação a energia depende da densidade eletrônica no ponto \vec{r} como também do gradiente da densidade eletrônica neste mesmo ponto.

Existem várias aproximações que tentam descrever o funcional de troca e correlação. Entre as aproximações existentes destacam-se as aproximações com funcionais híbridos que são formados através da combinação de diversos funcionais incluindo o termo de troca

exato. Um funcional híbrido, em particular, B3LYP, é bastante utilizado no cálculo de diversas propriedades do estado fundamental e utiliza parâmetros empíricos ajustados a partir de dados experimentais,⁵⁷ de modo que, estritamente falando, não pode ser considerado um cálculo de primeiros princípios.

2.2.2 Funções Base de Ondas Planas e Pseudopotenciais

O *software* Quantum Espresso,¹ utilizado neste trabalho, utiliza ondas planas para o cálculo das propriedades físicas dos materiais, isto é, a função de onda Ψ é escrita como uma expansão em série de ondas planas

$$\Psi = \sum_{\vec{k}} C_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.8)$$

onde \vec{k} é um vetor da rede recíproca.¹

A base de ondas planas constitui um conjunto infinito de funções que serve como base para a função de onda eletrônica. Os coeficientes C_k são mais importantes para ondas planas de menor energia cinética. Assim, é necessário truncar a base de forma a incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que alguma energia particular, conhecida como energia de corte. Para realizar esse truncamento, deve-se escolher uma energia máxima (E_{cutoff}) e incluir apenas ondas planas que tenham energia menor que esse valor. A energia associada a uma onda plana com vetor de onda G é dada por

$$E = \frac{\hbar^2 |G|^2}{2m} \quad (2.9)$$

A energia de corte define o valor máximo para o módulo do vetor de onda conforme a Equação 2.10,

$$|G_{max}|^2 = \frac{2mE_{cutoff}}{\hbar^2} \quad (2.10)$$

Além das ondas planas o *software* Quantum Espresso utiliza um conjunto de pseudopotenciais que visam representar o potencial percebido pelos elétrons de valência devido à contribuição do núcleo e dos elétrons. Como as propriedades dos sólidos dependem principalmente dos elétrons de valência, é aceitável substituir o núcleo e os elétrons de caroço por um potencial efetivo e utilizar as ondas planas apenas na descrição das camadas mais externas.⁵⁸

Os pseudopotenciais estão divididos em dois tipos: de norma conservada e ultra-suave (*ultrasoft*). Os pseudopotenciais de norma conservada asseguram que a função de onda gerada pelo pseudopotencial tenha exatamente a mesma forma da função de onda de todos os elétrons. Já nos pseudopotenciais do tipo ultra-suave não é necessário a manutenção da norma, o que permite que esses sejam formados por funções de onda mais suaves na região do caroço. Essa característica possibilita a utilização de um número menor de ondas planas na expansão da função de onda, mas mesmo assim fornecendo resultados confiáveis.⁵⁸

2.2.3 Equação de estado de Murnaghan

A equação de estado de Murnaghan é obtida através da definição do módulo volumétrico (inverso da compressibilidade), de acordo com a Equação 2.11.

$$B \equiv -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \quad (2.11)$$

Expandindo-se o módulo volumétrico $B(P)$ em série de Taylor em função de P tem-se

$$B(P) = B_0 + B'_0 P \frac{1}{2} + B''_0 P^2 + \dots \quad (2.12)$$

onde B_0 , B'_0 e B''_0 correspondem, respectivamente, ao módulo volumétrico e suas derivadas primeira e segunda com a pressão, todos à pressão zero (ou, mais comumente, à pressão ambiente). Considerando-se a expansão até a primeira ordem tem-se

$$-V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = B_0 + B'_0 P \quad (2.13)$$

Integrando e assumindo pressão inicial igual a zero, obtém-se a equação de Mur-naghan

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (2.14)$$

onde V_0 é o volume do sistema à pressão ambiente. A equação de estado de Mur-naghan pode ser facilmente invertida de forma a obter-se o volume do sistema em função da pressão. Com temperatura constante, a variação da energia interna é igual ao trabalho de compressão reversível, de modo que pode-se obter uma expressão para a variação da energia interna do sistema em função do volume

$$E(V) = - \int_{V_0}^V P dV = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (2.15)$$

onde E_0 representa a energia de equilíbrio, à pressão ambiente.

Os módulos elásticos das fases cristalinas são obtidos a partir da variação da energia interna (no limite atérmico) em função de pequenas deformações da cela unitária.⁵⁹ Os valores do módulo volumétrico (B_0), do volume à pressão ambiente (V_0) e da energia de equilíbrio à pressão ambiente (E_0) permitem estimar a pressão a partir do volume da cela unitária usada nas simulações. Esses valores são obtidos através do ajuste da Equação 2.15 aos dados de energia versus volume calculados *ab initio*.

2.2.4 Frequências Vibracionais

O modelo básico da espectroscopia vibracional é o oscilador harmônico. Para um oscilador harmônico, a energia potencial V é descrita por uma equação quadrática simples (Equação 2.16),

$$V = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 = \frac{1}{2} k x^2 \quad (2.16)$$

onde k é a constante de força da ligação, r é a distância internuclear, r_0 é a distância internuclear de equilíbrio e $x = (r - r_0)$ é a coordenada de deslocamento.

A energia potencial assume a forma de uma parábola e tem um comportamento simétrico em torno da distância internuclear de equilíbrio, r_0 . A frequência de vibração de um oscilador harmônico depende da constante de força k e das massas dos átomos μ , e é dada pela equação

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.17)$$

De acordo com a mecânica quântica, os níveis de energia do oscilador harmônico são dados por

$$E_{vib} = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad (2.18)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência vibracional e n é o número quântico vibracional ($n = 0, 1, 2, \dots$).

A espectroscopia vibracional investiga os níveis energéticos associados aos movimentos periódicos dos átomos de um material em torno de suas posições atômicas de equilíbrio. Essa informação pode ser obtida através das técnicas de absorção no infravermelho e de espalhamento Raman, entre outras (como o espalhamento inelástico de nêutrons).

Para realizar o cálculo dos espectros de infravermelho e Raman usando o software Quantum Espresso, as frequências vibracionais e seus autovetores são obtidos através da matriz dinâmica⁶⁰

$$D_{Ii,Jj} = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial r_{Ii} \partial r_{Jj}} \quad (2.19)$$

onde E_{tot} é a energia total do sistema, M_I é a massa do i -ésimo átomo e r representa as posições atômicas. A obtenção das frequências e seus autovetores correspondentes é feita através da diagonalização da matriz dinâmica.

A espectroscopia de absorção no infravermelho é um processo de ressonância que ocorre quando a radiação eletromagnética incidente tem energia idêntica à energia de transição entre dois níveis de vibração, sendo absorvida pela amostra. Essa energia apresenta sua frequência no espectro eletromagnético na região infravermelha.⁶¹

A análise do espectro de absorção no infravermelho permite a identificação dos materiais presentes em uma determinada amostra. É baseada na medição da energia da radiação que é absorvida na interação com os estados vibracionais de um determinado material. Os modos de vibração dos átomos que compõem um material são infravermelho ativos sempre que houver alteração no momento de dipolo.⁶¹

A espectroscopia de espalhamento Raman é um processo de espalhamento inelástico da luz pela matéria. No espalhamento Raman ocorre transferência de energia entre o fóton e a amostra. A diferença entre a energia dos fótons incidentes e espalhados corresponde à diferença de energia nos níveis vibracionais do material.⁶² A radiação espalhada pode apresentar uma frequência igual à radiação incidente (espalhamento *Rayleigh*) ou uma frequências acima ou abaixo da radiação incidente, gerando o espalhamento Raman anti-Stokes para frequências acima e Stokes para frequências abaixo. O efeito Raman pode ser definido como o espalhamento inelástico de luz pela matéria, resultante da interação da radiação com os níveis vibracionais de um determinado material.

2.2.5 Estruturas Cristalinas Estudadas

Os materiais hipotéticos que foram estudados neste trabalho foram os clatratos de carbono C_{46} e Li_8C_{46} . Para validar o procedimento de cálculo e avaliar a qualidade dos resultados foi utilizado o diamante como estrutura de referência.

Cálculos de primeiros princípios também foram realizados com o intuito de auxiliar

a interpretação de resultados experimentais obtidos com a sacarose sob altas pressões. Neste caso, foi utilizado o grafite como estrutura de referência para avaliar a qualidade dos resultados, particularmente o efeito da inclusão da correção semi-empírica para a interação de van der Waals proposta por Grimme.²⁶

As subseções que seguem apresentam as estruturas que foram estudadas neste trabalho, que são: clatratos de carbono (C_{46} e Li_8C_{46}) e sacarose.

Clatratos

Clatratos são compostos formados pela associação de duas ou mais espécies químicas, onde uma delas encontra-se aprisionada no interior de uma estrutura tridimensional formada pela outra espécie química.⁶³

A estrutura formada pela combinação das duas espécies químicas tem os átomos da rede hospedeira formando ligações químicas entre si e a interação da rede hospedeira com átomo hóspede ocorre através de ligações fracas. Quando não há um hóspede dentro da rede hospedeira o clatrato costuma ser instável.⁶³

Os clatratos pertencem a uma família de compostos com grande potencial. Como estes são formados por duas ou mais espécies químicas, o ajuste na combinação dos átomos possibilita a construção de compostos com propriedades específicas. Entre estas propriedades pode-se destacar a alta eficiência termoelétrica, grande acoplamento elétron-fônon^{64,65} e grande estabilidade em altas pressões.⁶³

Os clatratos são formados por gaiolas de poliedros que compartilham suas faces. Eles são classificados em dois tipos: os clatratos do tipo I tem estrutura X-46, com 46 átomos por célula unitária, já os clatratos do tipo II tem uma estrutura X-136 com 34 átomos por célula unitária cúbica de face centrada.⁶³ Os átomos estão ligados entre si através de ligações covalentes do tipo sp^3 . As distâncias com os vizinhos mais próximos e os ângulos entre as ligações são aproximadamente as mesmas encontradas nos sistemas de diamante.

Os clatratos de silício M_xSi_{46} e M_xSi_{136} (onde M pode ser Na, K, Rb ou Cs) foram sintetizados pela primeira vez em 1965 e estudados por Hagenmuller.⁶⁶ A estrutura cristalina destes clatratos é constituída por poliedros de Si que formam gaiolas em torno de átomos do metal durante a síntese.^{67,68} Clatratos de silício, germânio e estanho são conhecidos por apresentarem interessantes propriedades eletrônicas, incluindo a supercondutividade.⁶⁹⁻⁷²

O clatrato de carbono C_{46} através de analogias com outros elementos do mesmo grupo químico⁷³ há a possibilidade dos clatratos de carbono apresentarem uma série de propriedades de grande interesse, incluindo pequena compressibilidade (o módulo de compressibilidade é estimado entre 12 e 15% menor que o diamante⁷⁴). Os clatratos de carbono podem ser estáveis em altas pressões.⁷³

Devido à especulação sobre a existência dos clatratos de carbono e às semelhanças químicas entre Si e C é possível encontrar diversos estudos na literatura (como por exemplo^{63,75-77}) que abordam as estruturas e seus parâmetros, o módulo de elasticidade, estabilidade e diagrama de fases,^{76,78,79} estruturas de bandas eletrônicas,^{78,80} características plásticas,⁷⁴ supercondutividade^{65,80,81} e propriedades vibracionais.^{63,74} Deve-se ressaltar que os clatratos de carbono ainda não foram produzidos experimentalmente.

Uma possibilidade para a eventual síntese de clatratos de carbono é a inserção de um átomo de lítio na gaiola de carbono, de modo que o clatrato Li_8C_{46} (Figura 2.5) adquira um caráter metálico.^{17,77,79,82-84} Além disso, de acordo com os valores obtidos para a interação elétron-fônon, os clatratos de carbono são candidatos à supercondutividade em altas temperaturas.^{77,83,85} A Figura 2.4 apresenta uma porção da cela unitária do clatrato de carbono C_{46} .

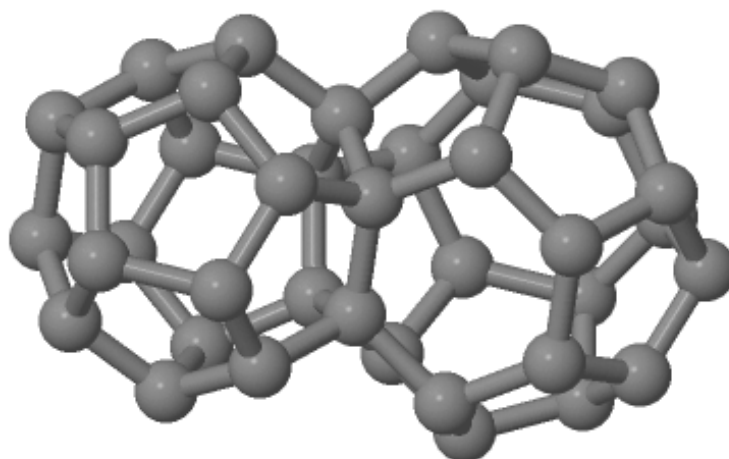


Figura 2.4: Detalhe da estrutura do clatrato C_{46}

Utilizando como referência o processo de síntese de clatratos de Ge e Si,⁸⁶ um íon de lítio deve ser introduzido no centro das gaiolas de carbono como um hóspede formando o Li_8C_{46} . O lítio doa seu elétron mais externo à estrutura hospedeira ficando totalmente ionizado gerando um composto com comportamento metálico.^{17,79} O lítio fica confinado nas gaiolas de carbono devido a uma barreira energética muito elevada para que ocorra a difusão entre os anéis hexagonais. Essa barreira de difusão pode assegurar a estabilidade térmica da dopagem com lítio.

Comparando as estruturas dos clatratos de carbono C_{46} e Li_8C_{46} a principal diferença entre eles se deve ao fato que com a inserção do átomo de lítio no clatrato C_{46} , que é um semicondutor, o Li_8C_{46} obtém um caráter metálico. O Capítulo 4 apresenta um comparativo das propriedades físicas dos dois clatratos. A Figura 2.5 apresenta uma porção da cela unitária do clatrato de carbono dopado com lítio, onde o átomo de lítio está no centro das gaiolas de carbono.

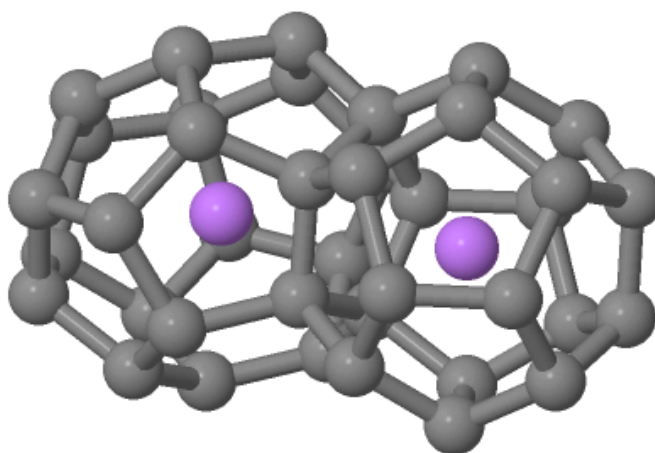


Figura 2.5: Detalhe da estrutura do clatrato Li_8C_{46} . Carbono e lítio são representados em cinza e roxo respectivamente.

Sacarose

A sacarose 2-[3,4-dihidroxi-2,5-bis(hidroxi metil) tetrahidrofurano-2-il] oxi-6-(hidroxi metil) oxano-3,4,5-triol, $C_{12}H_{22}O_{11}$) é a forma mais comum de açúcar disponível como um enan-

tiômero^a puro⁸⁸ e é o principal produto da fotossíntese. A molécula de sacarose, não-planar (Figura 2.6), apresenta anéis de cinco e seis átomos e oito grupos hidroxila.

A cela unitária da sacarose é monoclínica, grupo espacial P_{21} , com duas moléculas por célula unitária. De acordo com Brown *et al.*,⁸⁹ os parâmetros de rede são: $a = 10.8633 \text{ \AA}$, $b = 8.7050 \text{ \AA}$, $c = 7.7585 \text{ \AA}$, e $\beta = 102.945^\circ$ a 300 K ⁹⁰.⁸⁸ Neste trabalho será descrito o comportamento dos modos vibracionais da sacarose sob alta pressão com o objetivo de investigar a estabilidade deste material.

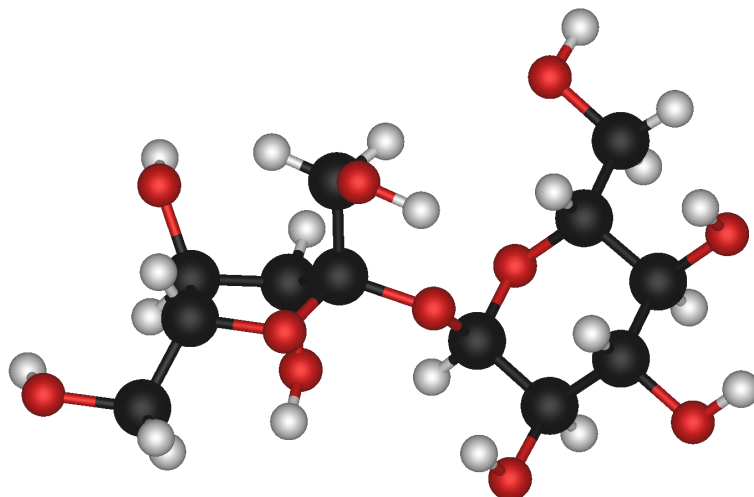


Figura 2.6: Representação da molécula de sacarose. Carbono, oxigênio e hidrogênio são representados em cinza, vermelho e branco, respectivamente.

^aOs enantiômeros são moléculas onde uma é a imagem espelhada da outra e não se sobrepõem nem por rotação, nem por translação.⁸⁷

Capítulo 3

Metodologia

O estudo realizado neste trabalho para a previsão dos espectros vibracionais de materiais hipotéticos, os clatratos de carbono, e para auxiliar na interpretação dos espectros no infravermelho da sacarose sob altas pressões, foi feito através de cálculo de primeiros princípios (*ab initio*). Estes cálculos permitem a obtenção da energia interna de átomos, moléculas, *clusters* e sistemas periódicos sem a necessidade de utilizar métodos experimentais, bastando apenas que se tenham recursos computacionais adequados (*hardware* e *software*).^{4,91}

Dentro desse contexto, foram montados na Universidade de Caxias do Sul 3 *clusters* de computadores que são utilizados principalmente para a simulação de propriedades físicas de materiais. A disponibilidade desses *clusters* de computadores constitui um fator decisivo para a condução das pesquisas em materiais.

Com o uso desses *clusters*, simulações que demandariam muitos meses de processamento passaram a ser realizadas em algumas semanas. Apesar de ser uma redução considerável no tempo de processamento, esse ainda é um fator extremamente limitante no desenvolvimento da simulação de materiais na Universidade de Caxias do Sul.

Como solução para esse problema optou-se pelo desenvolvimento de uma grade computacional institucional (GridUCS - Um Grade Institucional para Simulação de Materiais). Nesse capítulo é detalhada a infraestrutura desenvolvida como também os procedimentos de cálculo que foram utilizados nesse trabalho.

3.1 Sistemas de Computação Distribuída

Em diversas instituições de grande porte, como por exemplo a Universidade de Caxias do Sul (UCS), existem centenas ou milhares de computadores que são subutilizados. Esses computadores não apresentam toda sua capacidade de processamento aproveitada, ficando em grande parte do tempo em estado ocioso ou até mesmo desligados. A Universidade de Caxias do Sul dispõe atualmente de aproximadamente 400 computadores que estão distribuídos em todo o campus. Esses computadores são utilizados principalmente para atividades de ensino e permanecem ociosos por diversas horas, principalmente no período da noite. Desta forma, essa capacidade ociosa pode ser utilizada no processamento das simulações.

A partir do desenvolvimento dessa grade conseguiu-se ampliar a capacidade computacional disponível acelerando significativamente a obtenção de resultados sem necessidade de um alto investimento em computadores dedicados.

3.1.1 Descrição Física da Infraestrutura de Grade

A infraestrutura de grade desenvolvida conta, atualmente, com 300 computadores não dedicados. É importante destacar que esses computadores possuem como finalidade principal atividades ensino em cursos de Graduação e Pós-Graduação da UCS. Desta forma, a utilização desses computadores em uma grade computacional não pode afetar a utilização dos mesmos por alunos da instituição. Compõem atualmente a grade computacional desenvolvida os computadores descritos abaixo:

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

Esses computadores estão dotados de 3 Sistemas Operacionais: Windows XP e Linux Suse 10 (*Kernel* versão 2.6.13.15) que são utilizados por alunos em atividades de ensino (aulas, cursos, etc) e Linux Ubuntu 6.12 Server com *kernel* 2.6.17-10, é nessa distribuição que estão instaladas as ferramentas necessárias para disponibilizar os recursos do equipamento para a grade computacional. Os computadores Itautec descritos anteriormente possuem apenas os sistemas Windows XP e Linux Ubuntu 6.12 Server devido a restrições de tamanho do disco rígido.

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

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

Intel Pentium IV 2.8Ghz Dual Processor, 1024Kb memória *cache*, 1,5Gb de memória RAM, 40Gb de disco rígido. Todos os computadores possuem de Sistema operacional *Scientific Linux IV* com *Kernel 2.6.9-42.0.10* e a interconexão dos mesmos é feita através de uma rede local do tipo *Fast-ethernet*.

É importante destacar que a incorporação de computadores dos laboratórios de ensino ou, até mesmo de novos *clusters* é simples. Para tanto basta a instalação distribuição Linux com os recursos de grade. O procedimento de instalação é descrito na seção 3.1.3.

3.1.2 Cluster de alta disponibilidade

Para validar os cálculos realizados na infraestrutura de computação distribuída também foi utilizado o *cluster* Newton do Centro Nacional de Supercomputação da UFRGS (CESUP). Esse *cluster* é composto por 30 estações Sun Fire X2200 com 2 processadores Quad-Core AMD Opteron, com performance teórica de 2.11 TFlops, 6 estações Sun Fire X4600 com 8 processadores Quad-Core AMD Opteron 2.3 GHz cada com performance teórica de 1.77 TFlops⁹² como pode ser visto na Figura 3.1.



Figura 3.1: *Cluster* do CESUP - UFRGS

Uma das vantagens de se utilizar o *cluster* Newton é a alta disponibilidade da infraestrutura em comparação a estrutura de *grid* por ser um equipamento dedicado apenas para a realização de simulações computacionais. O custo desse equipamento é infinitamente superior ao custo da infraestrutura de *grid*, já que o *grid* utilizou apenas o tempo ocioso de computadores já existente no parque de máquinas da UCS.

3.1.3 Construção da Infraestrutura de Grade

Um dos grandes desafios encontrados no desenvolvimento do GridUCS foi a construção de uma infraestrutura que permitisse a utilização e a união da maior quantidade de recursos computacionais possíveis. Diversas instituições de ensino e pesquisa já desenvolveram suas grades computacionais, como por exemplo^{93,94,34} porém essas, frequentemente, são compostas por computadores dedicados. A principal, diferença entre a infraestrutura

de grade desenvolvida em relação aos demais trabalhos citados está no fato que 85% dos computadores disponíveis a essa grade são computadores não dedicados.

Como já mencionado esses computadores fazem parte dos laboratórios de informática da UCS e a prioridade é a utilização dos mesmos em atividades relacionadas a ensino. Desta forma, a utilização desses em uma Grade não pode dificultar ou prejudicar a utilização dos mesmos por alunos e professores da instituição. A fim de evitar transtornos aos alunos e professores, e para manter uma certa independência em relação aos outros sistemas operacionais usados por alunos e que sofrem constantes alterações e eventuais manutenções pelos funcionários que efetuam suporte dos laboratórios de informática, optou-se pela instalação de sistema operacional independente para a grade computacional. Esse sistema operacional possui todas as ferramentas necessárias para a utilização do computador na infraestrutura de grade.

Para facilitar a instalação e futuras reinstalações dos sistemas operacionais optou-se pela criação de um sistema de instalação e gerenciamento de imagens por rede.⁹⁵ A partir desse sistema é possível a instalação ou reinstalação de todos os sistemas operacionais disponíveis a partir de um servidor. No momento da inicialização da máquina tem-se a opção de verificar da existência de modelos mais atualizados em um servidor de imagens, e caso exista, esse modelo é transferido do servidor para o computador cliente e após é realizada a instalação.

Todo o procedimento de instalação é realizado de forma automática tornando a manutenção dos computadores dos laboratórios, e conseqüentemente da grade, rápida e prática, porém essas mudanças estruturais acarretaram em alguns problemas. O principal problema enfrentado foi a resistência de adoção do sistema por parte da equipe responsável pela manutenção dos laboratórios pois, de certa forma, o novo sistema acabou interferindo na estrutura e na forma em que os laboratórios eram gerenciados. A fim de diminuir essa resistência realizou-se reuniões e treinamentos apresentando a nova estrutura e justificativas para a sua utilização. Além disso, tornou-se necessária a adaptação dos procedimentos atuais de gerenciamento a nova estrutura criada.

Após a instalação dos modelos o computador está disponível para a sua utilização na grade computacional ou por alunos ou professores. Esses computadores podem assumir 3 estados que são:

- Ligado e executando um sistema operacional para uso dos alunos (Windows XP ou Linux Suse 10): Nesse caso o equipamento não está disponível para a infraestrutura da grade pois como já comentado anteriormente foi definido que a prioridade é a disponibilidade desses computadores as atividades de ensino da instituição.
- Ligado e executando a distribuição Linux com os recursos de grade: Nesse caso o equipamento está disponível para a grade computacional, podendo receber tarefas a serem executadas. Um problema enfrentado com a grade computacional é o alto consumo de energia por computadores disponíveis a grade e que permanecem ocioso devido a inexistência de tarefas a serem executadas. Para reduzir esse consumo implementou-se um mecanismo que desliga automaticamente os computadores da grade que permanecerem ociosos por mais de 15 minutos.
- Desligado: Nesse caso o computador é considerado disponível para a grade computacional. Para a utilização dos computadores desligados desenvolveu-se uma ferramenta baseada no recurso WOL (*Wake on Lan*) que permite que um computador desligado seja ligado remotamente através do envio, por rede, de um pacote especial.⁹⁶ Esse

processo é executado sempre que existirem tarefas a serem executadas na grade e esse não possui recursos suficientes.

Por padrão, após a sua inicialização, o usuário pode optar pelo sistema operacional desejado (Windows XP ou Linux Suse10). Após 60 segundos, se nenhum sistema operacional foi escolhido, o computador automaticamente é inicializado executando distribuição Linux com recursos de grade e, conseqüentemente, esse está disponível para receber tarefas para execução. Todos os computadores, que estão executando a distribuição Linux da grade mostram uma mensagem de como proceder para reinicializar o computador. Desta forma, quando um usuário necessita utilizar o computador, mas esse está sendo utilizado na grade, este apenas necessita ler as informações na tela e reinicializar o computador com o sistema operacional desejado.

Definida a infraestrutura básica foi necessária a escolha por uma ferramenta para permitisse a submissão e monitoração de tarefas na grade. Após um estudo e testes de várias ferramentas optou-se pela utilização da plataforma OurGrid, que é uma plataforma Grid desenvolvida pela Universidade de Campina Grande com objetivo de fornecer um ambiente de execução para aplicações do tipo *bag-of-task*, ou seja, aplicações paralelas cujas as tarefas são independentes entre si e que podem ser executadas em qualquer ordem e em qualquer recurso que esteja disponível^{29, 34}

Optou-se pela utilização da plataforma Ourgrid devido principalmente a sua simplicidade em relação a outras ferramentas testadas, como por exemplo, Condor³³ e Globus.³¹ Um dos principais objetivos nesta fase de criação do GridUCS, era validar a infraestrutura para a disponibilização de equipamentos para a grade computacional. Devido a este objetivo a utilização da ferramenta OurGrid proporcionou muita simplicidade da instalação e gestão dos equipamentos da grade. É importante destacar que a infraestrutura desenvolvida para o GridUCS, permite que novas ferramentas sejam anexadas e compartilhadas no *pool* de máquinas que fazem parte do mesmo. Uma das ferramentas que está sendo testada é o GridMPI,⁹⁷ uma ferramenta para execução em grade de aplicações paralelas que necessitam de suporte a troca de mensagens.

Na Figura 3.2 tem-se uma visão da plataforma GridUCS. Essa foi organizada em 4 *sites*: os 3 primeiros sites (polentao, hal e tortei) englobam os computadores pertencentes aos *clusters* descritos anteriormente e o 4 site (griducs) que engloba os computadores disponíveis nos laboratórios de ensino. Cada um desses sites apresenta um componente *Peer*, que é responsável por coordenar e fornecer acesso a máquinas de uma mesma sub-rede. Foi necessário a utilização de 1 *Peer* em cada *cluster* uma vez que os computadores que compõem esses *clusters* estão em sub-redes diferentes. Cada *site* possui ainda um componente *MyGrid* que provê suporte para a submissão e monitoramento das tarefas. Para possibilitar a comunicação entre os *Peers* dos 4 *sites* utilizou-se o componente *corepeer*. É a partir desse componente que tarefas submetidas em um determinado *site* são executadas em computadores ociosos de outro *site*.³⁴

Observa-se ainda na Figura 3.2 que cada computador da grade possui um componente *User Agent* que é responsável pela disponibilização do computador a grade. É através desse componente que os *peers* se comunicam com os computadores da grade para enviarem tarefas e para receberem os resultados das submissões já realizadas.³⁴

Por fim, utilizou-se ainda um componente *Status Web* que permite para visualização e monitoração em uma interface *web* dos recursos disponíveis no grid.³⁴

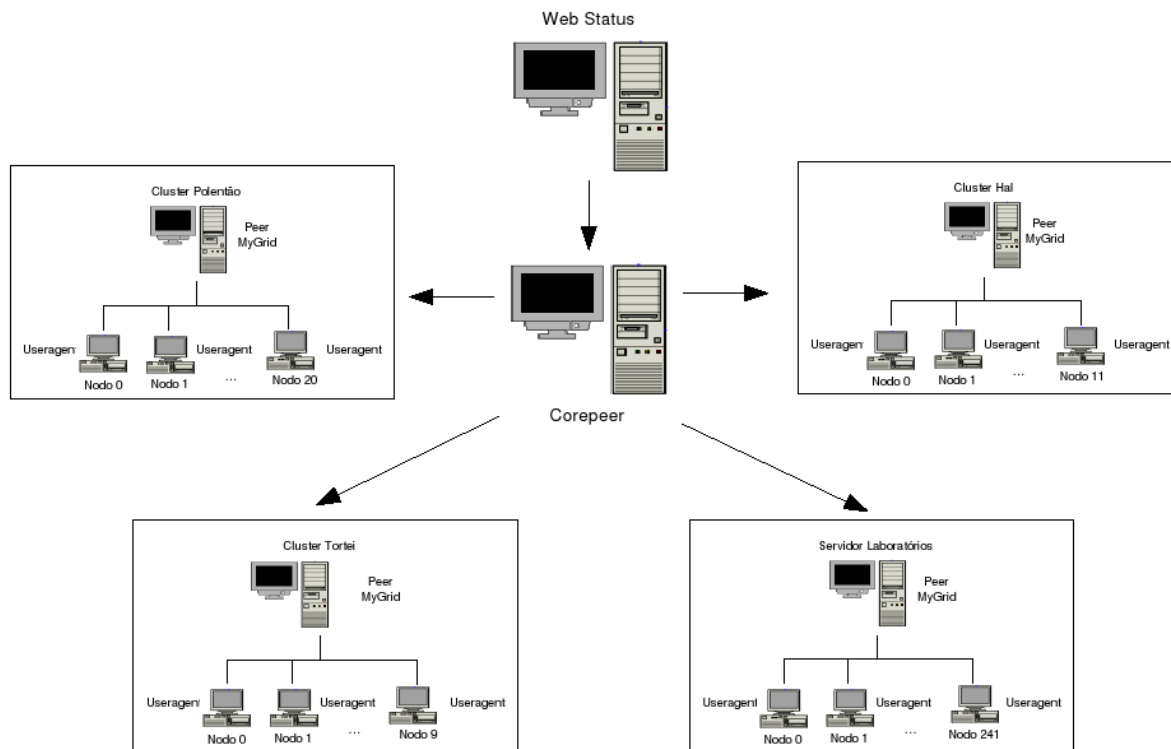


Figura 3.2: Infraestrutura da plataforma GridUCS

3.1.4 Portal GridUCS

Esta seção tem como objetivo descrever a arquitetura do portal GridUCS e de forma geral mostrar as funcionalidades que o portal proporciona para os usuários e administradores que utilizam esse portal.

O Portal GridUCS foi projetado a partir de um gerenciador de conteúdo para ser uma interface de fácil acesso a submissão de tarefas na infraestrutura de Grid. Foi utilizado o Joomla⁹⁸ que é um gerenciador de conteúdo de código aberto com uma grande quantidade de componentes que podem ser customizados além de ter uma grande quantidade de desenvolvedores espalhados pelo mundo.

O Joomla é composto por uma estrutura de diretórios e arquivos. Os diretórios do Joomla de maior relevância são:

- **administrator:** este diretório comporta todas as funcionalidades da parte administrativa do Joomla. Todos os componentes, módulos, plugins, templates e imagens da parte administrativa, estão neste diretório.
- **components:** todos os componentes instalados no Joomla. Quando instalado um componente no Joomla, o mesmo gera uma pasta dentro deste diretório. Obrigatoriamente os nomes das pastas são compostas pelo prefixo "com" e o nome do componente. Por exemplo, com-upload é a pasta do componente upload, que é utilizado para efetuar a submissão de arquivos para o Grid.
- **images:** as imagens que são apresentadas no portal, estão neste diretório.
- **includes:** neste diretório estão classes e arquivos com diversas funcionalidades. Arquivos para emissão de e-mail, geração de PDF, cache entre outros. Ainda neste diretório

estão os arquivos que compoem a API do Joomla, por exemplo o arquivo joomla.php.

- language: arquivos para traduzir todo o Joomla para uma linguagem. Atualmente o Joomla comporta inúmeras linguagens, na versão utilizada a tradução em português esta disponível, entretanto, vale salientar que por padrão o Joomla é todo em inglês.
- mambots: diretório onde estão os plugins do Joomla. Plugins são trechos de códigos em PHP com tarefas específicas que geralmente interceptam o conteúdo antes que ele seja apresentado ou manipulado.
- modules: local dos módulos do Joomla. Os modules são os blocos onde aparecerão os componentes, o bloco de enquetes, o bloco do menu, etc. Cada módulo tem um arquivo PHP e outro XML com seu respectivo nome precedido por mod.
- templates: local dos templates do portal visualizados pelo usuário. Cada template instalado gera uma pasta com seu nome neste diretório. Templates são modelos de apresentação das páginas web. Controlam a disposição dos módulos e fornecem informações sobre a aparência e disposição do texto.

Na raiz do projeto, o Joomla cria alguns arquivos, dentre os quais podem ser citados, configuration.php arquivo onde são declaradas todas as constantes utilizadas pelo Joomla, globals.php arquivo onde são declaradas todas as variáveis globais e o index.php arquivo que é ponto inicial para qualquer tarefa solicitada pelo usuário, este arquivo faz as chamadas para os demais arquivos, efetua a consistência das constantes, valida usuário entre outras tarefas.

Na parte administrativa estão todas as tarefas que o administrador do portal deve efetuar, tais como, a criação dos usuários e seus acessos, a divulgação de notícias e o gerenciamento de componentes e módulos a serem adicionados para ampliarem as funcionalidades do portal. A parte administrativa pode ser dividida em algumas zonas principais, as quais podem ser visualizadas na Figura 3.3:

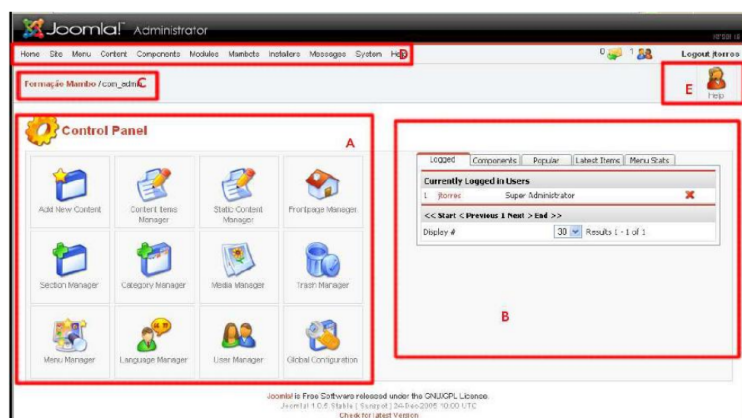


Figura 3.3: Estrutura administrativa do joomla

- Zona A: é a principal da administração do Joomla, onde estão todas as funcionalidades de manutenção e operação do portal, como criação de usuários e configurações gerais;
- Zona B: nesta parte está o painel com diversas funções, tais como:
 - Logged: quais usuários estão logados no portal;

- Components: acesso direto aos componentes instalados no porta;
 - Popular: lista ordenada dos conteúdos mais acessados do portal;
 - Latest Items: últimos conteúdos publicados no portal;
 - Menu Stat: estatísticas de acessos ao portal;
- Zona C: fornece o caminho do local onde o administrador se encontra, e disponibiliza links para voltar a qualquer página anteriormente acessada;
 - Zona D: Sistema de menus que possibilita acessar qualquer função disponível na parte administrativa.
 - Zona E: esta é a zona de ferramentas que é disponibilizada conforme a página que o administrador se encontra. Cada página acessada disponibiliza um menu de ferramentas específicas.

O Joomla tem como banco de dados padrão o MySQL, onde todas as informações do portal são armazenadas. Neste banco de dados é possível criar tabelas que possam ser usadas para funcionalidades que o Joomla não esta preparado para contemplar de forma original, como a criação de componentes específicos. A Figura 3.4 apresenta a arquitetura do Portal GridUCS.

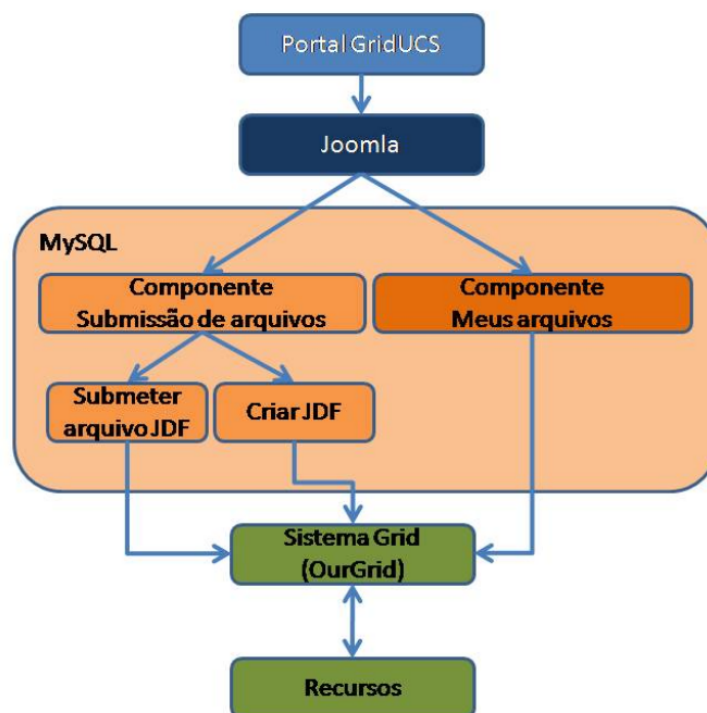


Figura 3.4: Arquitetura Portal GridUCS

As funcionalidades desenvolvidas no portal que permitem a integração com a plataforma de grid são: submissão de arquivos, monitoramento de jobs e consulta aos jobs já executados e seus retornos.

Para a submissão de arquivos foi desenvolvido um componente que recebe via interface WEB o job que deve ser executado no grid e submete para execução. A Figura 3.5 apresenta a tela principal do componente de submissão.

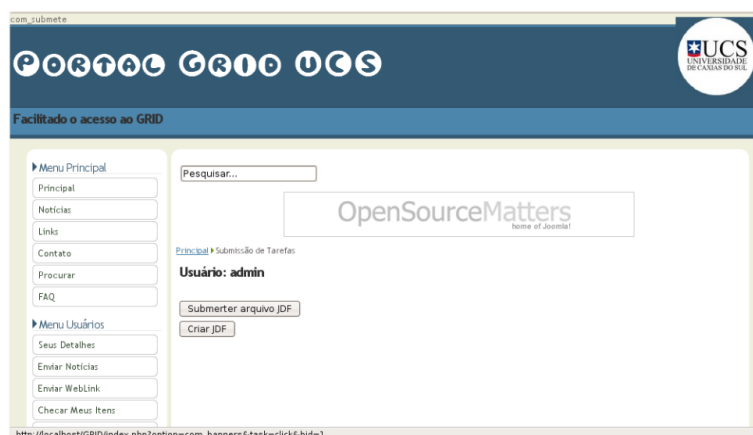


Figura 3.5: Tela principal do componente de submissão de arquivos

Na tela principal do componente é possível escolher uma das duas formas de submeter o job: submeter um arquivo descritor de um job existente com suas tarefas já definidas ou criar um arquivo descritor do job.

Os arquivos descritores de job variam conforme o sistema Grid utilizado. O GridUCS utiliza o sistema OurGrid, o arquivo que descreve um job com as suas respectivas tarefas é o Job Description File (JDF). Assim, os componentes desenvolvidos para o portal contemplam os arquivos de descrição de um job conforme a estrutura de um arquivo JDF utilizado pelo sistema OurGrid.

A opção de submeter um arquivo JDF já criado, facilita o processo de submissão de tarefas ao Grid, pois uma vez criado o arquivo se houver a necessidade de executá-lo novamente, não é necessário descrever suas tarefas novamente. Quando escolhida a opção de submeter um arquivo JDF existente, conforme Figura 3.6, o componente necessita algumas informações tais como:

1. Nome do Job: este campo deve ser informado com o nome que o Job será reconhecido dentro do portal. É necessário que o nome seja o mesmo que está declarado dentro do arquivo JDF.
2. Arquivo JDF: campo no qual é possível procurar e selecionar o arquivo JDF existente.
3. Adicionar um arquivo de entrada: campo onde será informado todos os arquivos que serão utilizados pelo Job. Para que seja possível informar mais de um arquivo de entrada, é necessário clicar novamente no link Adicionar um arquivo de entrada.

A outra opção que o portal oferece é a opção de Criar um JDF, nesta opção o componente abre uma tela a qual pode ser vista na Figura 3.7, onde um formulário deve ser preenchido com algumas informações. Os campos deste formulário para a criação de um job são:

1. Nome do job: nome a ser criado no sistema Grid, este nome é o nome do diretório que será criado dentro do diretório exclusivo do usuário que está efetuando a tarefa de submissão.
2. Requisitos: diretivas que deverão ser obedecidos para que as tarefas sejam executadas. Um exemplo de entrada para este campo é: (os == linux), desta forma as tarefas do job serão executadas somente em máquinas que o sistema operacional é Linux.



Figura 3.6: Tela de submissão de arquivos JDFs

3. Adicionar tarefas: é um link que abre campos necessários para cada tarefa que será executada. Os campos a serem informados referente a tarefa são:
- Arquivos que serão utilizados para a execução das tarefas. Se a tarefa utilizar mais de um arquivo de entrada, ou até mesmo um arquivo de entrada e outro de execução, estes devem ser compactados e informados neste campo;
 - Comando de execução: é comando que a tarefa irá executar. Este comando pode ser um simples comando do sistema operacional, ou alguma instrução mais complexa;
 - Arquivo de retorno: é o nome do arquivo que terá o resultado da execução de cada tarefa. Este campo tem como objetivo ser o último comando a ser executado pela tarefa;

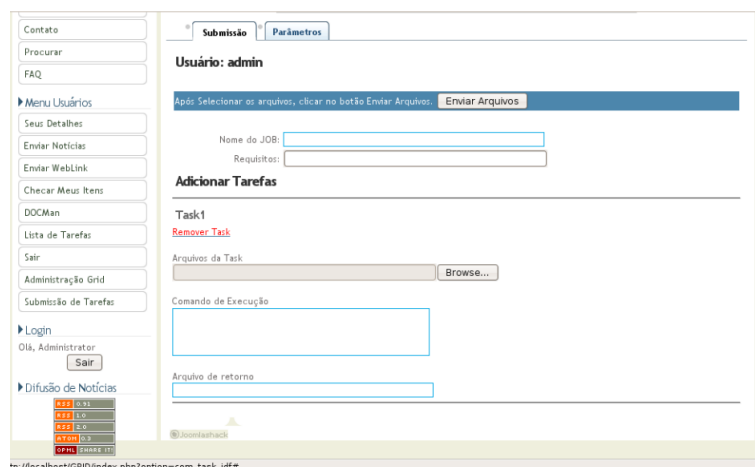


Figura 3.7: Tela de criação de arquivos JDFs

Após todos os dados terem sido informados, tanto na criação de um job quanto na submissão de um arquivo JDF, é efetuado o processo de geração do job, criação dos diretórios e submissão de todos os arquivos necessários para o funcionamento das tarefas. Após o término do processo, o componente mostra em tela as informações dos arquivos gerados para análise por parte do usuário.

Foi desenvolvido também o componente Meus arquivos, que é um componente de consulta dos jobs submetidos e de suas respectivas tarefas. Este componente efetua uma

visualização de uma listagem de todos os jobs submetidos pelo usuário no sistema Grid. Para cada job listado ainda é possível excluir o job da listagem e verificar todos os arquivos que fazem referência ao job. A Figura 3.8 apresenta o componente Meus Arquivos, onde é possível verificar o status de cada job e suas tarefas.

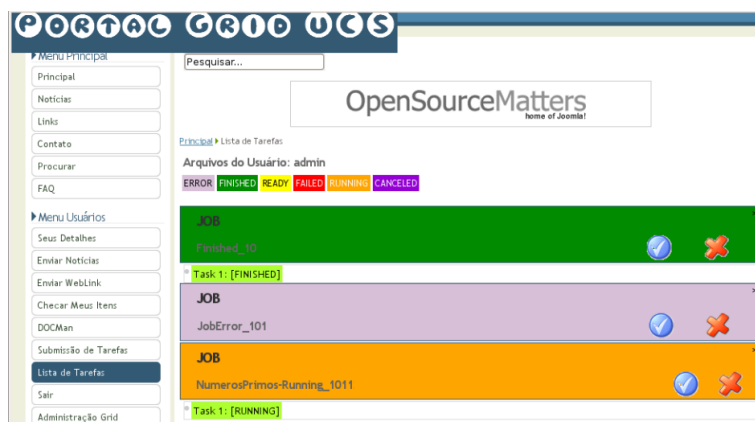


Figura 3.8: Componente Meus Arquivos no Portal GridUCS

Os possíveis status são:

1. ERROR: quando o job não conseguiu ser executado, ou por causa da indisponibilidade do sistema Grid ou até mesmo por algum erro no arquivo de definição do job.
2. FINISHED: quando o job e suas tarefas foram finalizados;
3. READY: status quando job está pronto para ser executado, porém não foi iniciado;
4. FAILED: quando algum erro aconteceu na execução do job;
5. RUNNING: o job ainda está sendo executado.
6. CANCELED: o job foi abortado ou cancelado.

3.1.5 Construção da Nuvem Computacional

A utilização do modelo de Grid implementada neste trabalho apesar de ter uma grande escalabilidade, há limitações que podem muitas vezes limitar significativamente a performance do ambiente. Pode-se citar como principal limitação o fato que para a execução de tarefas em paralelo através de troca de mensagens, todas as máquinas que estiverem executando essa tarefa devem estarem funcionando corretamente entre as janelas de processamento, pois se uma dessas máquinas não retorna sua execução depois de alguma interrupção todo o processamento das demais é perdido.

Para contornar essa limitação, a utilização de um ambiente de nuvem computacional, com máquinas virtuais sendo responsáveis pelo processamento de tarefas, reduz essa limitação do GridUCS.

Para validar a proposta de utilização de uma nuvem privada como infraestrutura computacional escalável foi construída uma nuvem com seis computadores como infraestrutura física de hardware. Foi utilizado o sistema de gerenciamento de nuvem Eucalyptus descrito na Seção 3.1.5. A nuvem é composta por um servidor e cinco nodos físicos. Cada um desses nodos tem a seguinte especificação:

- CPU-VT: Core 2 Duo 64 Bits
- Memória: 2 GB
- HD: 7200 RPM / 250 GB
- Rede: 100 MBps
- Sistema Operacional: Ubuntu 12.04

Foram criadas cinco máquinas virtuais que formaram um cluster virtual em cima da nuvem computacional. As máquinas virtuais criadas tem a seguinte configuração:

- CPU-VT: Core 2 Duo 64 Bits
- Memória: 1280 MB
- HD: 80 GB
- Rede: 100 MBps
- Sistema Operacional: Ubuntu 12.04

Com essas cinco máquinas virtuais criadas foram realizados testes de desempenho utilizando o software Quantum Espresso¹ onde foi realizado o cálculo SCF para o clatrato Li_8C_{46} . O Capítulo 4 apresenta as análises de desempenho realizadas com a nuvem.

3.2 Cálculos de Primeiros Princípios

Para a realização dos cálculos de primeiros princípios foi utilizado a suíte Quantum Espresso.¹ Essa suíte é um pacote de rotinas computacionais para realizar cálculos de estrutura eletrônica.

O software é baseado no método da teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando um conjunto base de ondas planas e pseudopotenciais.⁹⁹ Particularmente, neste trabalho, foram utilizados pseudopotenciais de norma conservada e ultrasuaves (*ultrasoft*).^{100,101} O Quantum Espresso possibilita a utilização de diversos funcionais de troca e correlação LDA⁵⁴ e GGA.¹⁰² Há também a possibilidade de utilizar funcionais híbridos.^{103–106} O Quantum Espresso possibilita realizar os seguintes cálculos:

- cálculo da energia do estado fundamental;⁵³
- otimização da estrutura (coordenadas atômicas, cela unitária) usando forças de Hellmann-Feynman;^{107,108}
- teoria de perturbação (DFPT),^{109–111} para calcular derivadas segunda e terceira da energia total, permitindo assim o cálculo do espectro de absorção do infravermelho e Raman

A otimização da estrutura e o cálculo do espectro de infravermelho foram realizados usando o funcional de troca e correlação Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP)^{112,113} e pseudopotenciais de norma conservada (Martin-Troullier para carbono e oxigênio, e Von Barth-Car para o hidrogênio).¹¹⁴ Os cálculos foram feitos no limite atômico ($T = 0K$).

3.2.1 Procedimento de Cálculo

Para a realização dos cálculos de primeiros princípios foi definido um procedimento sistematizado, que encontra-se representado na Figura 3.9 através de um diagrama de atividades da notação UML.¹¹⁵

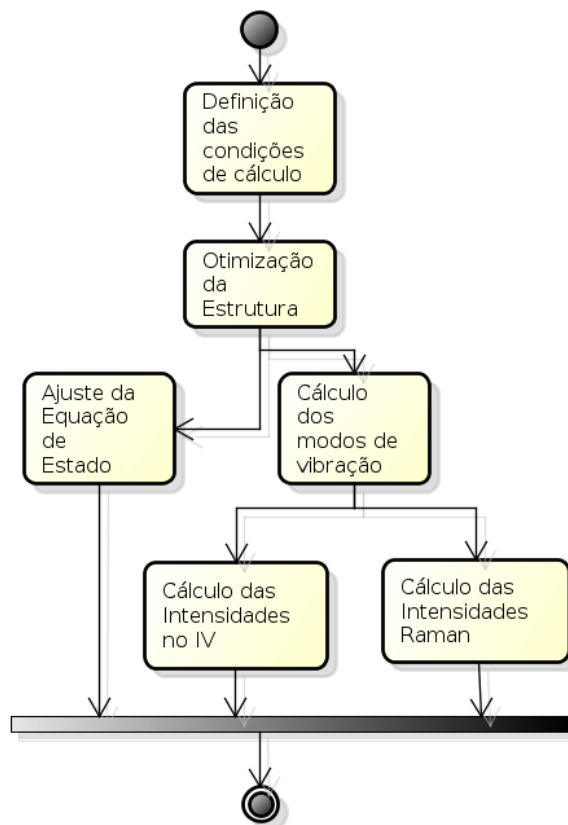


Figura 3.9: Procedimento de cálculo das propriedades físicas

O primeiro passo foi a definição das condições de cálculo que influenciam na obtenção da estrutura de mínima energia. A Seção 3.2.3 explica quais são os parâmetros que devem ser considerados.

Definidas as condições de cálculo o próximo passo foi realizar a otimização da estrutura (parâmetros de rede e posições atômicas). Com a estrutura otimizada é possível realizar os ajustes da equação de estado de Murnaghan (Equação 2.15) para realizar o cálculo do módulo volumétrico. Para o cálculo da equação de estado a estrutura é otimizada para diferentes parâmetros de rede. Paralelo ao procedimento de ajuste da equação de estados é realizado o cálculo dos modos de vibração e das intensidades infravermelho e Raman.

3.2.2 Correção de van der Waals

O termo forças de van der Waals refere-se a forças intermoleculares resultantes da polarização dos átomos. Estas interações, relativamente fracas, também são chamadas de ligações tipo dipolo-induzido e dipolo-instantâneo ou ainda forças de dispersão de London.²⁶

As aproximações utilizadas no cálculo DFT não consideram as correlações de longo alcance de elétrons que são responsáveis pelas forças de van der Waals. Para contornar esta situação, Grimme propôs um método semi-empírico para a correção da energia de dispersão.²⁶ Neste método, a energia do sistema é descrita através da Equação 3.1,

$$E_M = E_{MF} + E_{disp} \quad (3.1)$$

onde E_{MF} é a energia de campo médio usual tanto para os métodos DFT como HF. O segundo termo da Equação 3.1 é a energia de dispersão,

$$E_{disp} = -S_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (3.2)$$

Nesta equação, S_6 é um fator de escala, N_{at} é o número de átomos do sistema, C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para o par de átomos ij e R_{ij} é a distância interatômica entre os átomos ij .

A função de *damping* é definida pela Equação 3.3,

$$f_{dmp}(R) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha(R/R_0-1)}} \quad (3.3)$$

Na função de *damping*, R_0 é definido como a soma dos raios atômicos de van der Waals. A definição desta função ocorre pelo fato que para um valor de R muito pequeno a função decai rapidamente a zero, de tal forma que pares de átomos que ficam mais próximos que a soma dos raios de van der Waals não são afetados pela correção.

O trabalho de Grimme⁵² apresenta os parâmetros da Equação 3.1 com todos os raios de van der Waals utilizados nesta correção. A Equação 3.4 foi utilizada no cálculo de média simples entre os coeficientes C_6 , sendo que esses coeficientes foram obtidos na literatura.^{26,116}

$$C_6^{ij} = 2 \frac{C_6^i C_6^j}{C_6^i + C_6^j} \quad (3.4)$$

3.2.3 Definição das Condições de Cálculo

Para uma correta utilização do software Quantum Expresso é necessário a definição de alguns parâmetros para o cálculo da energia total do sistema.¹¹⁷ Os parâmetros que foram definidos são os seguintes:

- *ecutwfc*: é o valor de corte da energia cinética (em Ry) para as funções de onda, que define o número de ondas planas usadas na expansão da função de onda;
- *ecutrho*: é o valor de corte da energia cinética para a densidade de carga. Para pseudopotenciais de norma conservada o valor adequado é de no mínimo quatro vezes o valor do parâmetro *ecutwfc*.
- *kpoints*: coordenadas e pesos dos pontos \vec{k} usados na integração da zona de *Brillouin* (rede de *Monkhorst-Pack*);
- *london*: inclui o fator de dispersão semi-empírico (DFT-D).²⁶
- *london-s6*: parâmetro de escala global para o cálculo DFT-D;
- *london-rcut*: raio de corte para as interações de dispersão;
- *conv-thr*: limite de convergência em energia para o cálculo auto-consistente.

A obtenção dos valores ideais para os sistemas utilizados nesse trabalho foi feita através de testes de convergência (variação da energia) em função do número de pontos \vec{k} como também do valor de corte da energia cinética $ecutwfc$. Valores muito baixos para as energias de corte e rede de pontos \vec{k} produzem resultados incorretos tanto para energia total quanto para as distâncias e ângulos de ligação e outras grandezas, podendo até mesmo impedir a convergência do cálculo. Os valores ideais dependem do sistema considerado e dos pseudopotenciais utilizados e, em geral, precisam ser determinados através de testes.

Para realizar o cálculo da energia para os clatratos foi necessário definir um conjunto de parâmetros que interferem diretamente no cálculo da energia. Os limites de convergência para a energia total e para as forças de minimização foram definidos em 10^{-7} (Ry) e 10^{-4} (a.u) respectivamente. O limite de convergência para o cálculo auto-consistente foi definido em 10^{-9} Ry.

Para realizar o cálculo da energia foi utilizado o método de ondas planas utilizando um pseudopotencial adequado ao funcional de troca e correlação BLYP¹¹⁸ utilizado para representar os átomos de Carbono. As condições de cálculo para os clatratos foram determinadas em testes de convergência, onde foi mantida a relação entre a energia de corte da função de onda e a energia de corte da densidade fixa em quatro vezes¹¹⁹ de acordo com o pseudopotencial utilizado neste cálculo. A Figura 3.10 apresenta a variação da energia em função da energia de corte e a Figura 3.11 a variação da energia em função da rede de pontos \vec{k} .

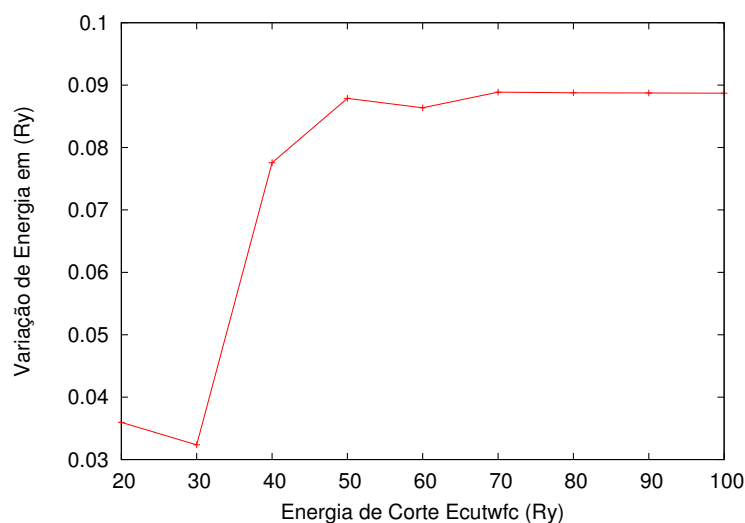


Figura 3.10: Variação da energia total em função da energia de corte

O número ideal de pontos \vec{k} para a Zona de Brillouin como também o valor de corte da energia das ondas planas ($ecutwfc$) foram definidos após testes de convergência. Nestes testes o melhor valor obtido para o número de pontos \vec{k} foi de $8 \times 8 \times 8$ e o valor de corte da energia foi definido em 70 Ry.

Para os cálculos realizados com a sacarose, o valor de corte da energia para a função de onda foi fixado em 100 Ry, com um dual de 4 correspondendo a um corte na densidade de carga de 400 Ry. O espectro infravermelho da sacarose foi calculado usando a teoria da perturbação funcional da densidade.¹⁰⁹ A amostragem da zona de Brillouin foi restringida ao ponto Γ ($k = 0$) e a otimização da estrutura foi feita de acordo com o algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS).¹²⁰

Os limites de convergência para energia e força foram estabelecidos em 10^{-7} Ry e 10^{-4} Ry/bohr, respectivamente. A interação de dispersão foi utilizada de forma aproximada

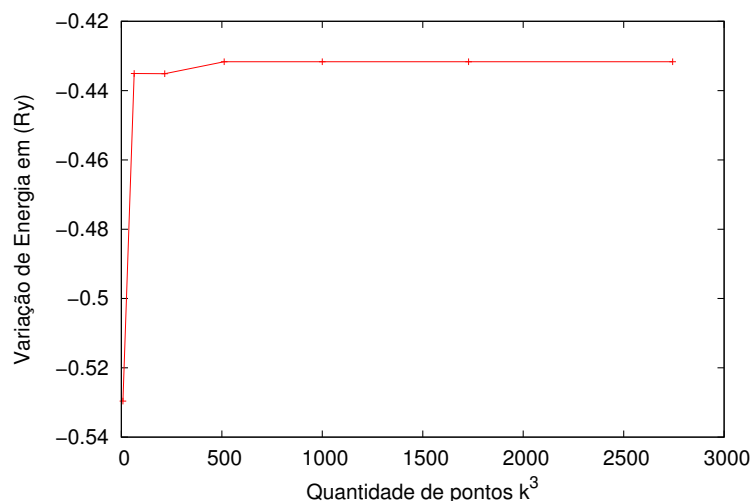


Figura 3.11: Variação da Energia em função da quantidade de pontos \vec{k}^3

considerando a correção semi-empírica proposta por Grimme,²⁶ com um fator de escala de 1.2 e um ponto de corte de 200 Bohr.

A Tabela 3.1 apresenta os valores dos principais parâmetros utilizados nas simulações dos sistemas deste trabalho.

Tabela 3.1: Condições de cálculo utilizadas neste trabalho

Parâmetro — Sistema	diamante	grafite	C_{46}	Li_8C_{46}	sacarose
funcional XC	BLYP PBE	BLYP PBE	BLYP PBE	BLYP PBE	BLYP
pseudopotencial (NC: norma conservada) (US: ultra suave)	NC ¹¹⁸	NC ¹¹⁸	NC ¹¹⁸	Li: NC C: NC ¹¹⁸	C: NC O: NC H: US
ecutwfc(Ry)	70	60	60	60	100
ecutrho(Ry)	280	240	240	240	400
rede de pontos \vec{k}	16x16x16	16x16x16	8x8x8	8x8x8	k=0
convergência energia total	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}
convergência forças (Ry/bohr)	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
convergência campo auto-consistente (Ry)	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}
parâmetro de escala global para o cálculo DFT-D - london- S_6	1.0	1.2	—	—	1.2
raio de corte para as interações de dispersão - london-rcut (Ry)	200	200	—	—	200

3.2.4 Validação do procedimento de cálculo

Neste trabalho o diamante e o grafite estão sendo usados como estruturas de referência para a definição dos procedimentos de cálculo de primeiros princípios como também para avaliar a qualidade dos resultados obtidos. A utilização do diamante como estrutura de referência deve-se ao fato de estarem disponíveis na literatura valores experimentais e simulados de excelente qualidade para várias de suas propriedades.^{119,121,122}

O grafite está sendo utilizado neste trabalho como uma estrutura de referência para a validação da qualidade dos cálculos da correção empírica de dispersão²⁶ que foi utilizada

neste trabalho. Os resultados obtidos nos cálculos efetuados com o grafite foram determinantes para a adoção dessa correção na otimização da estrutura da sacarose.

Diamante

O diamante é uma das formas alotrópicas do carbono, formada por átomos ligados em uma rede cúbica de face centrada (FCC). A Figura 3.12 apresenta uma representação da célula unitária do diamante.

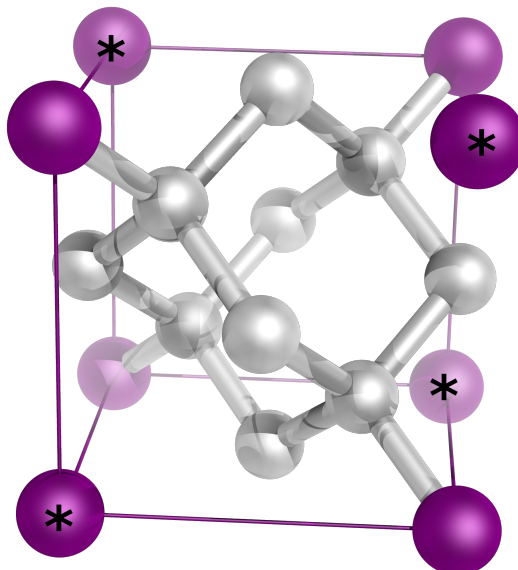


Figura 3.12: Representação da estrutura do diamante. * esses átomos estão ligados fora da representação.

O diamante é extremamente duro, não deformável e um excelente isolante elétrico, com resistividade elétrica da ordem de $10^{16} \Omega cm$ à temperatura ambiente.¹²¹ Essas características são devidas à sua estrutura cristalina e às fortes ligações interatômicas covalentes. Além disso, o diamante exibe um *gap* de 5,5 eV,^{121,122} que o torna opticamente transparente à faixa de luz visível e infravermelho do espectro eletromagnético e possui um elevado índice de refração. Do ponto de vista térmico, tem um alto ponto de fusão (3500°C), condutividade térmica da ordem de $2000 W m^{-1} K^{-1}$ a 300 K.¹²¹ A dilatação térmica do diamante é muito baixa, sendo o coeficiente de dilatação linear de $1 \times 10^{-6} / ^\circ C$.^{122,123} O conjunto dessas propriedades, bem como a valorização do diamante como uma pedra preciosa, são altamente relacionados com o grau de perfeição do cristal considerado e com a alta energia de ligação da estrutura do diamante.

Grafite

O grafite é a forma alotrópica mais estável do carbono em condições normais de pressão e temperatura.¹²⁴ Sua estrutura é formada por um empilhamento de camadas de átomos de carbono em um arranjo hexagonal. No plano ao longo do parâmetro de rede C, os átomos de carbono encontram-se ligados aos seus três vizinhos através de ligações σ . As camadas são mantidas unidas por forças fracas de van der Waals. Esse tipo de ligação permite que os planos de grafite possam deslizar uns sobre os outros, propiciando propriedades lubrificantes para este material. O comprimento da ligação C - C nas camadas é de 1,42 Å e

a distância entre as camadas é de 3,4 Å, quase duas vezes maior que a distância de ligação C-C.¹²⁴ A Figura 3.13 apresenta uma representação da estrutura do grafite.

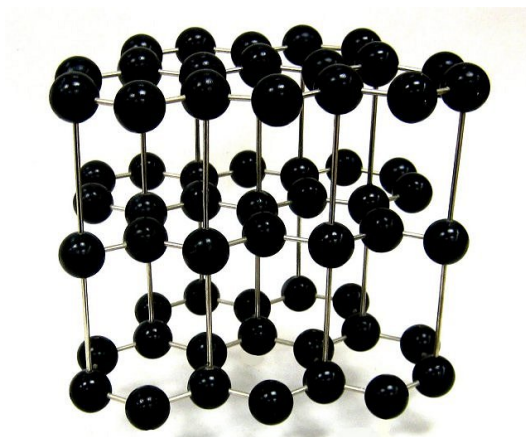


Figura 3.13: Estrutura do grafite

No plano basal, o grafite é um bom condutor elétrico, pois os elétrons no orbital p_z são delocalizados, podendo mover-se livremente através do cristal. O grafite tem alta temperatura de sublimação, baixa densidade, considerável resistência mecânica sob alta temperatura, alta condutividade térmica e baixo coeficiente de dilatação térmica.¹²⁴

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos com as infraestruturas computacionais desenvolvidas nesse trabalho e no estudo de diferentes materiais formados por carbono, que foram divididos nas seguintes categorias: estruturas covalentes (diamante, clatrato de carbono C_{46} e clatrato de carbono Li_8C_{46}) e estruturas com interação de van der Waals e sólido molecular com ligação de hidrogênio (grafite e sacarose).

4.1 Análise de Desempenho

As análises de desempenho realizadas nesse trabalho incluem os tempos de execução dos cálculos de primeiros princípios para os clatratos de carbono C_{46} e Li_8C_{46} em diferentes infraestruturas computacionais. Como descrito no Capítulo 3 foram desenvolvidas duas infraestruturas computacionais nesse trabalho: um grid e uma nuvem computacional.

Para realizar os testes de desempenho da infraestrutura de grid computacional, foi utilizado a rotina do cálculo das frequências vibracionais do software Quantum Espresso.¹ Esta rotina pode ser executada através de tarefas do tipo *bag of task* onde não é necessária comunicação entre as tarefas. As tarefas não dependem da execução de outras, podem ser executadas em qualquer ordem de forma independente.

Cada um dos modos de vibração do material é calculado em um nodo sem a necessidade de se comunicar com os demais nodos. Esse cálculo foi realizado tanto na infraestrutura de grid como também no cluster do CESUP, descrito na Seção 3.1.1. A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos tempos de execução dos modos de vibração dos clatratos de carbono C_{46} e Li_8C_{46} no grid como também no cluster do CESUP.

Tabela 4.1: Tempo de Processamento do cálculo das frequências vibracionais em hora minuto

Material	Cluster	Grid
C_{46}	25:35	04:52
Li_8C_{46}	60:38	12:15

O cálculo realizado no *cluster* do CESUP foi feito em 32 nodos com 4 processos por nodo. Já o cálculo realizado no grid foi feito com o número total de nodos de acordo com a quantidade de modos de vibração de cada material.

Analisando os resultados da Tabela 4.1 é possível observar que a execução no grid computacional é cinco vezes mais rápida que a execução no cluster para o cálculo das frequências vibracionais tanto para o Li_8C_{46} como para o C_{46} .

Essa diferença significativa de desempenho ocorre devido ao fato que mesmo sendo o mesmo cálculo executado no grid e no *cluster* eles foram executados de forma diferente. O cálculo executado no grid foi do tipo *bag of task*, isto é, cada modo de vibração é executado em um nodo de processamento de forma independente e ao mesmo tempo.

No *cluster* o cálculo é feito em paralelo através da troca de mensagem entre os processos. O tempo total de execução no grid é o tempo gasto pelo modo de vibração mais lento, já no *cluster* é o tempo de toda a execução pois os processos necessitam trocar informações entre si e só quando todas as informações são trocadas e os cálculos são finalizados é que ocorre o fim do processo de cálculo. O cálculo executado no *cluster* ou é finalizado todo corretamente ou ele não é finalizado.

A Tabela 4.2 apresenta a média dos resultados dos tempos de processamento realizados na nuvem e o processamento realizado nas mesmas máquinas sem a utilização da infraestrutura de nuvem, ou seja, um *cluster* real. Foi realizado o cálculo SCF com o software Quantum Espresso.¹ Este cálculo foi executado nas duas situações em paralelo através da troca de mensagem entre os nodos.

Tabela 4.2: Tempo de Processamento do cálculo SCF (em minutos) para o Li_8C_{46}

Sistema	Tempo
cluster	213
nuvem	257

É possível notar que o processamento na nuvem é 21% mais lento que o processamento nas máquinas reais. Mesmo sendo mais lento o processamento na nuvem é extremamente viável quando comparamos o poder de escalabilidade que uma nuvem pode gerar dentro de parque de máquinas existente em instituições de ensino.

A limitação que a infraestrutura de grid gerava, com a necessidade de as mesmas máquinas físicas executarem todo o cálculo, com a utilização de uma nuvem computacional e a criação de máquinas virtuais para realizarem o cálculo essa limitação é resolvida, pois na estrutura de nuvem a máquina física onde está a máquina virtual é transparente podendo ser realocada a qualquer momento.

Outra limitação que era gerada na infraestrutura de grid é relacionado ao tipo de cálculo que pode ser executado, isto é, somente cálculos do tipo *bag of task* podem ser executados de modo a obter total desempenho do grid. Os cálculos do tipo troca de mensagem só podem ser executados no grid havendo a criação de clusters virtuais e a obrigatoriedade dos processos de cálculo serem executados nas mesmas máquinas físicas reais do início ao fim do cálculo.

Uma estratégia que deve ser adotada no processamento em nuvem é a criação de um repositório de imagem das máquinas virtuais, pois com um repositório acessível ao controlador da nuvem a escalabilidade e a tolerância a falhas são aumentadas pois há uma total separação entre a máquina real que prove a infraestrutura da nuvem e as máquinas virtuais que são responsáveis pelas simulações de materiais.

4.2 Diamante

O diamante foi utilizado neste trabalho como um material de referência para os cálculos onde a interação de van der Waals é pouco significativa. As subseções que seguem descrevem os resultados obtidos utilizando a infraestrutura do *cluster* do CESUP.

4.2.1 Otimização do Parâmetro de Rede

A otimização dos parâmetros de rede tem por objetivo encontrar a estrutura (parâmetro de rede e posições atômicas) de menor energia para o diamante. Para realizar essa otimização foram utilizadas as posições atômicas de referência para o diamante, ou seja, um átomo de carbono posicionado em (0.0, 0.0, 0.0) e o outro átomo de carbono posicionado em (0.25, 0.25, 0.25) em relação à origem da cela unitária do diamante.^{122,125}

O valor obtido para o parâmetro de rede foi $a = 3.58876 \text{ \AA}$ a 0K. Esse parâmetro de rede é 0,6% superior ao parâmetro de rede de referência do diamante $a = 3.5672 \text{ \AA}$.¹¹⁹ As posições atômicas mantiveram os mesmos valores de referência para os átomos de carbono. A Tabela 4.3 apresenta o comparativo do parâmetro de rede a do diamante com os valores de referência encontrados na literatura. Através dessa comparação é possível observar que os cálculos realizados neste trabalho estão de acordo tanto com os resultados experimentais bem como com resultados da literatura que foram obtidos através de cálculos de primeiros princípios.

Tabela 4.3: Parâmetro de Rede a (\AA) do diamante

Referência	a (\AA)
este trabalho (BLYP)	3.5887
este trabalho (PBE)	3.5668
experimental (¹²⁶)	3.5672
calculado (¹²²)	3.5682

A diferença de 0,6% entre os valores obtidos neste trabalho e o valor da referência¹²² ocorre devido ao fato que no artigo¹²² foi utilizado um pseudopotencial LDA contra o pseudopotencial BLYP que foi utilizado neste trabalho.

4.2.2 Cálculo do Módulo Volumétrico

Os parâmetros da Equação de estado (B_0 e B'_0) para o diamante foram determinados através do ajuste da Equação de estado de Murnaghan (Equação 2.15) aos valores de energia versus volume, conforme apresentado na Figura 4.1.

A Tabela 4.4 apresenta o comparativo dos resultados do módulo de elasticidade obtido neste trabalho com os valores de referência que foram obtidos na literatura. Os valores obtidos para o módulo de elasticidade do diamante utilizando o pseudopotencial BLYP ficaram 9% abaixo do valor experimental. Alterando o pseudopotencial para LDA o valor obtido neste trabalho é 1.8% inferior ao valor experimental. Observa-se ainda na Tabela 4.4 que o resultado que foi obtido neste trabalho com o pseudopotencial PBE é praticamente idêntico ao valor obtido por Marzari.¹¹⁹ Esses apresentam uma diferença inferior a 0,5%.

4.2.3 Cálculo das Frequências Vibracionais

A Tabela 4.5 apresenta as frequências vibracionais calculadas para o diamante utilizando o software Quantum Espresso.¹ Analisando os resultados obtidos, observa-se que a diferença entre o resultado experimental e os resultados calculados neste trabalho é inferior a 5%. Os resultados mostram valores muito próximos aos valores da literatura, mostrando que o procedimento de cálculo é confiável e pode ser aplicado para os demais sistemas de interesse deste trabalho.

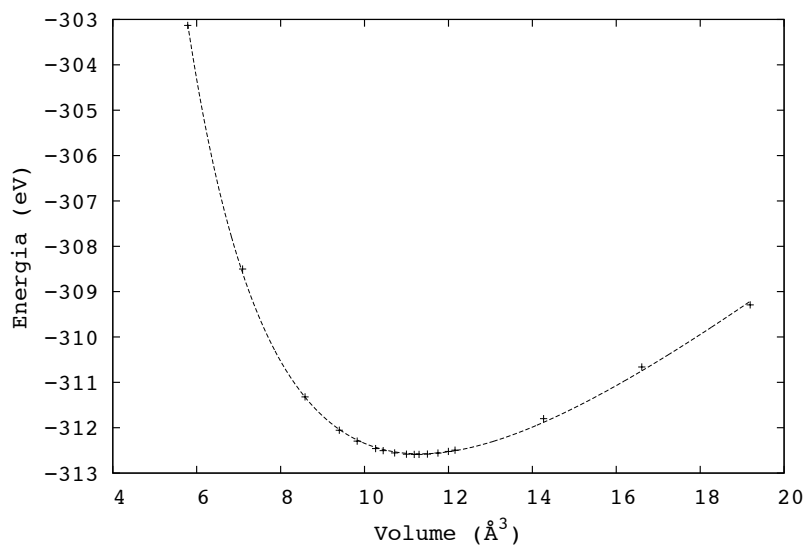


Figura 4.1: Energia do diamante em função do volume da cela unitária (\AA^3) para a determinação do módulo de volumétrico

Tabela 4.4: Módulo de Elasticidade para o diamante

Referência	B_0 (GPa)	B'_0
este trabalho (BLYP)	402	3.26
este trabalho (PBE)	432	3.32
experimental (¹²⁵)	442	–
Marzari (PBE) ¹¹⁹	432	–
Zhi-Jian ¹⁰³ (B3PW)	443	3.43

A diferença entre os valores da Tabela 4.5 para os pseudopotenciais LDA e BLYP ocorre pelo fato dos pseudopotenciais utilizados neste trabalho não serem exatamente os mesmos utilizados na literatura^{119,127} como também o software utilizado para o cálculo não ser o mesmo. Utilizando o pseudopotencial PBE o resultado está de acordo com os resultados experimentais encontrados na literatura.

Tabela 4.5: Frequências Vibracionais e Intensidade Raman para o diamante

Referência	Número de Onda (cm^{-1})
este trabalho LDA	1277
este trabalho BLYP	1273
este trabalho PBE	1302
LDA ¹²⁷	1324
PBE ¹¹⁹	1289
Experimental ¹²²	1332

4.3 Clatratos de Carbono C_{46} e Li_8C_{46}

As subseções que seguem descrevem os resultados obtidos nos cálculos de primeiro princípios para os clatratos de carbono C_{46} e Li_8C_{46} . Esses resultados foram obtidos tanto com a infraestrutura do *GridUCS* como utilizando o *cluster* do CESUP.

4.3.1 Otimização dos Parâmetros de Rede e das Posições Atômicas

A otimização dos parâmetros de rede e das posições atômicas tem por objetivo encontrar a estrutura (parâmetro de rede e posições atômicas) de menor energia para os clatratos C_{46} e Li_8C_{46} . A otimização foi realizada partindo dos parâmetros de rede e posições atômicas teóricos encontrados na literatura. Foram realizados vários ciclos de otimização até que a pressão que age sobre a célula unitária fosse inferior a 0,1 GPa.

Comparando o parâmetro de rede de equilíbrio, encontrado na literatura,⁷⁶ para o Clatrato C_{46} (6,5533 Å) com o parâmetro de rede de equilíbrio obtido neste trabalho (6,6877 Å) tem-se uma diferença de 2% (0,1344 Å) a mais para o parâmetro obtido neste trabalho.

Para o Clatrato Li_8C_{46} o parâmetro de rede de equilíbrio encontrado na literatura⁶³ é de 6,8017 Å. Nos cálculos realizados neste trabalho o valor obtido foi de 6,5533 Å, 3,4% inferior (0,2484 Å) ao parâmetro encontrado na literatura. Essas diferenças ocorrem devido às condições de cálculo utilizadas neste trabalho que foram diferentes das condições descritas na literatura. Por exemplo, o número de pontos \vec{k} , Rey⁷⁹ utilizou redes menos densas $2 \times 2 \times 2$ pontos \vec{k} e nesse trabalho, através de cálculos de convergência, obteve-se um melhor resultado com uma rede $8 \times 8 \times 8$ pontos \vec{k} . Um outro aspecto importante é que este trabalho utilizou pseudopotenciais diferentes dos descritos na literatura.^{63,79} Além disso, a Seção 4.3.3 apresenta informações sobre a existência de inconsistências nos valores apresentados na literatura.

A Tabela 4.6 apresenta as coordenadas cartesianas para os átomos independentes da célula unitária do Clatrato C_{46} e a Tabela 4.7 apresenta as coordenadas cartesianas para os átomos independentes da célula unitária do Clatrato Li_8C_{46} . Comparando os resultados dessas tabelas com os valores encontrados na literatura,⁷⁹ pode-se observar que esses são praticamente idênticos.

Tabela 4.6: Posições atômicas dos átomos independentes do C_{46} para o volume de equilíbrio.

este trabalho				Rey ⁷⁹		
at.	x	y	z	x	y	z
C(1)	0,2500	0,0000	0,5000	0,2500	0,0000	0,5000
C(2)	0,1846	0,1846	0,1846	0,1845	0,1845	0,1845
C(3)	0,0000	0,3056	0,1188	0,0000	0,3056	0,1187

Tabela 4.7: Posições atômicas dos átomos independentes do Li_8C_{46} para o volume de equilíbrio

este trabalho				Rey ⁷⁹		
at.	x	y	z	x	y	z
C(1)	0,2500	0,0000	0,5000	0,2500	0,0000	0,5000
C(2)	0,1857	0,1857	0,1857	0,1854	0,1854	0,1854
C(3)	0,0000	0,3069	0,1187	0,0000	0,3045	0,1187
Li(1)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Li(2)	0,2500	0,5000	0,0000	0,2500	0,5000	0,0000

4.3.2 Cálculo do Módulo Volumétrico

Os parâmetros da equação de estado (B_0 e B'_0) para os clatratos C_{46} e Li_8C_{46} foram determinados através do ajuste da equação de estado de Murnaghan (Equação 2.15) aos valores de energia *versus* volume. Na Figura 4.2 tem-se o gráfico mostrando o ajuste da equação de estado de Murnaghan para o composto C_{46} . Já na Figura 4.3 tem-se o gráfico mostrando o ajuste para o composto Li_8C_{46} .

Como pode ser observado na Tabela 4.8, os valores calculados para o módulo volumétrico do Clatrato C_{46} como para o Clatrato Li_8C_{46} divergem dos valores existentes na literatura. Nesta tabela é possível observar, que tanto para o Clatrato C_{46} como para o Clatrato Li_8C_{46} , os valores obtidos neste trabalho são 18% menores para o Li_8C_{46} e 7% para o C_{46} . Esses resultados sugerem a existência de inconsistências nos valores apresentados na literatura para o Li_8C_{46} , uma vez que os cálculos foram efetuados utilizando-se condições extremamente restritas. Além disso, na Seção 4.3.3 também são apresentadas evidências adicionais que sugerem a existência de inconsistências nos valores obtidos na literatura.

Tabela 4.8: Módulo de Elasticidade B_0 em (GPa) dos Clatratos C_{46} e Li_8C_{46}

referência	Li_8C_{46}		C_{46}	
	B_0	B'_0	B_0	B'_0
este trabalho	294	3.73	346	3.39
Rey ⁷⁹	356	3.44	371	3.13
Perotoni ⁷⁶	–	–	425	–

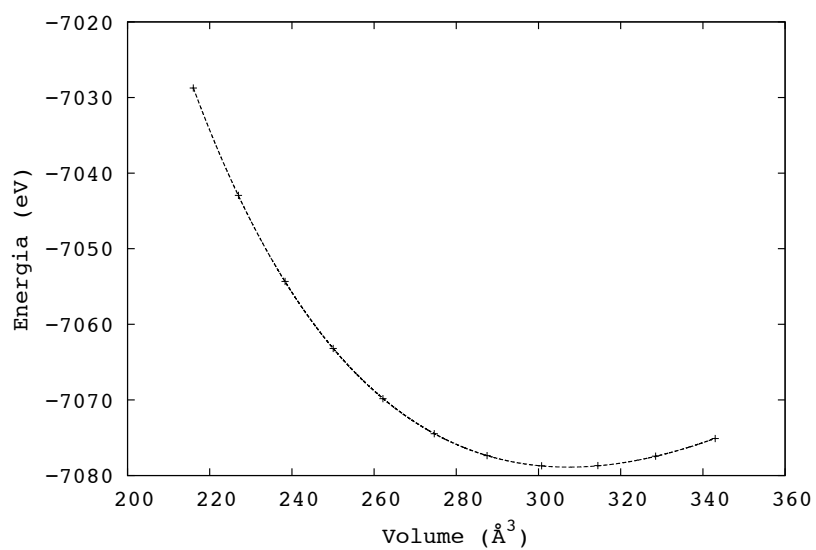


Figura 4.2: Energia total em função do volume, para a determinação do módulo volumétrico do C_{46}

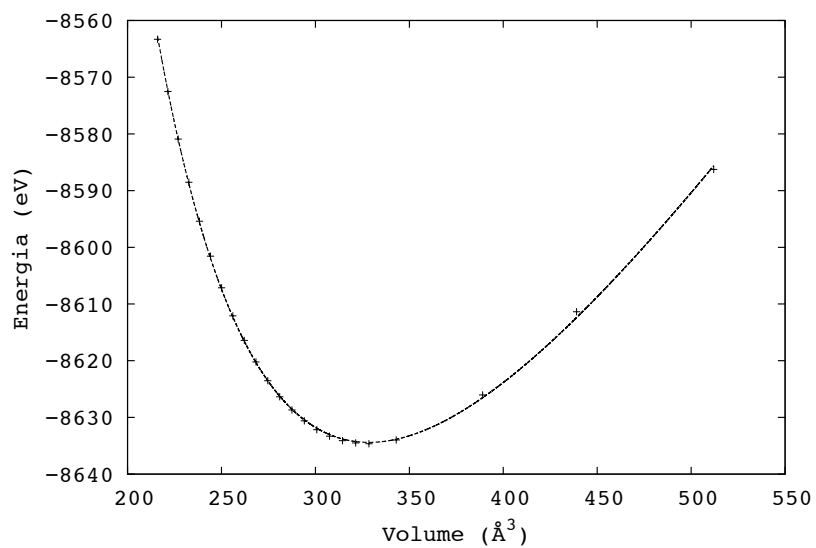


Figura 4.3: Energia total em função do volume, para a determinação do módulo volumétrico do Li_8C_{46}

4.3.3 Cálculo das Frequências Vibracionais

O cálculo das frequências vibracionais é importante para uma possível identificação de materiais hipotéticos. Desta forma, foram calculados os espectros vibracionais Raman e infravermelho dos clatratos C_{46} e Li_8C_{46} , visando uma eventual identificação dos mesmos. O cálculo das frequências vibracionais dos clatratos foi feito utilizando tanto funcionais BLYP como PBE.

Para o Clatrato C_{46} foi realizado o cálculo das frequências vibracionais, e intensidades Raman e infravermelho. No decorrer deste trabalho foi publicado por Connétable⁶³ um artigo que trata do cálculo das frequências vibracionais do C_{46} e das intensidades Raman e Infravermelho.

A Tabela 4.9 apresenta um comparativo entre as frequências vibracionais do C_{46} calculadas neste trabalho, utilizando o software Quantum Espresso, com as frequências apresentadas por Connétable.⁶³ Analisando a Tabela 4.9 é possível observar que em todas as frequências a diferença é inferior a 10% e podem ser atribuídas as diferentes condições de cálculos que foram utilizadas nos trabalhos.

Tabela 4.9: Frequências Vibracionais para o C_{46} (em cm^{-1})

modo	BLYP	⁶³	PBE	modo	BLYP	⁶³	PBE	modo	BLYP	⁶³	PBE
T1u	144	140	114	A2g	875	878	876	T2g	1091	1088	1106
T2g	469	457	462	T2g	878	879	878	Eu	1110	1143	1136
T1g	523	505	516	T2g	915	920	914	A2u	1111	1129	1123
T2u	578	576	580	T1g	918	909	910	T2u	1122	1140	1139
Eg	587	588	592	A1g	922	948	941	T2g	1124	1158	1145
T1u	597	591	595	T1u	927	946	933	A2g	1133	1152	1148
T1g	633	623	629	A2g	928	955	946	Eg	1141	1170	1159
A2u	635	623	629	T2u	965	992	976	T1u	1159	1167	1171
A2g	638	637	640	T2u	1000	1007	1024	A1u	1161	1192	1186
T2u	682	682	681	A1u	1002	1015	1008	T1g	1170	1192	1186
Eu	693	695	691	T1g	1004	1033	1019	Eu	1174	1198	1192
Eg	712	716	713	T1u	1021	1055	1034	T2g	1184	1201	1199
T1g	736	732	733	A1g	1032	1058	1043	T2u	1185	1198	1199
T2g	755	752	757	Eg	1040	1062	1064	T1u	1186	1202	1197
T1u	788	781	788	T1u	1048	1025	1058	T1g	1201	1220	1214
Eg	805	824	815	Eg	1063	1092	1086	T2g	1209	1229	1225
T2u	817	818	819	T1u	1065	1088	1076	Eg	1210	1223	1221
Eu	853	851	847	T2u	1066	1082	1080	A1g	1240	1260	1256
T1u	869	882	874	T1g	1078	1075	1093	T2u	1241	1260	1254

A Tabela 4.10 apresenta as frequências vibracionais, intensidades no infravermelho e intensidade Raman para o C_{46} . As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam através de linhas verticais as intensidades, no infravermelho e Raman respectivamente, para as frequências vibracionais do C_{46} .

Para os cálculos das frequências vibracionais do Li_8C_{46} foi utilizado como referência o artigo de Rey⁷⁹ que apresenta os resultados obtidos através de cálculos de primeiros princípios para as frequências vibracionais Raman ativas. A Tabela 4.11 apresenta todos os modos de vibração para o Li_8C_{46} calculados neste trabalho. A Tabela 4.12 apresenta os resultados obtidos neste trabalho e os valores apresentados por Rey.⁷⁹

Comparando os resultados da Tabela 4.12 observam-se resultados divergentes (superiores a 15%) com relação aos valores obtidos por Rey.⁷⁹ Devido ao caráter metálico do

Tabela 4.10: Frequências Vibracionais (em cm^{-1}), e intensidades (normalizadas a 100) no infravermelho e Raman para o C_{46}

Modo	$\nu(cm^{-1})$	IR	Raman	Modo	$\nu(cm^{-1})$	IR	Raman	Modo	$\nu(cm^{-1})$	IR	Raman
T_{1u}	144	2	0	A_{2g}	875	0	0	T_{2g}	1091	0	3
T_{2g}	469	0	19	T_{2g}	878	0	18	E_u	1110	0	0
T_{1g}	523	0	0	T_{2g}	915	0	3	A_{2u}	1111	0	0
T_{2u}	578	0	0	T_{1g}	918	0	0	T_{2u}	1122	0	0
E_g	587	0	2	A_{1g}	922	0	65	T_{2g}	1124	0	68
T_{1u}	597	2	0	T_{1u}	928	4	0	A_{2g}	1133	0	0
T_{1g}	633	0	0	A_{2g}	928	0	0	E_g	1141	0	8
A_{2u}	635	0	0	T_{2u}	965	0	0	T_{1u}	1159	32	0
A_{2g}	638	0	0	T_{2u}	1000	0	0	A_{1u}	1161	0	0
T_{2u}	682	0	0	A_{1u}	1002	0	0	T_{1g}	1170	0	0
E_u	693	0	0	T_{1g}	1005	0	0	E_u	1174	0	0
E_g	712	0	7	T_{1u}	1021	7	0	T_{2g}	1185	0	2
T_{1g}	736	0	0	A_{1g}	1032	0	2	T_{2u}	1185	0	0
T_{2g}	755	0	0	E_g	1040	0	23	T_{1u}	1186	3	0
T_{1u}	788	1	0	T_{1u}	1048	93	0	T_{1g}	1201	0	0
E_g	805	0	19	E_g	1064	0	33	T_{2g}	1209	0	0
T_{2u}	817	0	0	T_{1u}	1065	100	0	E_g	1210	0	0
E_u	853	0	0	T_{2u}	1066	0	0	A_{1g}	1240	0	100
T_{1u}	869	8	0	T_{1g}	1078	0	0	T_{2u}	1241	0	0

Tabela 4.11: Frequências Vibracionais em cm^{-1} para o Li_8C_{46}

Modo	$\nu(cm^{-1})$	Modo	$\nu(cm^{-1})$	Modo	$\nu(cm^{-1})$	Modo	$\nu(cm^{-1})$
T_{1u}	93	A_{2g}	668	T_{2g}	888	A_{2g}	1027
T_{2g}	418	E_u	694	T_{1u}	896	T_{1u}	1049
T_{1g}	432	A_{2u}	708	T_{2u}	896	A_{1g}	1055
T_{2u}	437	E_g	710	E_u	899	T_{2u}	1057
T_{1u}	439	T_{1g}	719	E_u	899	E_g	1083
T_{2g}	460	T_{2g}	722	T_{2u}	928	E_g	1087
A_{2g}	523	T_{1u}	731	T_{1g}	931	T_{2g}	1092
E_g	527	E_u	779	E_g	934	T_{1g}	1111
T_{1u}	536	T_{1u}	798	A_{2g}	960	T_{1g}	1117
E_g	537	E_g	803	T_{2g}	960	T_{2u}	1122
T_{1g}	553	T_{2u}	814	T_{1u}	960	A_{2u}	1128
T_{2u}	576	E_g	819	T_{2u}	983	T_{1u}	1144
T_{1u}	588	E_u	841	T_{1u}	994	A_{1u}	1147
T_{1u}	604	A_{2g}	873	A_{1u}	1004	T_{2g}	1243
T_{2u}	606	T_{1g}	876	T_{1u}	1010	T_{2u}	1275
T_{1g}	633	T_{2g}	877	T_{1g}	1015	A_{1g}	1277
T_{2u}	660	A_{1g}	877	T_{2g}	1017		

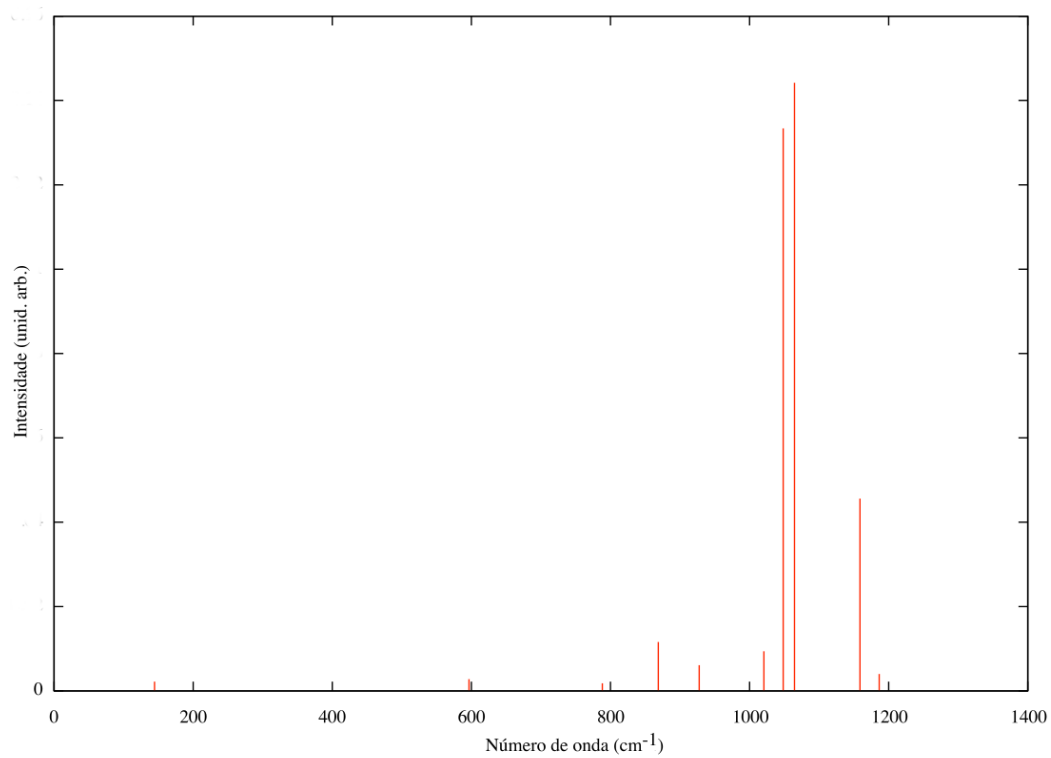


Figura 4.4: Representação do espectro de absorção no infravermelho para o C₄₆

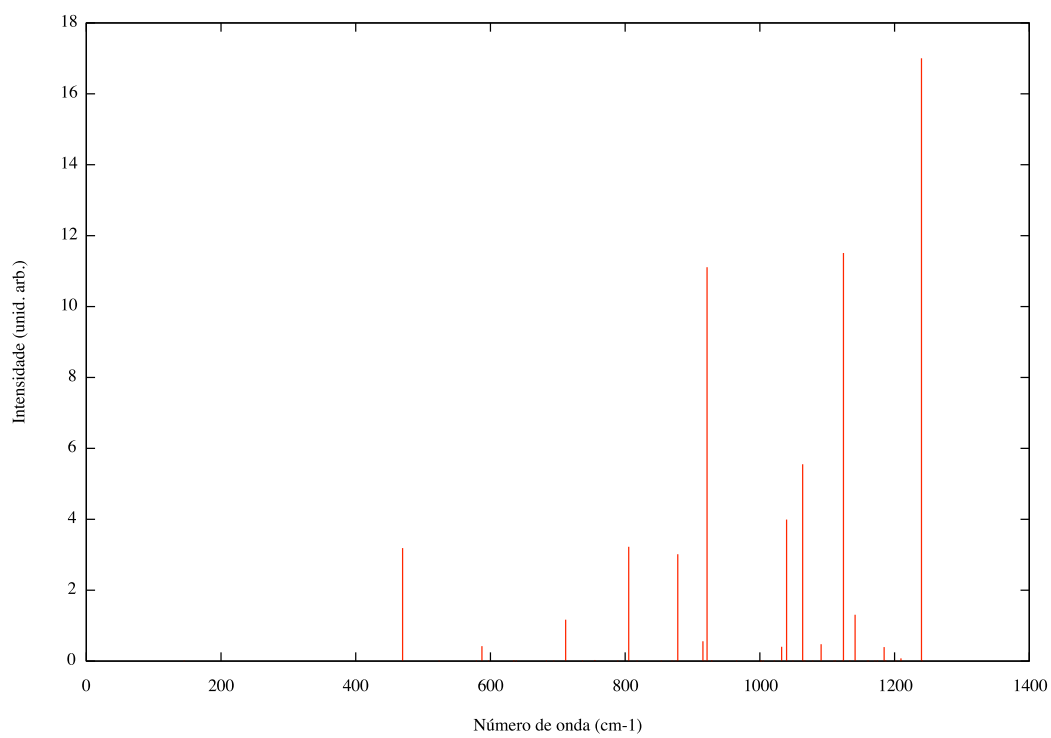


Figura 4.5: Representação do espectro Raman para o C₄₆

Li_8C_{46} não foi possível obter resultados para as intensidades Raman e infravermelho dos modos de vibração.

Tabela 4.12: Frequências Vibracionais dos modos Raman ativos do Li_8C_{46} (em cm^{-1})

modo	Rey ⁷⁹	BLYP	PBE	modo	Rey ⁷⁹	BLYP	PBE
T2g	247	418	331	T2g	813	888	910
T2g	425	459	491	Eg	804	934	967
Eg	310	527	465	T2g	864	960	991
Eg	387	537	567	T2g	921	1017	1026
Eg	550	710	739	A1g	870	1055	1080
T2g	649	722	738	Eg	944	1083	1124
Eg	654	803	816	Eg	976	1087	1098
Eg	690	819	866	T2g	959	1092	1137
T2g	766	877	871	T2g	1049	1243	1255
A1g	674	877	908	A1g	1080	1277	1279

A análise dos resultados obtidos para os clatratos C_{46} e Li_8C_{46} e sua comparação com a literatura sugere a necessidade de revisão dos resultados publicados por Rey⁷⁹ para o Li_8C_{46} de modo a propiciar uma melhor chance de identificação deste composto em futuras tentativas de síntese. As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam a simulação do espectro Raman e infravermelho do Li_8C_{46} , respectivamente. Não foi possível estimar as intensidades devido ao caráter metálico do material.

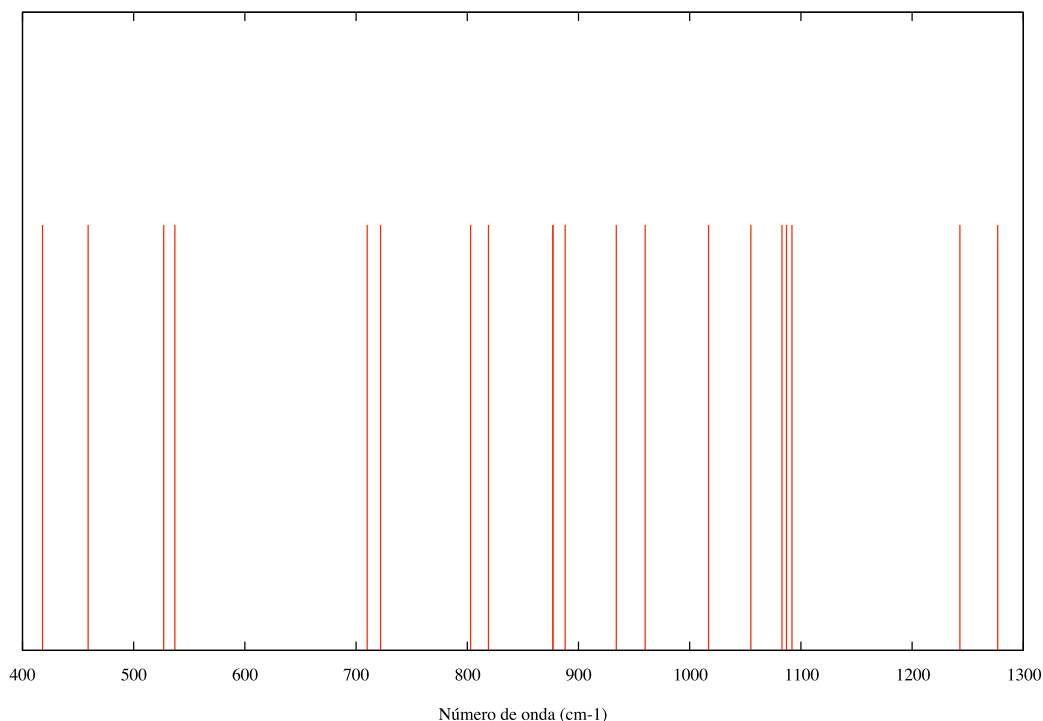


Figura 4.6: Representação do espectro Raman para o Li_8C_{46}

Na tentativa de encontrar o motivo da divergência nos valores obtidos neste trabalho com os valores da literatura, foram calculadas as distâncias interatômicas entre os átomos de

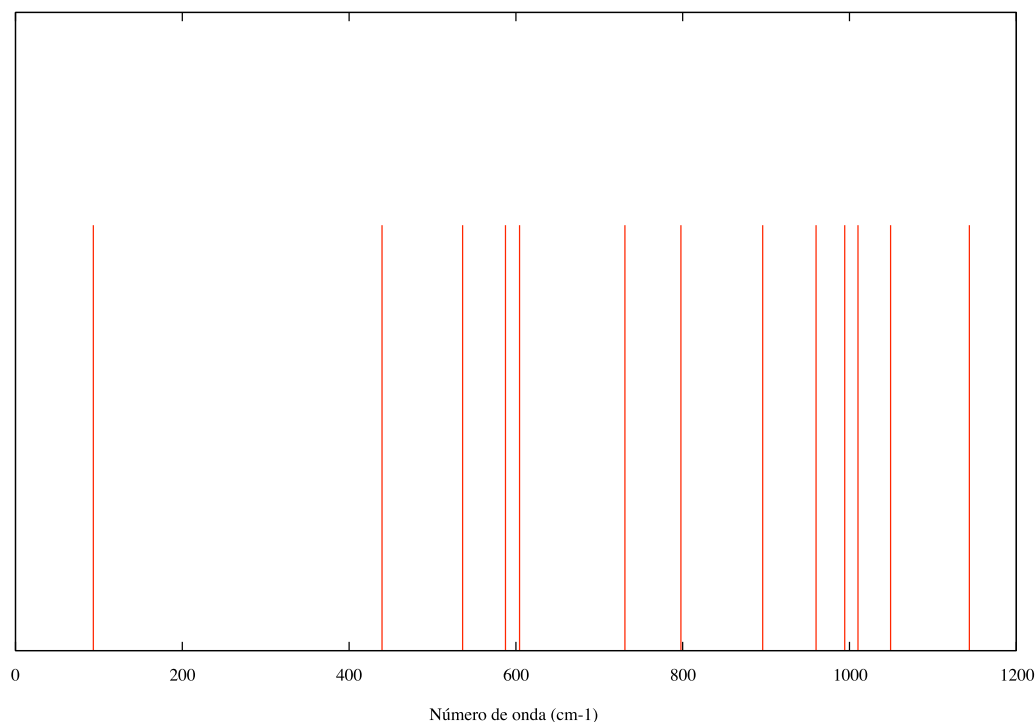


Figura 4.7: Representação do espectro infravermelho para o Li_8C_{46}

carbono para as diferentes estruturas (C_{46} , Li_8C_{46} e diamante). Os valores calculados para essas distâncias são apresentados na Tabela 4.13.

Analisando os valores das distâncias interatômicas observa-se que a diferença entre essas distâncias é inferior a 1.5%. Essa diferença não é significativa para justificar a divergência do valor das frequências vibracionais calculadas neste trabalho com os valores obtidos por Rey.⁷⁹ Comparando os resultados para as frequências vibracionais do C_{46} deste trabalho com os valores obtidos por Connétable⁶³ (Tabela 4.9), observa-se que os resultados são convergentes e há uma pequena variação entre eles que pode ser pelo uso de um software de cálculo diferente como também os pseudopotenciais não serem os mesmos.

Tabela 4.13: Distâncias de ligação C - C (em Å) para Li_8C_{46} , C_{46} e Diamante

Par A - B	Frequência relativa	Li_8C_{46}	C_{46}	Diamante
C(1) - C(3)	4	1,5929	1,5712	1,5459
C(2) - C(2)	1	1,5221	1,5202	
C(2) - C(3)	3	1,5333	1,5420	
C(3) - C(2)	2	1,5333	1,5420	
C(3) - C(1)	1	1,5929	1,5712	
C(3) - C(3)	1	1,6406	1,5946	

Já em relação ao Li_8C_{46} , evidências de problemas nos resultados apresentados na literatura⁷⁹ podem ser observadas na análise dos valores obtidos para o modo de vibração A_{1g} . Este é um modo de estiramento da ligação C - C. Os valores para o modo de vibração A_{1g} , obtidos neste trabalho, são 1277 cm^{-1} para o Li_8C_{46} (conforme Tabela 4.12) e 1240 cm^{-1} para C_{46} (conforme Tabela 4.10). O valor apresentado na literatura⁷⁹ para este modo de vibração é de 1080 cm^{-1} para o Li_8C_{46} . As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam a representação

do modo vibracional A_{1g} para o C_{46} e Li_8C_{46} .

A distância interatômica entre os átomos de carbono (conforme Tabela 4.13) que estão presentes neste módulo é de 1.5333\AA para o Li_8C_{46} e 1.5420\AA para o C_{46} . Já a distância interatômica dos átomos de carbono do diamante é de 1.5459\AA . Analisando essas distâncias interatômicas pode-se observar que a diferença entre elas é inferior a 1%, o que não constitui uma diferença expressiva.

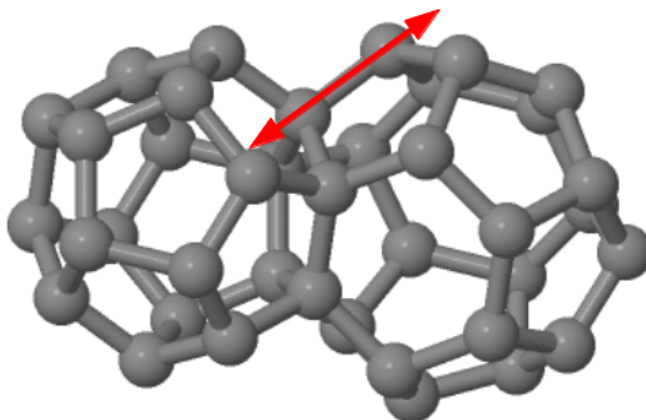


Figura 4.8: Representação do modo vibracional A_{1g} do C_{46}

As distâncias interatômicas entre os átomos de carbono do Li_8C_{46} , C_{46} e diamante são muito semelhantes, o que indica que o valor do modo de vibração A_{1g} de estiramento da ligação C - C deve ser semelhante. Comparando os resultados do cálculo das frequências vibracionais deste trabalho, com os resultados de Rey⁷⁹ para o Li_8C_{46} , e de Connétable⁶³ para o C_{46} e para o diamante (conforme Tabela 4.5) é possível estimar que o valor esperado para o modo de vibração A_{1g} para o Li_8C_{46} deve ser entre 1240 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} . Os valores desse intervalo são bem superiores ao valor apresentado por Rey.⁷⁹

A divergência entre os valores deste trabalho para as frequências vibracionais do Li_8C_{46} e os valores obtidos por Rey⁷⁹ e a convergência dos valores deste trabalho para as frequências do C_{46} de Connétable⁶³ evidenciam que os valores das frequências vibracionais publicados para o Li_8C_{46} devem ser revistos, pois não parecem adequados na tentativa de utilizá-los como referências numa eventual tentativa de síntese do Li_8C_{46} .

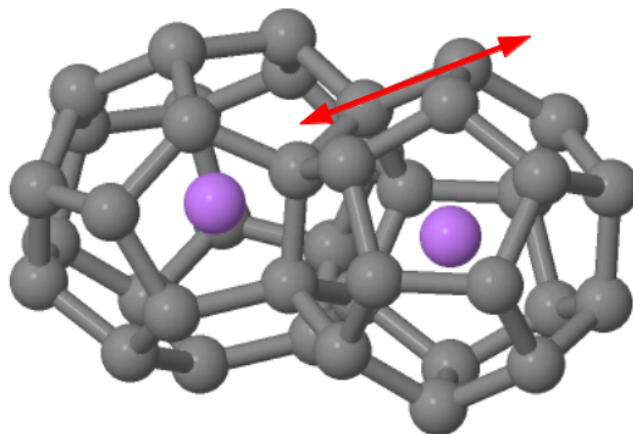


Figura 4.9: Representação do modo vibracional A_{1g} do Li_8C_{46}

4.4 Outros Clatratos de Carbono

Assim como os clatratos de carbono, C_{46} e Li_8C_{46} existem outros dois possíveis clatratos de carbono dopados com lítio, os clatratos Li_2C_{46} e Li_6C_{46} que tem cela unitária cúbica com grupo espacial $P_m\bar{3}n$.

O clatrato Li_2C_{46} é composto pela gaiola de carbonos com átomos de lítio posicionados em (0.0, 0.0, 0.0) e (0.5, 0.5, 0.5) em relação à origem da cela unitária. O parâmetro de rede de equilíbrio é de 6.6423180. A Figura 4.10 apresenta a representação da cela unitária do Li_2C_{46} .

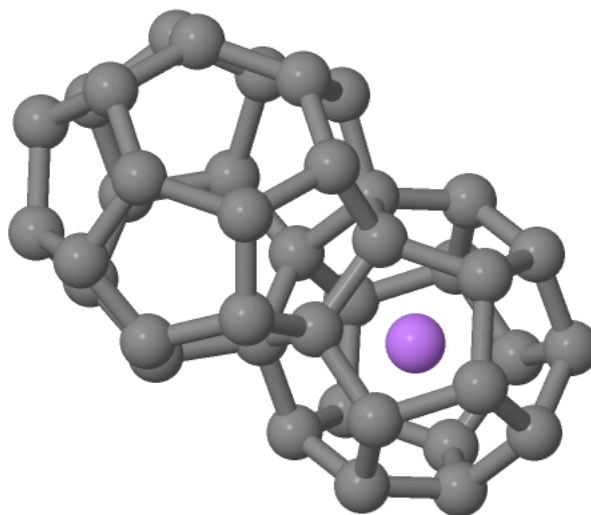


Figura 4.10: Representação do Clatrato Li_2C_{46}

O outro clatrato Li_6C_{46} também é composto pela gaiola de carbonos e os átomos de lítio estão inseridos em (0.0, 0.0, 0.0), (0.25, 0.5, 0.0), (0.75, 0.5, 0.0), (0.0, 0.25, 0.5), (0.5, 0.0, 0.25), (0.0, 0.75, 0.5) e (0.5, 0.0, 0.75) em relação à origem da cela unitária. O parâmetro de rede de equilíbrio é de 6.57356. A Figura 4.11 apresenta a representação da cela unitária do Li_6C_{46} .

A Tabela 4.14 e a Tabela 4.15 apresentam as frequências vibracionais para os clatratos Li_2C_{46} e Li_6C_{46} respectivamente. Assim como o clatrato Li_8C_{46} a inserção de átomos de lítio em menor quantidade nesses outros dois clatratos faz com que ambos adquiram um

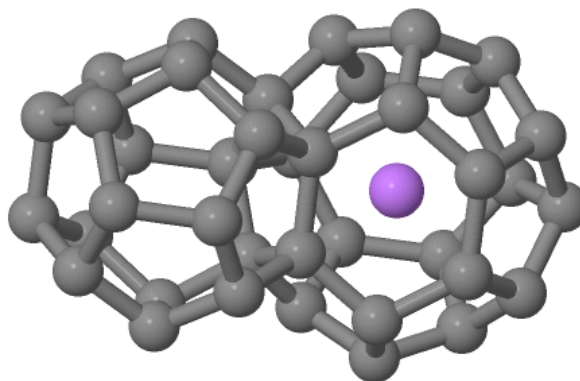


Figura 4.11: Representação do Clatrato Li_6C_{46}

caráter metálico o que impossibilita o cálculo das intensidades Raman e infravermelho das frequências vibracionais.

Tabela 4.14: Frequências Vibracionais em cm^{-1} para o Li_2C_{46}

Modo	$\nu(cm^{-1})$	Modo	$\nu(cm^{-1})$	Modo	$\nu(cm^{-1})$
T_{1u}	101	T_{2g}	852	T_{2g}	1063
T_{2g}	466	E_g	859	T_{2u}	1064
T_{1g}	523	T_{1u}	860	A_{1g}	1070
E_g	571	A_{2g}	883	E_u	1083
T_{1u}	583	T_{2g}	901	T_{2u}	1096
T_{2u}	587	T_{1g}	912	E_g	1099
T_{1u}	593	A_{1g}	916	A_{2u}	1100
T_{2u}	624	T_{2u}	935	A_{2g}	1107
T_{1g}	629	T_{1u}	939	T_{1g}	1122
A_{2g}	637	T_{1g}	940	T_{1u}	1130
A_{2u}	660	T_{2g}	956	E_g	1155
T_{2u}	670	A_{2g}	972	T_{2u}	1159
E_u	680	T_{2u}	986	T_{1u}	1160
T_{1g}	724	E_u	1008	T_{2g}	1167
T_{2g}	726	E_g	1009	T_{1g}	1181
E_g	750	A_{1u}	1018	A_{1u}	1186
T_{1u}	798	T_{1u}	1021	T_{2g}	1241
T_{2u}	819	T_{1u}	1037	T_{2u}	1279
E_g	820	T_{1u}	1046	A_{1g}	1315
E_u	834	T_{1g}	1058		

Comparando os valores obtidos para as frequências vibracionais dos quatro clatratos de carbono: C_{46} (Tabela 4.9), Li_8C_{46} (Tabela 4.11), Li_2C_{46} (Tabela 4.14) e Li_6C_{46} (Tabela 4.15) é possível observar uma semelhança nos valores dos modos vibracionais que são comuns a todos. É importante destacar que o modo A_{1g} dos clatratos Li_2C_{46} e Li_6C_{46} também tem valor diferente do apresentado na literatura para o clatrato Li_8C_{46} .⁷⁹ O valor do modo A_{1g} para o Li_2C_{46} é de $1315cm^{-1}$ e $1312cm^{-1}$ para o Li_6C_{46} semelhante ao valor encontrado neste trabalho para o Li_8C_{46} e também divergente do valor $1080cm^{-1}$ encontrado na literatura.⁷⁹

Tabela 4.15: Frequências Vibracionais em cm^{-1} para o Li_6C_{46}

Modo	$\nu(cm^{-1})$	Modo	$\nu(cm^{-1})$	Modo	$\nu(cm^{-1})$
T_{1u}	160	T_{1u}	810	T_{2u}	1038
T_{2g}	440	E_g	816	A_{1u}	1038
T_{2u}	447	T_{2u}	819	T_{2g}	1056
T_{1u}	447	E_u	860	A_{2g}	1063
T_{1g}	452	E_u	868	A_{1g}	1066
T_{2g}	496	T_{2g}	884	T_{2u}	1066
T_{1u}	540	E_g	885	T_{1g}	1072
A_{2g}	543	A_{2g}	889	T_{1u}	1083
T_{1g}	546	T_{1g}	904	E_g	1108
E_g	549	T_{1u}	923	T_{1g}	1115
E_g	556	A_{1g}	926	A_{2u}	1130
T_{2u}	607	T_{1g}	935	E_g	1131
T_{1u}	622	T_{2g}	938	T_{1g}	1144
T_{1g}	644	T_{2u}	946	T_{2u}	1148
A_{2g}	668	T_{2u}	963	T_{2g}	1148
A_{2u}	673	E_g	975	A_{1u}	1171
T_{2u}	693	A_{2g}	977	T_{1u}	1175
E_u	713	E_u	983	T_{2g}	1257
E_g	733	T_{2g}	988	T_{2u}	1278
T_{1g}	739	T_{1u}	992	A_{1g}	1312
T_{2g}	757	T_{1u}	1019		
T_{1u}	774	T_{1u}	1037		

4.5 Grafite

O grafite foi utilizado neste trabalho como material de referência para aplicação do método de correção de dispersão proposto por Grimme²⁶ para a correção de van der Waals. O grafite é formado por uma estrutura hexagonal. Os planos formados pelo grafite ao longo do eixo C interagem através de forças de van der Waals. Neste caso a existência de forças de van der Waals influenciam o cálculo do parâmetro de rede c , que de outra forma acaba sendo superestimado em relação aos valores experimentais.

4.5.1 Otimização dos Parâmetros de Rede

As interações de van der Waals afetam significativamente o parâmetro de rede c do grafite, conforme pode ser visto na Figura 4.12, que apresenta a energia por cela unitária em função do parâmetro de rede c . O parâmetro de rede c nos cálculos DFT sem a correção de dispersão está sendo superestimado e gerando um valor diferente do resultado experimental descrito na literatura. O valor experimental do parâmetro de rede c é 6.712 Å.¹²⁸

A Tabela 4.16 apresenta o comparativo entre os resultados deste trabalho e os resultados encontrados na literatura. A utilização da correção proposta por Grimme²⁶ gerou resultados adequados aos resultados experimentais para o parâmetro de rede c .

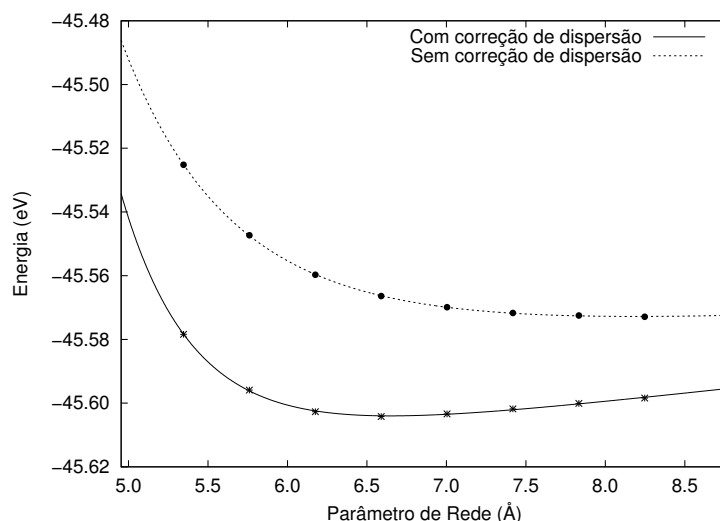


Figura 4.12: Energia do grafite em função do parâmetro de rede c com e sem a correção de dispersão

Tabela 4.16: Parâmetros de rede a e c do grafite

Referência	a (Å)	c (Å)
Trucano - experimental(¹²⁸)	2.463	6.712
este trabalho	2.456	6.696
Marzari - LDA (¹¹⁹)	2.439	6.684
Marzari - GGA(¹¹⁹)	2.460	8.489

4.5.2 Cálculo do Módulo Volumétrico

A Figura 4.13 apresenta o gráfico energia *versus* volume para o grafite, com a inclusão da interação de van der Waals.

A Tabela 4.17 apresenta o comparativo entre o valor do módulo de volumétrico obtido neste trabalho e os valores encontrados na literatura. Pode-se observar que há uma diferença de 15 GPa entre o maior e o menor valor encontrados na literatura. O valor obtido neste trabalho (31 GPa) está dentro deste intervalo, o que leva a crer que a aplicação da correção de dispersão proposta por Grimme²⁶ faz com que os resultados dos cálculos de primeiros princípios estejam próximos aos resultados experimentais encontrados na literatura^{129–131} e que o procedimento pode ser aplicado em outros materiais que necessitam desta correção como, por exemplo, a sacarose.

4.6 Sacarose

O estudo realizado com a sacarose contou com dados obtidos através de procedimentos experimentais. Os resultados experimentais utilizados nesse trabalho foram obtidos pela Prof. Naira Balzarette e Gabriela Ribeiro. Esses resultados experimentais bem como os resultados que foram obtidos nesse trabalho a partir de cálculos de primeiros princípios foram publicados em coautoria.¹³³

O espectro de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da sacarose foi medido em uma célula bigorna de diamante (DAC - *diamond anvil cell*) *in situ* para pressões de até 14 GPa. A atribuição dos picos observados no espectro de FTIR sacarose

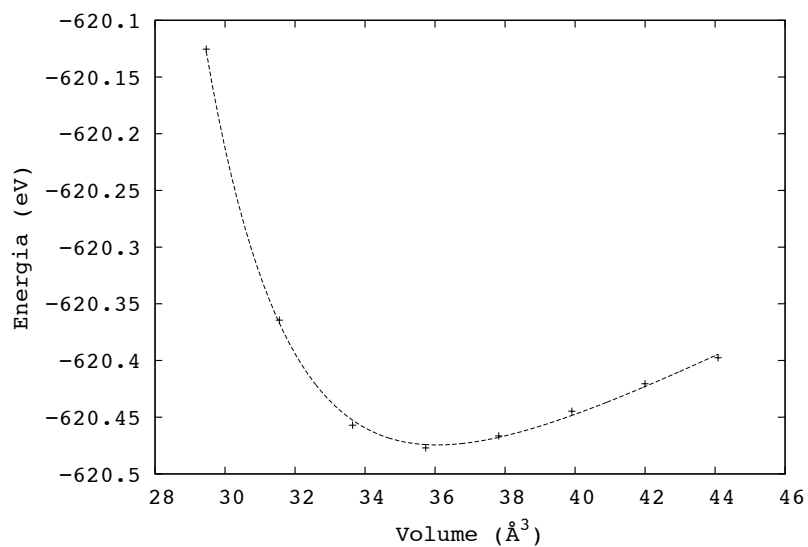


Figura 4.13: Energia em função do volume, para a determinação do módulo volumétrico do grafite

Tabela 4.17: Módulo volumétrico do grafite

referência	B_0 (GPa)	B'_0
Neste trabalho	31	12.59
Boettger - ¹³²	38	–
Marzari - ¹¹⁹	27.8	–
Badding - LDA ¹²⁹	32.8	9.32
Badding - GGA ¹²⁹	25.3	7.81
Solozhenko - experimental (300K) ¹³⁰	23	8.0
Hanfland - experimental (300K) ¹³¹	33.8	8.9

foi realizada com base na compilação dos resultados da literatura e com a ajuda de cálculos de primeiros princípios.

A amostra foi composta por uma mistura de 5% em peso da sacarose (açúcar de cana refinado comercial) e 95% em massa de KBr. A célula da bigorna de diamante projetada por Piermarini - Block foi usada com uma junta feita de *waspalloy* com um furo de 250 μm . O brometo de potássio foi utilizado como um meio de transmitir uma pressão quase hidrostática por ser um sólido iônico macio, além de ser transparente na região do infravermelho de interesse neste trabalho. A pressão no interior da célula foi medida pela técnica de fluorescência de rubi.¹³⁴

Os espectros de FTIR foram coletados no modo de transmissão na faixa de 350-4500 cm^{-1} usando um espectrômetro Bomem MB100. As medições foram realizadas *in situ* com a amostra dentro do DAC para diferentes valores de pressão até 14 GPa à temperatura ambiente. A resolução foi de 4 cm^{-1} e os espectros foram obtidos após 256 varreduras para cada valor de pressão.

Os parâmetros de rede obtidos através de cálculo de primeiros princípios para sacarose, $a = 10.5562 \text{ \AA}$, $b = 8.4723 \text{ \AA}$, $c = 7.5965 \text{ \AA}$, $\beta = 101.697^\circ$, estão de acordo com os valores experimentais a temperatura ambiente conforme a Tabela 4.18. Contrariamente a tendência habitual dos cálculos DFT, de superestimar os parâmetros de rede, os valores ligeiramente menores calculados indicam que a interação de dispersão e a ligação de hidrogênio entre as moléculas do cristal da sacarose foram superestimados pela correção semi-empírica empregada nos cálculos deste trabalho.²⁶

Tabela 4.18: Parâmetros de rede a , b , c e β da sacarose

Referência	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
este trabalho	10.5562	8.4723	7.5965	101.697 ^o
experimental ⁸⁹	10.8633	8.7050	7.7585	102.945 ^o

A Figura 4.14 mostra a evolução do espectro infravermelho da sacarose com a pressão até 14 GPa à temperatura ambiente. A análise da influência da pressão sobre a estrutura do cristal da sacarose por espectroscopia de FTIR se restringe à janela fornecida pela bigorna de diamante. Assim, a faixa do espectro de 1300 cm^{-1} - 2600 cm^{-1} é inacessível devido às bandas de absorção no infravermelho do diamante. Esta não é uma questão de interesse, pois a maioria das bandas de infravermelho da sacarose são encontrados abaixo de 1600 cm^{-1} e acima de 2800 cm^{-1} . As bandas de absorção infravermelho da sacarose se tornam cada vez mais fracas e menos definidas sobre uma pressão crescente, especialmente acima de 5 GPa.

A interpretação dos espectros vibracionais de materiais orgânicos costuma ser bastante complexa e há na literatura diversas atribuições. Para a sacarose, em particular, existem duas unidades por célula unitária, gerando um total de 90 átomos e $3N-3 = 267$ modos de vibração, todos ativos no infravermelho e Raman.

A Figura 4.15 apresenta o gráfico de absorção no infravermelho experimental e simulado da sacarose. Os espectros foram gerados ajustando os valores dos números de onda e das intensidades às curvas gaussianas. Há uma diferença considerável quando comparados os dois espectros. O grande número de modos vibracionais na sacarose dificulta ainda mais a sua atribuição. Isso acarreta em uma correspondência não perfeita entre os espectros de absorção no infravermelho obtidos experimentalmente e os obtidos através de cálculo de primeiros princípios. Um outro aspecto que contribui para essa diferença está relacionado a deficiências intrínsecas à aproximação DFT.

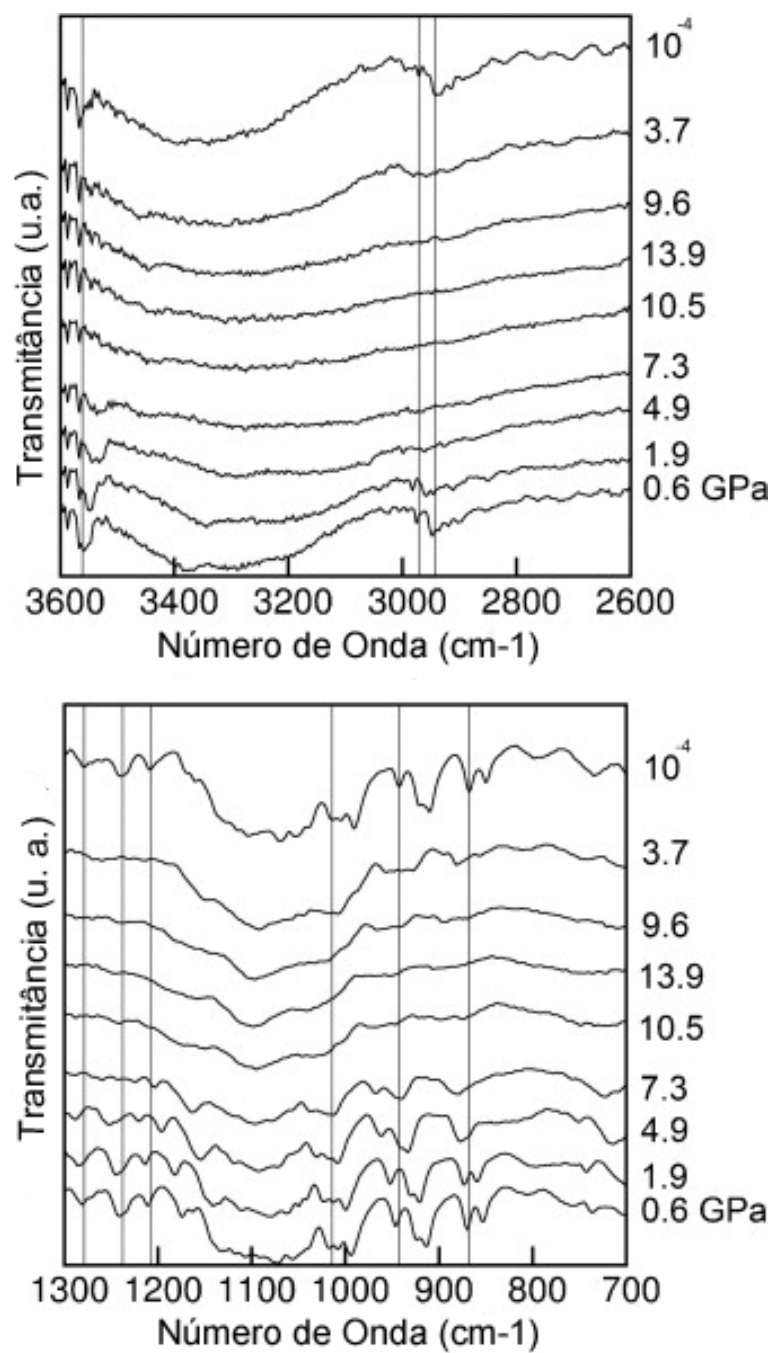


Figura 4.14: Espectro FTIR da sacarose dispersos em KBr na DAC. Para ambos os painéis, a partir de baixo, os espectros foram definidos em 0.6, 1.9, 4.9, 7.3, 10.5, 13.9, 9.6, 3.7 GPa e, em seguida, a pressão ambiente

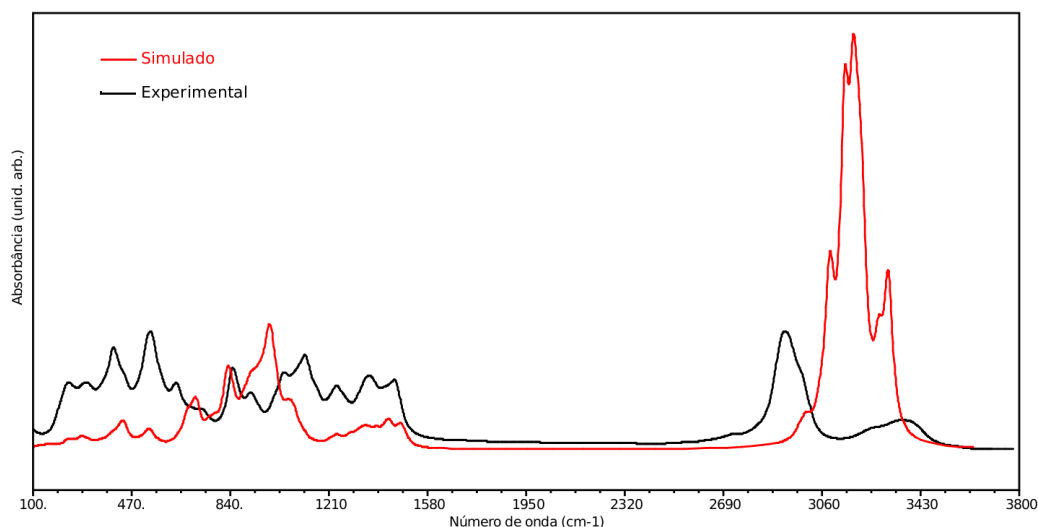


Figura 4.15: Representação do espectro infravermelho simulado e experimental da sacarose

Normalmente as frequências DFT são multiplicadas por um fator de correção e o *software* Quantum Espresso que foi utilizado no cálculo de primeiros princípios desse trabalho não tem a correção de dispersão, proposta por Grimme,²⁶ implementada no cálculo do espectro vibracional. A correção é aplicada apenas no cálculo da energia e na otimização da estrutura da sacarose. Além disso, a sobreposição de modos no espectro infravermelho também dificulta a determinação precisa do efeito da pressão sobre cada banda de absorção específica.

A Figura 4.16 mostra a representação dos autovetores calculados para as bandas no infravermelho obtidos por cálculos DFT usando Quantum Espresso Suíte,¹ como indicado na Tabela 4.19.

As bandas de absorção em 1134 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} , 992 cm^{-1} e 924 cm^{-1} são características da sacarose, resultantes de vibrações de estiramento de C-O e C-C, mas a atribuição exata dessas bandas não é inequívoca.^{23,135} A banda em 979 cm^{-1} acredita-se estar associada principalmente com estiramentos C-C no anel, enquanto a banda em 1034 cm^{-1} estaria associada à vibração de estiramento C-O do grupo $\text{CH}_2 - \text{OH}$, já que o alongamento C-O no anel deverá contribuir para números de onda maiores.²³

A Figura 4.17 mostra a dependência da pressão de algumas bandas do infravermelho da sacarose até 5 GPa e a Tabela 4.19 apresenta uma tentativa de atribuição das bandas de absorção com base em uma compilação dos resultados encontrados na literatura para moléculas contendo ligações químicas semelhantes e em cálculos de primeiros princípios. A identificação das bandas de absorção acima de 5 GPa é complexa devido à diminuição de sua intensidade de acordo com o aumento da pressão.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 4.17, a maioria das bandas do infravermelho na sacarose aumentam alguns números de onda com o aumento da pressão. Isso é esperado para vibrações de alongamento devido à redução das distâncias interatômicas induzidas pelo aumento da pressão. A inclinação das curvas do gráfico depende do grupo específico e do modo vibracional responsável pela banda de infravermelho de cada curva da Figura 4.17. Pode-se notar que as bandas associadas ao hidrogênio ligado ao grupo hidroxila deslocam para números de onda menor com uma pressão crescente.^{139,140}

Grupos isolados de hidroxila raramente existem e, em hidratos de carbono, grupos O-H são geralmente envolvidos em ligações de hidrogênio intra e intermoleculares com outros grupos hidroxila. A estrutura molecular proposta para a sacarose, utilizando dados de

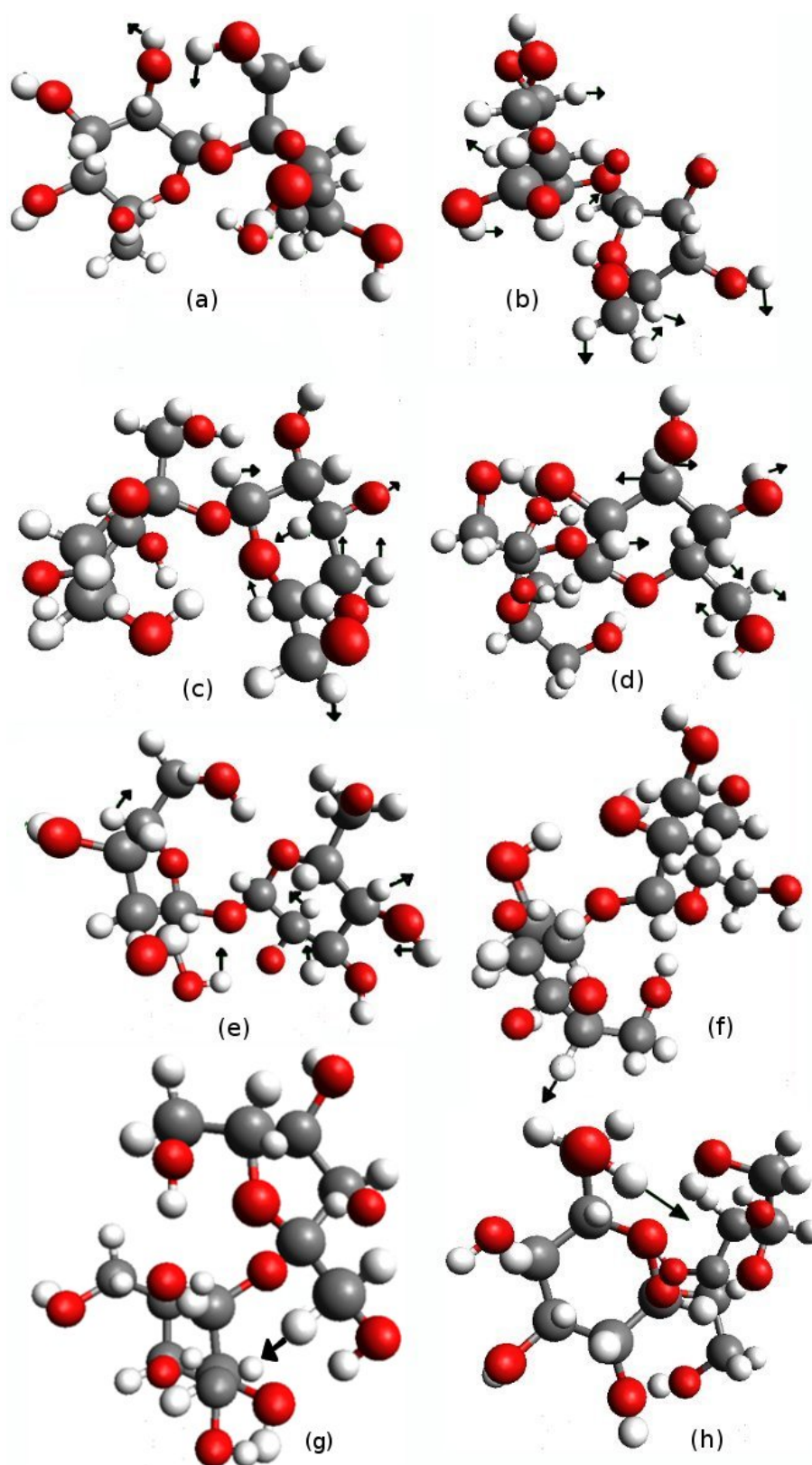


Figura 4.16: Representação de alguns modos vibracionais da molécula da sacarose. As setas representam os autovetores calculados para as faixas de infravermelho. (a) 867 cm^{-1} , (b) 942 cm^{-1} , (c) 1034 cm^{-1} , (d) 1208 cm^{-1} , (e) 1279 cm^{-1} , (f) 2940 cm^{-1} , (g) 2.970 cm^{-1} , (h) 3560 cm^{-1} . Carbono, oxigênio e átomos de hidrogênio são representados em cores cinza, vermelho e branco, respectivamente.

Tabela 4.19: Tentativa de atribuição de algumas bandas de absorção no infravermelho da sacarose (baseado em uma compilação dos resultados apresentados na literatura para moléculas similares e auxiliado por simulações de computador) e seu deslocamento com a pressão. Os números entre parênteses representam a incerteza estimada no último dígito significativo.

Banda IR $\nu(\text{cm}^{-1})$	Atribuição	$\left(\frac{d\nu}{dp}\right) \left(\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}}\right)$
867	$\text{CH}_2^{136,137}$ - Figura 4.16(a)	2.1(2)
942	CH_2 estiramento simétrico - Figura 4.16(b)	4.3(3)
1034	C-O-C estiramento (<i>heterocycle</i>) ¹³⁸ - Figura 4.16(c)	3.7(2)
1208	OH deformação assimétrica no anel ¹³⁸	3.0(2)
1238	Figura 4.16(d) and $\text{CH}_2^{136,137}$	2.8(2)
1279	CH_2 deformação angular - Figura 4.16(e)	1.9(2)
2940	CH_2 estiramento assimétrico ^{62,138} - Figura 4.16(f)	6.5(5)
2970	CH estiramento ^{62,138} - Figura 4.16(g)	5.7(4)
3560	hidrogênios não ligados O-H - Figura 4.16(h)	-4.9(5)

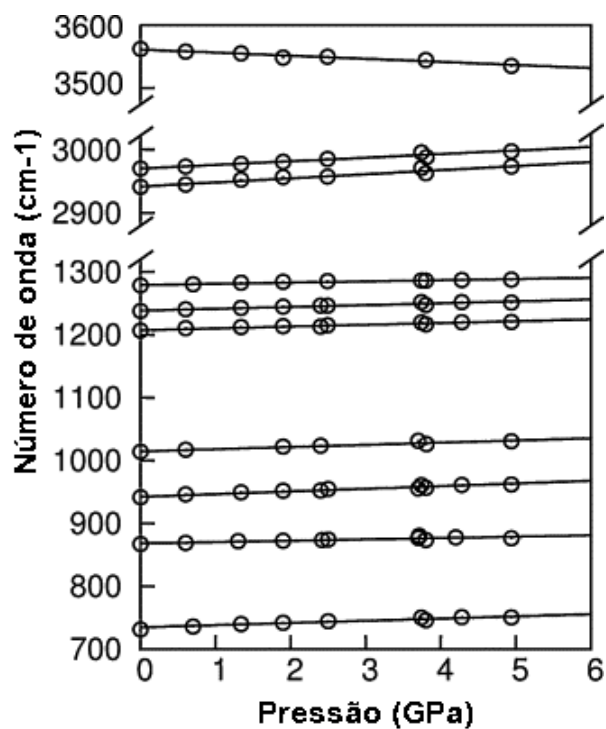


Figura 4.17: Número de Onda versus pressão para algumas bandas escolhidas da sacarose.

difração de nêutrons, envolve duas ligações intramoleculares e cinco ligações de hidrogênio intermoleculares como pode ser visto na Figura 4.18.⁸⁹

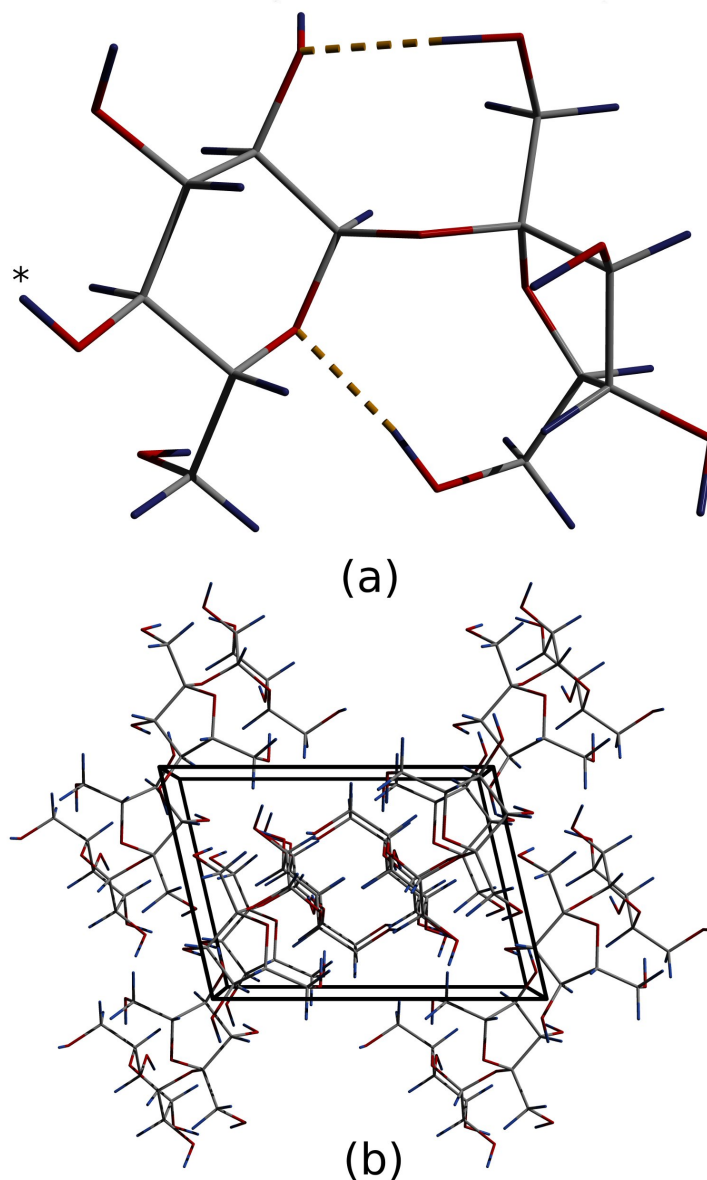


Figura 4.18: (a) representação esquemática da molécula da sacarose. As duas ligações de hidrogênio intramoleculares são representados como linhas tracejadas. O asterisco indica o grupo hidroxila O4 responsável pela banda de infravermelho em 3560 cm^{-1} . (b) arranjo espacial das moléculas da sacarose no cristal monoclinico. A célula unitária é desenhada em preto linhas grossas. Carbono, oxigênio e átomos de hidrogênio são representados em cores cinza, vermelho e azul, respectivamente.

O deslocamento por estiramento da banda O-H centrada na região de $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$ está relacionado a alterações na ligação de hidrogênio induzidas por pressão. O número de onda de vibração do estiramento O-H de um grupo hidroxila envolvido em uma ligação de hidrogênio deve ser menor em relação ao hidrogênio não ligado ao grupo tendo uma força de ligação constante devido a não localização de elétrons na estrutura dos hidrogênios ligados.²³

Após o aumento da pressão, tanto a banda O-H acima de 3000 cm^{-1} e o estiramento da banda O-H a 3560 cm^{-1} deslocam-se para números de onda menores. Para este último, $dv/dP = -4.9\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ está entre os valores encontrados para o álcool polivinílico e nylon-

66.¹⁴⁰ Os cálculos teóricos realizados ao nível DFT permitem atribuir inequivocamente esta banda infravermelho às vibrações de alongamento do pertence ao estiramento da banda O-HO(4) grupo hidroxila, que está representado com um asterisco na Figura 4.18. Este é o único grupo hidroxila no cristal da sacarose que não participa na ligação de hidrogênio.⁸⁹ Em pressão ambiente, a distância entre O(4) e os oxigênios mais próximos O(2), O(3) e O(6) são 2.838Å, 2.879Å e 3.373Å, respectivamente.

A mudança para números de onda mais baixos para a banda centrada em 3560 cm^{-1} , que pertence ao estiramento da banda O-H (Figura 4.19), indica que o O(4)-H tende a formar uma ligação de hidrogênio com alguns dos átomos de oxigênio acima mencionados em altas pressões. Dentre os resultados possíveis para esta ligação de hidrogênio, o átomo O(6), apesar de ser a mais distante do O(4), provavelmente é favorecido pelo O(4)-HO(6) com ângulo de 152.1°, que é muito maior do que os ângulos correspondentes com O(2) e O(3).

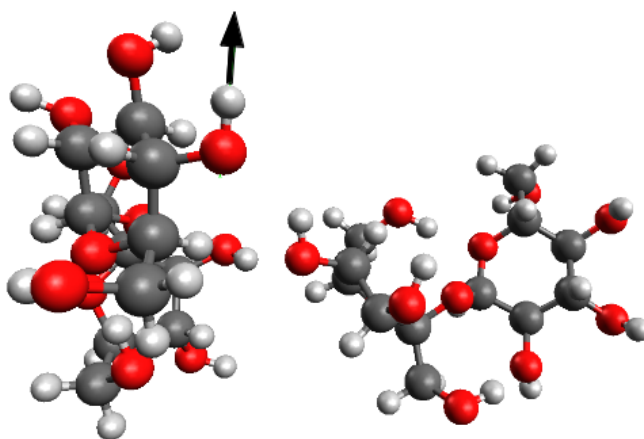


Figura 4.19: Representação do modo vibracional da banda O(4)-H para a faixa de infravermelho 3560 cm^{-1} da molécula da sacarose. Carbono, oxigênio e átomos de hidrogênio são representados em cores cinza, vermelho e branco, respectivamente.

O espectro de FTIR da sacarose ao aliviar a pressão até a atmosférica, partindo de 14 GPa, é quase idêntico ao espectro original, à pressão ambiente, o que indica claramente que o comportamento de cristais da sacarose é totalmente reversível dentro da faixa de pressão exploradas neste trabalho.

Capítulo 5

Conclusão

Para a realização deste trabalho foi necessário a construção de uma infraestrutura computacional que desse suporte ao alto poder computacional necessário para a realização dos cálculos de primeiros princípios. Na fase inicial deste trabalho optou-se por desenvolver, através de uma solução de computação distribuída, um *grid* computacional para que fosse possível a execução dos cálculos dentro de um intervalo de tempo hábil para o desenvolvimento deste trabalho de doutorado. Também foi construída uma infraestrutura baseada no paradigma de nuvem computacional para que fosse possível avaliar seu desempenho frente a utilização de *clusters*.

Foi construído o GridUCS, uma infraestrutura de grade computacional institucional desenvolvida para a execução de simulações de materiais avançados. A criação desta grade computacional disponibilizou, aos pesquisadores e alunos de pós-graduação na área de ciência de materiais, um poder computacional superior ao já disponível com os *clusters* de computadores, sem necessidade de um investimento em computadores dedicados. A partir do GridUCS, computadores que de outra forma estariam ociosos passaram a ser utilizados em uma plataforma de alto desempenho.

A estrutura desenvolvida conta atualmente com mais de 400 computadores, distribuídos entre 3 clusters de computadores e entre 9 laboratórios de ensino e acelerou significativamente a execução de simulações de materiais avançados. Com o uso do GridUCS simulações que demandariam meses de processamento nos *clusters* de computadores puderam ser realizadas em poucos dias.

O desempenho do GridUCS em comparação a infraestrutura de *cluster* é cinco vezes mais rápido. A aplicação da infraestrutura de grade computacional para processamento de tarefas do tipo *bag of task* se mostrou muito vantajosa em comparação a utilização de *clusters*.

Comparando o desempenho da nuvem computacional com a mesma infraestrutura sem a utilização da abstração de nuvem é possível observar que a nuvem tem um desempenho 20% inferior. Mesmo com desempenho inferior a infraestrutura de nuvem computacional é recomendada para aplicações que precisam de escalabilidade. Um ponto importante da utilização de uma nuvem computacional é a possibilidade de desvincular a máquina virtual responsável por realizar as simulações da máquina real que provê a infraestrutura de nuvem. Essa separação permite que máquinas virtuais possam ser migradas para diferentes estruturas físicas de nuvem.

É importante destacar que o desenvolvimento de uma infraestrutura de grade utilizando recursos não dedicados é uma tarefa de certa forma complexa que exige esforço e, principalmente, tempo. As maiores barreiras para o desenvolvimento de uma grade são, na maioria dos casos, principalmente culturais. Administradores dos laboratórios e adminis-

tradores de redes normalmente são contrários ao uso de plataformas no formato de Grade. Um dos principais motivos é a ingerência dos mesmos sobre essa infraestrutura, pois todo o processo de controle e execução não depende dos processos gerenciais que os mesmos realizam normalmente. Um outro ponto importante é o fato de que muitas vezes esses administradores supõe que a infraestrutura de grade vai interferir nas suas estruturas, o que não costuma acontecer pois a infraestrutura da grade é instalada numa estrutura a parte e é utilizada quando os equipamentos estão ociosos.

Neste trabalho utilizou-se de simulação computacional através de cálculos de primeiros princípios para auxiliar na interpretação de espectros no infravermelho da sacarose sob altas pressões e para calcular os espectros vibracionais de clatratos de carbono (materiais hipotéticos). Foram escolhidas estruturas que têm ligações de van der Waals como é o caso do grafite e da sacarose, e estruturas em que a interação existe mas não é significativa, como o diamante e os clatratos de carbono (C_{46} , Li_2C_{46} , Li_6C_{46} e Li_8C_{46}).

Os resultados obtidos para o clatrato C_{46} estão devidamente de acordo com os resultados que foram publicados na literatura⁶³ durante a realização deste trabalho. Observou-se uma divergência entre os resultados obtidos para o clatrato Li_8C_{46} em relação aos apresentados na literatura.⁷⁹ Na busca para encontrar o motivo dessas divergências, foram feitos comparativos entre os valores das distâncias C - C e as frequências de vibração para o Li_8C_{46} , diamante e os clatratos C_{46} , Li_2C_{46} e Li_6C_{46} . Os resultados obtidos sugerem que os valores publicados para as frequências de vibração do Li_8C_{46} devem ser revistos. A maior evidência para a existência de problemas nos resultados da literatura⁷⁹ é o valor do modo de vibração A_{1g} de estiramento da ligação C - C (Capítulo 4) cujo valor esperado deve estar entre 1240 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} , bem superior ao valor de 1080 cm^{-1} apresentado na literatura.⁷⁹

Nos experimentos realizados previamente a este trabalho para sacarose, o número de onda dos modos vibracionais da sacarose aumenta com a pressão em taxas que variam de $2\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ a $7\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, com exceção do número de onda para o modo de estiramento do O(4) do grupo hidroxila, que diminui com pressão conforme simulações conduzidas neste trabalho foi possível interpretar o espectro vibracional e identificar o motivo pelo qual o modo de vibração centrado em 3560 cm^{-1} se desloca para números de onda menores. O modo 3560 cm^{-1} pertence ao estiramento da banda O-H e o seu deslocamento para valores mais baixos deve-se ao fato de que o O(4)-H forma uma ligação de hidrogênio com um dos átomos de oxigênio em altas pressões. O cálculo de primeiros princípios permitiu atribuir a banda 3560 cm^{-1} às vibrações de alongamento do oxigênio.

O comportamento de todos os modos de vibração é completamente reversível após a liberação da pressão de 14 GPa, revelando a estabilidade dos anéis de cinco e seis átomos de estrutura da sacarose nesse intervalo de pressão.

Sugere-se, como trabalhos futuros, explorar as propriedades de outros clatratos de carbono, como forma de auxiliar num eventual processo de síntese, além de estudos da aplicação de técnicas de tolerância a falhas em infraestruturas computacionais de grids e nuvens não dedicadas, de modo a viabilizar a execução de simulações que hoje só são possíveis de serem realizadas em *clusters* dedicados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Giannozzi, P. et al. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21*, 395502.
- [2] Zhang, P.; Crespi, V. H.; Chang, E.; Louie, S. G.; Marvin, M. L. C. *Nature* **2001**, *409*, 69 – 71.
- [3] Nakano, A.; Bachlechner, M. E.; Kalia, R. K.; Lidorikis, E.; Vashishta, P.; Voyiadjis, G. Z.; Campbell, T. J.; Ogata, S.; Shimojo, F. *Computing in Science and Engg.* **2001**, *3*, 56–66.
- [4] Gillan, M. J. *Journal of Contemporary Physics* **1997**, *38*, 115 – 130, Taylor & Francis.
- [5] Cohen, M. L. *Solid State Communications* **1998**, *107*, 589 – 596.
- [6] Alf, D.; Gillan, M. J.; Price, G. D. *Nature* **1999**, *401*, 462 – 464.
- [7] Cavazzoni, C.; Chiarotti, G. L.; Scandolo, S.; Tosatti, E.; Bernasconi, M.; Parrinello, M. *Science* **1999**, *283*, 44–46.
- [8] Pisani, C. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, *463*, 125 – 137, Computational Chemistry 1997.
- [9] HONIG, M. J. Proceedings of the workshop on the present status and future developments of solid state chemistry and materials. 1998; Disponível em: <<http://chemgroups.ucdavis.edu/kauzlarich/>>. Acesso em: janeiro 2007.
- [10] CAVA, R.; DISALVO, F. NSF Workshop on Future Directions in Solid State Chemistry. 2001; Disponível em: <<http://chemgroups.ucdavis.edu/kauzlarich/>>. Acesso em: janeiro 2010.
- [11] Proceedings of the 2006 Materials Research Society Meeting. Boston, MA, USA, 2006.
- [12] Abraham, F. F.; Walkup, R.; Gao, H.; Duchaineau, M.; Diaz De La Rubia, T.; Seager, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, *99*, 5777–5782.
- [13] Buyya, R.; Szyperski, C. *Cluster computing*; Nova Science Publishers, 2001.
- [14] Thain, D.; Livny, M. In *The Grid: Blueprint for a New Computing Infrastructure*; Foster, I., Kesselman, C., Eds.; Morgan Kaufmann, 2003.
- [15] Foster, I., Kesselman, C., Eds. *The grid: blueprint for a new computing infrastructure*; Morgan Kaufmann Publishers Inc.: San Francisco, CA, USA, 1999.

- [16] Foster, I.; Kesselman, C.; Tueck, S. *The International Journal of High Performance Computing Applications* **2001**, *15*, 220–222.
- [17] Colombo, L.; Fasolino, A. *Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties: Beyond Nanotubes*, 1st ed.; Springer: NY, 2010.
- [18] Chalifoux, W. A.; Tykwinski, R. R. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 967–971.
- [19] Li, G.; Li, Y.; Liu, H.; Guo, Y.; Li, Y.; Zhu, D. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 3256–3258.
- [20] Sheng, X.-L.; Yan, Q.-B.; Ye, F.; Zheng, Q.-R.; Su, G. *Physical Review Letters* **2011**, *106*, 155703.
- [21] Minyaev, R.; Avakyan, V. *Doklady Chemistry* **2010**, *434*, 253–256, 10.1134/S0012500810100010.
- [22] Cranford, S. W.; Buehler, M. J. *Carbon* **2011**, *49*, 4111 – 4121.
- [23] Ottenhof, M.-A.; MacNaughtan, W.; Farhat, I. A. *Carbohydrate Research* **2003**, *338*, 2195 – 2202.
- [24] Yamaoka, S.; Kumar, M. D. S.; Kanda, H.; Akaishi, M. *Diamond and Related Materials* **2002**, *11*, 118 – 124.
- [25] Jornada, F. H.; Gava, V.; Martinotto, A. L.; Cassol, L. A.; Perottoni, C. A. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22*, 395402.
- [26] Grimme, S. *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [27] Tanenbaum, A. S. *Modern Operating Systems*, 3rd ed.; Prentice Hall Press: Upper Saddle River, NJ, USA, 2007.
- [28] Buyya, R. *High Performance Cluster Computing: Architectures and systems*; High Performance Cluster Computing; Prentice Hall PTR, 1999.
- [29] Cirne, W.; Paranhos, D.; Costa, L.; Santos-Neto, E.; Brasileiro, F.; Sauve, J.; Silva, F. A. B.; Barros, C. O.; Silveira, C. *2012 41st International Conference on Parallel Processing* **2003**, *0*, 407.
- [30] Anderson, D. P.; Cobb, J.; Korpela, E.; Lebofsky, M.; Werthimer, D. *Communications of the ACM* **2002**, *45*, 56–61.
- [31] Globus, The Globus Alliance. 2013; Disponível em: <<http://www.globus.org>>. Acesso em: maio de 2013.
- [32] Keller, R.; Gabriel, E.; Krammer, B.; Müller, M.; Resch, M. *Journal of Grid Computing* **2003**, *1*, 133–149.
- [33] Condor, Condor High Throughput Computing. 2013; Disponível em: <<http://www.cs.wisc.edu/condor/>>. Acesso em: maio de 2013.
- [34] Ourgrid, Ourgrid. 2013; Disponível em: <<http://www.ourgrid.org>>. Acesso em: maio de 2013.

- [35] Mell, P.; Grance, T. *The NIST Definition of Cloud Computing*; National Institute of Standards and Technology, Information Technology Laboratory, 2011.
- [36] Foster, I. T.; Zhao, Y.; Raicu, I.; Lu, S. *Computing Research Repository* **2009**, *abs/0901.0131*.
- [37] Amazon.com, Amazon Simple Storage Service (Amazon S3). 2013; Disponível em: <<http://aws.amazon.com/s3>>. Acesso em: maio de 2013.
- [38] Amazon.com, Amazon Elastic Compute Cloud (Amazon EC2). 2013; Disponível em: <<http://aws.amazon.com/ec2>>. Acesso em: maio de 2013.
- [39] Inc, R. U. Rackspace the open cloud company. 2013; Disponível em: <<http://www.rackspace.com>>. Acesso em: maio de 2013.
- [40] Lin, Q.; Qi, Z.; Wu, J.; Dong, Y.; Guan, H. *Journal of Systems and Software* **2012**, *85*, 2593 – 2603.
- [41] Kadir, A. A.; Xu, X.; Hammerle, E. *Robotics and Computer Integrated Manufacturing* **2011**, *27*, 494 – 508.
- [42] Jalote, P. *Fault tolerance in distributed systems.*; Prentice Hall, 1994.
- [43] Inc, E. S. Eucalyptus. 2013; Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com>>. Acesso em: maio de 2013.
- [44] Nebula, O. Open Nebula. 2013; Disponível em: <<http://www.opennebula.org>>. Acesso em: maio de 2013.
- [45] Toraldo, G. *OpenNebula 3 Cloud Computing*; Community experience distilled; Packt Publishing, 2012.
- [46] Nurmi, D.; Wolski, R.; Grzegorzczak, C.; Obertelli, G.; Soman, S.; Youseff, L.; Zagorodnov, D. The Eucalyptus Open-Source Cloud-Computing System. 2009.
- [47] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, 1996.
- [48] Miller, F.; Vandome, A.; McBrewster, J. *Adiabatic Theorem: Quantum Mechanics, Max Born, Vladimir Fock, Eigenvalue, Eigenvector and Eigenspace, Perturbation Theory (quantum Mechanics), Hamiltonian (quantum Mechanics), Spectrum (functional Analysis)*; Alphascript Publishing, 2009.
- [49] Figueiredo, C. A. Estrutura e propriedades elásticas das fases α e γ -ZrW₂O₈. M.Sc. thesis, UCS, Caxias do Sul, 2007.
- [50] Ziegler, T. *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 651–667.
- [51] Gebauer, R.; Baroni, S. *Physical Review B* **2000**, *61*, R6459–R6462.
- [52] Grimme, S. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [53] Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [54] Gunnarsson, O.; Lundqvist, B. I. *Physical Review B* **1976**, *13*, 4274–4298.

- [55] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [56] Perdew, J. P.; Yue, W. *Physical Review B* **1986**, *33*, 8800–8802.
- [57] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 5622–5629.
- [58] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Reviews of Modern Physics* **1992**, *64*, 1045–1097.
- [59] Tyuterev, V.; Vast, N. *Computational Materials Science* **2006**, *38*, 350 – 353.
- [60] Umari, P.; Pasquarello, A. *Diamond and Related Materials* **2005**, *14*, 1255 – 1261, SMAC '04 Conference Proceeding S.I. - Proceedings of the 5th Specialist Meeting on Amorphous Carbon.
- [61] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, 1st ed.; Editora Livraria de Física: São Paulo - Brasil, 2004.
- [62] B., C. N. *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd ed.; Academic Press, 1975.
- [63] Connétable, D. *Physical Review B* **2010**, *82*, 075209.
- [64] Kawaji, H.; Horie, H.-o.; Yamanaka, S.; Ishikawa, M. *Physical Review Letters* **1995**, *74*, 1427–1429.
- [65] Connétable, D.; Timoshevskii, V.; Masenelli, B.; Beille, J.; Marcus, J.; Barbara, B.; Saitta, A. M.; Rignanese, G.-M.; Mélinon, P.; Yamanaka, S.; Blase, X. *Physical Review Letters* **2003**, *91*, 247001.
- [66] Kasper, J. S.; Hagemuller, P.; Pouchard, M.; Cros, C. *Science* **1965**, *150*, 1713–1714.
- [67] Fang, S. L.; Grigorian, L.; Eklund, P. C.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Kawaji, H.; Yamanaka, S. *Physical Review B* **1998**, *57*, 7686–7693.
- [68] Kahn, D.; Ping Lu, J. *Physical Review B* **1997**, *56*, 13898–13901.
- [69] San-Miguel, A.; Kéghélian, P.; Blase, X.; Mélinon, P.; Perez, A.; Itié, J. P.; Polian, A.; Reny, E.; Cros, C.; Pouchard, M. *Physical Review Letters* **1999**, *83*, 5290–5293.
- [70] San Miguel, A.; Melinon, P.; Blase, X.; Tournus, F.; Connetable, D.; Reny, E.; Yamanaka, S.; Itie, J. P.; Cros, C.; Pouchard, M. *High Pressure Research* **2002**, *22*, 539–544.
- [71] San-Miguel, A.; Toulemonde, P. *High Pressure Research* **2005**, *25*, 159–185.
- [72] Yamanaka, S. *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 1901–1915.
- [73] Colonna, F.; Fasolino, A.; Meijer, E. *Solid State Communications* **2012**, *152*, 180 – 184.
- [74] Blase, X.; Gillet, P.; San Miguel, A.; Melinon, P. *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 215505.

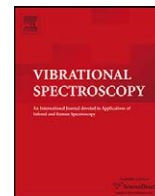
- [75] Adams, G. B.; O’Keeffe, M.; Demkov, A. A.; Sankey, O. F.; Huang, Y.-M. *Physical Review B* **1994**, *49*, 8048–8053.
- [76] Perottoni, C. A.; da Jornada, J. A. H. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, *13*, 5981.
- [77] Spagnolatti, I.; Bernasconi, M.; Benedek, G. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **2003**, *34*, 63–67, 10.1140/epjb/e2003-00197-0.
- [78] Blase, X. *Physical Review B* **2003**, *67*, 035211.
- [79] Rey, N.; Munoz, A.; Hernandez, P. R.; Miguel, A. S. *Journal of Physics Condensed Matter* **2008**, *20*, 215218.
- [80] Connetable, D.; Blase, X. *Applied Surface Science* **2004**, *226*, 289 – 297, EMRS 2003 Symposium F, Nanostructures from Clusters.
- [81] Zipoli, F.; Bernasconi, M.; Benedek, G. *Physical Review B* **2006**, *74*, 205408.
- [82] Timoshevskii, V.; Connétable, D.; Blase, X. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 1385–1387.
- [83] Saito, S.; Oshiyama, A. *Physical Review B* **1995**, *51*, 2628–2631.
- [84] Bernasconi, M.; Gaito, S.; Benedek, G. *Physical Review B* **2000**, *61*, 12689–12692.
- [85] Connétable, D.; Timoshevskii, V.; Masenelli, B.; Beille, J.; Marcus, J.; Barbara, B.; Saitta, A. M.; Rignanese, G.-M.; Mélinon, P.; Yamanaka, S.; Blase, X. *Physical Review Letters* **2003**, *91*, 247001.
- [86] Ramachandran, G. K.; Dong, J.; Diefenbacher, J.; Gryko, J.; Marzke, R. F.; Sankey, O. F.; McMillan, P. F. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *145*, 716 – 730.
- [87] McNaught, A. D.; Wilkinson, A. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; M. Nic, M., Jirat, J., Kosata, B., Jenkins, A., Eds.; IUPAC, 1997; Vol. 2nd; pp 2007–2007.
- [88] Hynes, R. C.; Le Page, Y. *Journal of Applied Crystallography* **1991**, *24*, 352–354.
- [89] Brown, G. M.; Levy, H. A. *Acta Crystallographica Section B* **1973**, *29*, 790–797.
- [90] Beevers, C. A.; McDonald, T. R. R.; Robertson, J. H.; Stern, F. *Acta Crystallographica* **1952**, *5*, 689–690.
- [91] Ceperley, D. M. *Reviews of Modern Physics* **1999**, *71*, S438–S443.
- [92] do Rio Grande do Sul, U. F. Centro Nacional de Supercomputação. <http://www.cesup.ufrgs.br>, Acessado em 10 de junho de 2012.
- [93] LNCC, Ambiente de Grade do LNCC. 2013; Disponível em: <<https://www.portalgrid.lncc.br>>. Acesso em: maio de 2013.
- [94] LCC-CENAPAD, Grade GIGA - O Projeto Grade GIGA. 2013; Disponível em: <<http://www.lcc.ufmg.br/grade-giga/grade-giga.html>>. Acesso em: maio de 2013.

- [95] Kegel, D. Remote Network Boot via PXE. 2005; Disponível em: <<http://www.kegel.com/linux/pxe.html>>. Acesso em: maio de 2013.
- [96] Oliveira, J. P. Wake on LAN mini HOWTO. 2005; Disponível em: <<http://gsd.di.uminho.pt/jpo/software/wakeonlan/mini-howto/wol-mini-howto.html>>. Acesso em: maio de 2013.
- [97] Gridmpi, Gridmpi. 2013; Disponível em: <<http://www.gridmpi.org>>. Acesso em: maio de 2013.
- [98] Community, J. The Joomla CMS. 2013; Disponível em: <<http://www.joomla.org>>. Acesso em: maio de 2013.
- [99] Pickett, W. E. *Computer Physics reports* **1989**, 9, 115 – 197.
- [100] Hamann, D. R.; Schlüter, M.; Chiang, C. *Physical Review Letters* **1979**, 43, 1494–1497.
- [101] Vanderbilt, D. *Physical Review B* **1990**, 41, 7892–7895.
- [102] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Physical Review B* **1992**, 46, 6671–6687.
- [103] Zhi-Jian, F.; Guang-Fu, J.; Xiang-Rong, C.; Qing-Quan, G. *Communications in Theoretical Physics* **2009**, 51, 1129.
- [104] Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, 105, 9982–9985.
- [105] Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 1372–1377.
- [106] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 11623–11627.
- [107] Feynman, R. P. *Physical Review* **1939**, 56, 340–343.
- [108] Nielsen, O. H.; Martin, R. M. *Physical Review B* **1985**, 32, 3780–3791.
- [109] Baroni, S.; de Gironcoli, S.; Dal Corso, A.; Giannozzi, P. *Reviews of Modern Physics* **2001**, 73, 515–562.
- [110] Baroni, S.; Giannozzi, P.; Testa, A. *Physical Review Letters* **1987**, 58, 1861–1864.
- [111] Gonze, X. *Physical Review A* **1995**, 52, 1096–1114.
- [112] Becke, A. D. *Phys Rev A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [113] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys Rev B* **1988**, 37, 785–789.
- [114] Tozzini, V.; Bizzarri, A. R.; Pellegrini, V.; Nifosi, R.; Giannozzi, P.; Iuliano, A.; Cannistraro, S.; Beltram, F. *Chemical Physics* **2003**, 287, 33 – 42.
- [115] Group, O. M. *OMG Unified Modeling Language (OMG UML), Infrastructure, V2.1.2*; 2007.
- [116] Wu, Q.; Yang, W. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, 116, 515–524.

- [117] Sleight, A. *Endeavor* **1995**, *19*, 64–68.
- [118] Giannozzi, P. Pseudopotential Carbon BLYP 2s2 2p2 l=1 local Martins-Troullier. 2001.
- [119] Mounet, N.; Marzari, N. *Physical Review B* **2005**, *71*, 205214.
- [120] Press, W.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes (Fortran version)*, 1st ed.; Cambridge University Press, 1989; p 305.
- [121] Harlow, G. E.; Davies, R. M. *Elements* **2005**, *1*, 67–70.
- [122] Warren, J. L.; Yarnell, J. L.; Dolling, G.; Cowley, R. A. *Physical Review* **1967**, *158*, 805–808.
- [123] Vavilov, V. S. *Physics-Uspekhi* **1993**, *36*, 1083.
- [124] Keesom, P. H.; Pearlman, N. *Physical Review* **1955**, *99*, 1119–1124.
- [125] Grimsditch, M. H.; Ramdas, A. K. *Physical Review B* **1975**, *11*, 3139–3148.
- [126] Donohue, J. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1975**, *79*, 110–110.
- [127] Pavone, P.; Karch, K.; Schütt, O.; Strauch, D.; Windl, W.; Giannozzi, P.; Baroni, S. *Physical Review B* **1993**, *48*, 3156–3163.
- [128] Trucano, P.; Chen, R. *Nature* **1975**, *258*, 136 – 137.
- [129] Badding, J. V.; Scheidemantel, T. J. *Solid State Communications* **2002**, *122*, 473 – 477.
- [130] Solozhenko, V. L.; Kurakevych, O. O.; Solozhenko, E. G.; Chen, J.; Parise, J. B. *Solid State Communications* **2006**, *137*, 268 – 271.
- [131] Hanfland, M.; Beister, H.; Syassen, K. *Physical Review B* **1989**, *39*, 12598–12603.
- [132] Boettger, J. C. *Physical Review B* **1997**, *55*, 11202–11211.
- [133] Ribeiro, G.; Costa, T.; Pereira, A.; Cassol, L.; Perottoni, C.; Balzaretto, N. *Vibrational Spectroscopy* **2011**, *57*, 152 – 156.
- [134] Piermarini, G. J.; Block, S.; Barnett, J. D.; Forman, R. A. *Journal of Applied Physics* **1975**, *46*, 2774–2780.
- [135] Cadet, F.; Offmann, B. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1997**, *45*, 166–171.
- [136] Mahdad-Benzerdjeb, A.; Taleb-Mokhtari, I.; Sekkal-Rahal, M. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, *68*, 284 – 299.
- [137] Pavlovic, S.; Brandao, P. R. G. *Minerals Engineering* **2003**, *16*, 1117 – 1122, Froth Flotation.
- [138] Cael, J. J.; Gardner, K. H.; Koenig, J. L.; Blackwell, J. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *62*, 1145–1153.

- [139] Pimentel, G. C.; Sederholm, C. H. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*, 639–641.
- [140] Reynolds, J.; Sternstein, S. S. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, *41*, 47–50.

Apêndice A - Artigos Publicados



In situ infrared spectroscopy study of sucrose up to 14 GPa

G.C. Ribeiro^a, T.M.H. Costa^b, A.S. Pereira^c, L.A. Cassol^{d,f,*}, C.A. Perottoni^e, N.M. Balzaretti^a

^a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brazil

^b Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brazil

^c Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brazil

^d Centro Universitário Franciscano, 97010-032 Santa Maria – RS, Brazil

^e Universidade de Caxias do Sul, 95070-560 Caxias do Sul – RS, Brazil

^f Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 April 2011

Received in revised form 6 June 2011

Accepted 17 June 2011

Available online 24 June 2011

Keywords:

Sucrose

Infrared spectroscopy

High pressure

ABSTRACT

The effect of high pressure on the vibrational modes of sucrose was investigated up to 14 GPa by *in situ* infrared spectroscopy using a diamond anvil cell. It was observed a shift toward higher frequencies induced by pressure for the modes associated to CH, CO and CC vibrations, as expected. On the other hand, both the OH stretching broad band around 3200–3600 cm⁻¹ and the well-defined band associated to the non-bonded OH of sucrose shifted to lower frequencies, thus indicating, in the latter case, the formation of a hydrogen bond induced by pressure. The overall behavior of the infrared spectrum under pressure was completely reversible upon pressure release, revealing the stability of sucrose up to 14 GPa under nearly hydrostatic conditions.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Sucrose (2-[3,4-dihydroxy-2,5-bis(hydroxymethyl) oxolan-2-yl] oxy-6-(hydroxymethyl) oxane-3,4, 5-triol, C₁₂H₂₂O₁₁) is the most common form of sugar readily available as a pure enantiomer and the principal product of photosynthesis [1]. The non-planar sucrose molecule (Fig. 1) exhibits five- and six-atoms rings and eight hydroxyl groups. Sucrose crystals are monoclinic, space group P2₁, with two molecules per unit cell. Slightly different experimental results for the cell parameters are found in the literature [1–3]. According to Brown *et al.*, the lattice parameters values are $a = 10.8633 \text{ \AA}$, $b = 8.7050 \text{ \AA}$, $c = 7.7585 \text{ \AA}$, and $\beta = 102.945^\circ$ at 300 K [2].

The stability of the sucrose structure was already investigated under temperature and under high pressure and high temperature simultaneously. It is well known that, for temperatures higher than 185 °C, there is a dramatic degradation of the sugar structure [4]. On the other hand, Yamaoka *et al.* found that the pyrolysis of sucrose under high pressure produces diamond grains from a dissolution-precipitation reaction of a mixture of a C–O–H fluid and graphite confined for long processing times under high temperature and high pressure conditions [5]. However, as far as we know, there is no systematic study about the effect of high pressure on the sucrose

structure. In this work we studied the behavior of the vibrational modes of sucrose under high pressure in order to investigate the stability of the crystal structure along the pressure induced changes in volume and bond lengths.

The Fourier-transform infrared (FTIR) absorption spectrum of sucrose was measured in a diamond anvil cell (DAC) *in situ* for pressures up to 14 GPa. The assignment of the peaks observed in the sucrose FTIR spectrum was accomplished based on a compilation of results from the literature and with the aid of first-principles calculations.

2. Experimental and computational techniques

The samples consisted of a mixture of 5 wt% of sucrose (commercial refined sugar cane) and 95 wt% of KBr. A Piermarini – Block design diamond anvil cell was used with a gasket made of Inconel with a 250 μm hole. Potassium bromide acted as a soft pressure transmitting medium which is transparent in the infrared region of interest in this work. The pressure inside the cell was measured by the ruby fluorescence technique [6].

The FTIR spectra were collected in transmittance mode in the range from 350 to 4500 cm⁻¹ using a Bomem MB100 spectrometer. The measurements were performed *in situ*, with the sample inside the DAC, for different values of pressure up to 14 GPa, at room temperature. The resolution was 4 cm⁻¹ and the spectra were collected after 256 scans for each value of pressure.

The optimization of the structure and the calculation of the IR spectrum of sucrose were performed using the Quantum

* Corresponding author at: Centro Universitário Franciscano, 97010-032 Santa Maria – RS, Brazil. Tel.: +55 5532201200.

E-mail address: lacassol@unifra.br (L.A. Cassol).

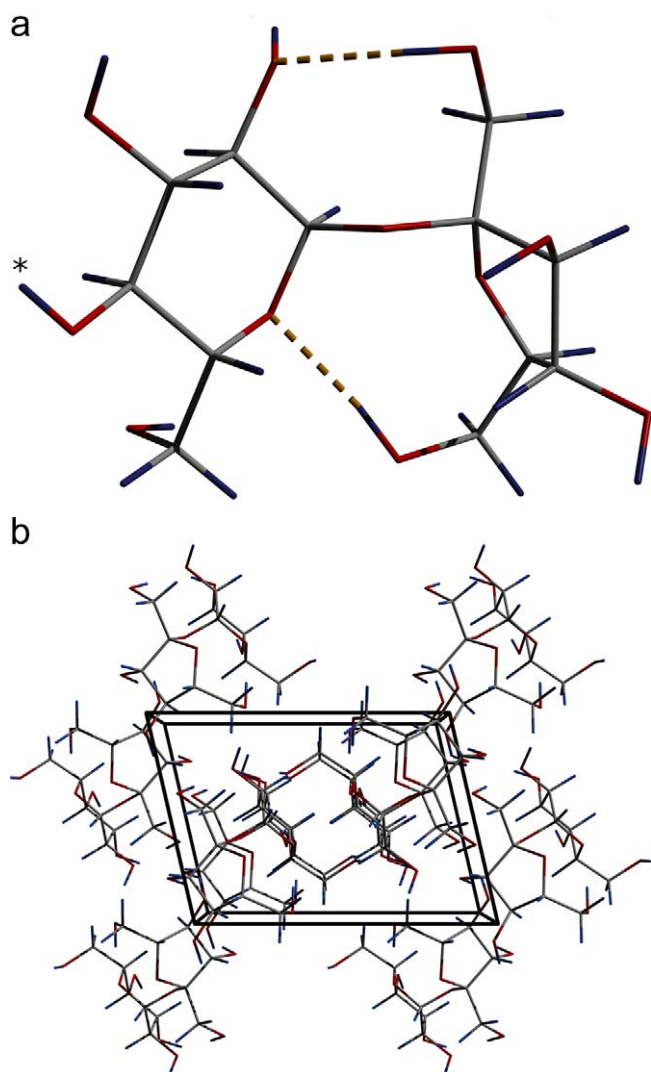


Fig. 1. (a) Schematic representation of the sucrose molecule. The two intramolecular hydrogen bonds are represented as dashed lines. The asterisk signals the O4 hydroxyl group responsible for the IR band at 3560 cm^{-1} . (b) Spatial arrangement of sucrose molecules in the monoclinic crystal. The unit cell is drawn in black thick lines. Carbon, oxygen, and hydrogen atoms are represented in gray, red, and blue colors, respectively.

Espresso suite [7]. The calculations were performed according to Density Functional Theory (DFT) using the Becke–Lee–Yang–Parr exchange and correlation functional [8,9]. Valence electron orbitals were expanded using a plane-wave basis set while core electrons were represented by norm-conserving pseudopotentials (Martin–Troullier for carbon and oxygen, and Von Barth–Car for hydrogen) [10].

The energy cutoff for the wave function was set to 100 Ry, with a dual of 4 corresponding to a charge density cutoff of 400 Ry. The sucrose infrared spectrum was calculated using density functional perturbation theory [11]. Sampling of the Brillouin zone was restricted to the Γ point ($k=0$) and the structure optimization was performed according to the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) algorithm [12].

The thresholds for energy and force convergence were set to 10^{-7} Ry and 10^{-4} Ry/bohr, respectively. Dispersion interaction was taken into account in an approximate way using the semiempirical correction proposed by Grimme, with a scale factor of 1.2 and a cut-off radius of 200 bohr [13].

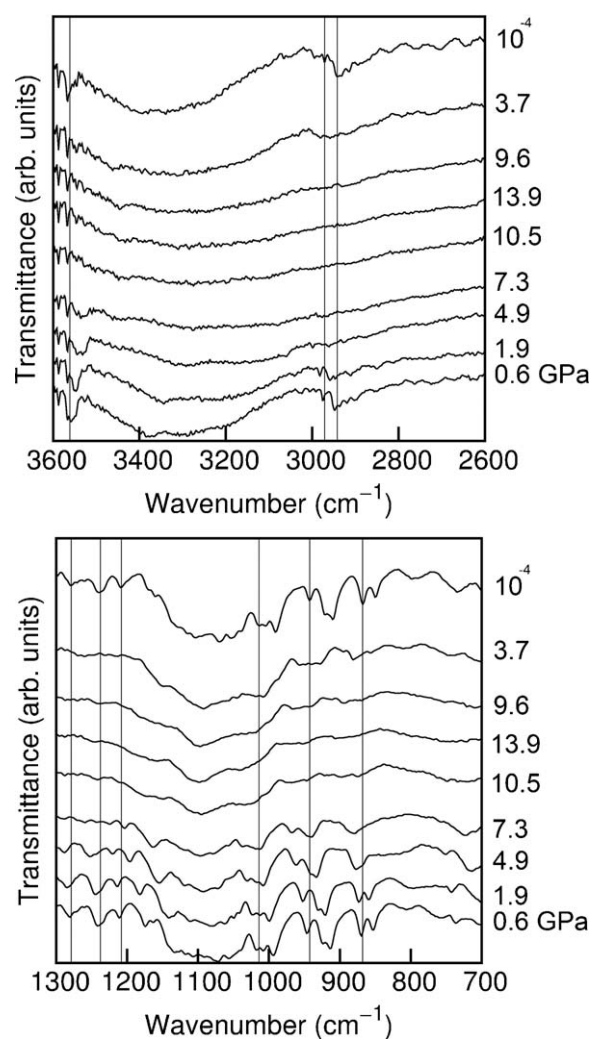


Fig. 2. FTIR spectra of sucrose dispersed in KBr in the DAC. For both panels, the spectra were taken consecutively from below, at the pressures indicated at right. The thin vertical lines indicate the wavenumbers, at ambient pressure, of the bands assigned in Table 1.

3. Results and discussion

The sucrose lattice parameters calculated *ab initio*, $a = 10.5562\text{ \AA}$, $b = 8.4723\text{ \AA}$, $c = 7.5965\text{ \AA}$, $\beta = 101.697^\circ$, are in very good agreement with the experimental values at room temperature [2]. Contrarily to the usual tendency of DFT calculations to overestimate the lattice parameters, the slightly smaller calculated values indicate that the dispersion interaction and hydrogen bonding between the molecules in the sucrose crystal were overestimated by the semiempirical correction employed in our calculations.

Fig. 2 shows the evolution with pressure of the sucrose infrared spectrum up to 14 GPa at room temperature. The analysis of the influence of pressure on the sucrose crystal structure by FTIR spectroscopy in the mid-IR is restricted to the window provided by the diamond anvils. Accordingly, the spectral range from 1900 to 2600 cm^{-1} is inaccessible due to the infrared absorption bands of diamond. This is not a matter of concern as most of the sucrose IR bands are found below 1600 cm^{-1} and above 2800 cm^{-1} . The IR absorption bands of sucrose become increasingly weak and less defined upon increasing pressure, particularly above 5 GPa.

The interpretation of the vibrational spectra of organic materials use to be rather complex and several assignments are available in the literature. For sucrose in particular, there are two molecular

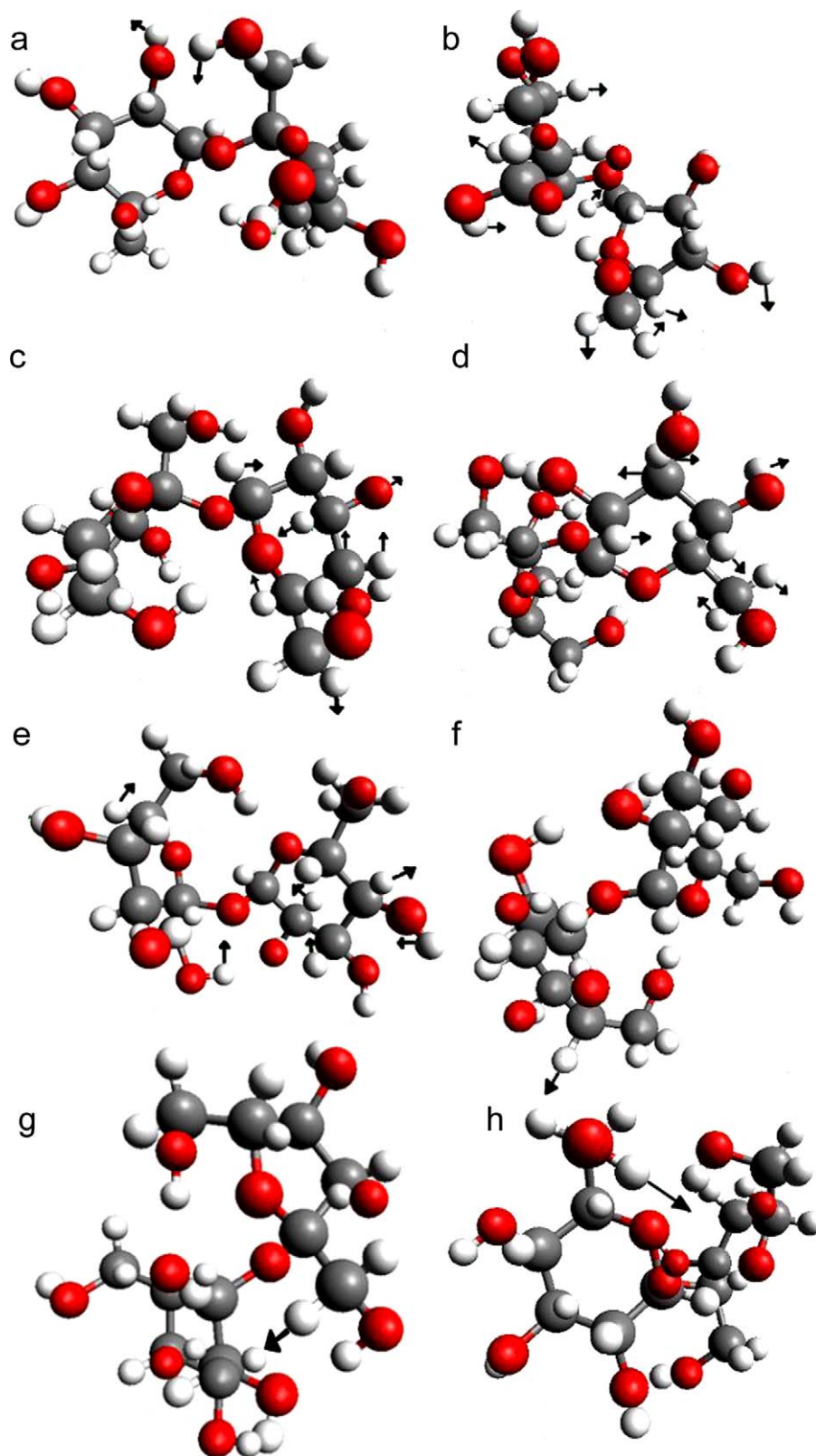


Fig. 3. Representation of some vibrational modes of the sucrose molecule. The arrows represent the calculated eigenvectors for the IR bands at (a) 868, (b) 942, (c) 1014, (d) 1208, (e) 1279, (f) 2940, (g) 2970, and (h) 3560 cm^{-1} . Carbon, oxygen, and hydrogen atoms are represented in gray, red, and white colors, respectively.

units per unit cell, performing a total of 90 atoms and $3N - 3 = 267$ vibrational modes, all of them both infrared and Raman active. The large number of vibrational modes in sucrose difficult even more their assignment because, as expected there is not a perfect match

between the experimental and calculated IR absorption spectra. Moreover, the superposition of modes in the infrared spectrum also complicates the precise determination of the shift with pressure for each specific absorption band. Fig. 3 shows the representation of

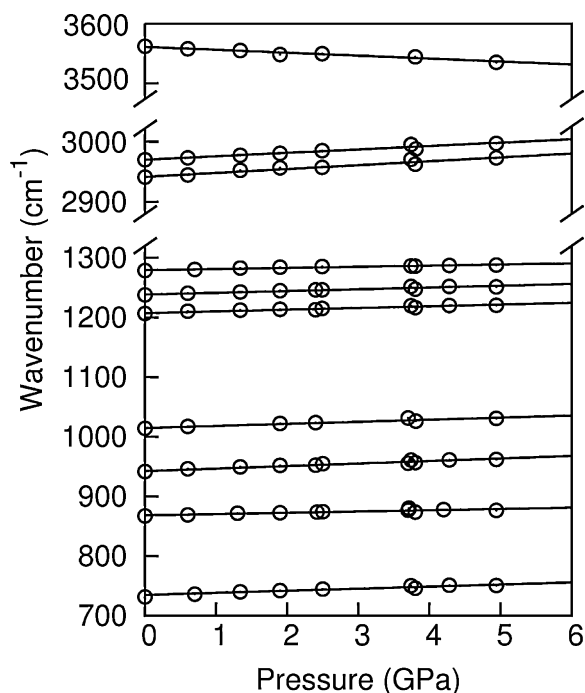


Fig. 4. Pressure dependence of the wavenumber for some selected bands of sucrose.

the calculated eigenvectors for some assigned IR bands, as obtained from DFT calculations.

The absorption bands at 1134, 1048, 992 and 924 cm^{-1} are characteristic of sucrose, resulting from C–O and C–C stretching vibrations, but the precise assignment of these bands is not unequivocal [4,14]. The band at 979 cm^{-1} is believed to be associated mostly with stretching vibrations C–C in the ring while the band at 1034 cm^{-1} would be associated to C–O stretching vibration of the $\text{CH}_2\text{-OH}$ group, since the other C–O stretching in the ring is expected to contribute at higher wavenumbers [4].

Fig. 4 shows the pressure dependence of some sucrose IR bands up to 5 GPa and Table 1 presents a tentative assignment of those absorption bands based on a compilation of results found in the literature for molecules containing similar chemical bonds and on first-principles calculations. The identification of the absorption bands above 5 GPa was complicated by the decrease of their intensity upon increasing pressure.

Most of the sucrose IR bands shift to higher wavenumbers upon pressure increase, as should be expected for stretching vibrations due to the reduction in the interatomic distances induced by increasing pressure. The band shift depends on the specific group and vibrational mode responsible for the IR band.

Table 1

Tentative assignment of some sucrose IR absorption bands (based on a compilation of results presented in the literature for similar molecules and aided by computer simulations) and their shift with pressure. The figures in parenthesis represent the estimated uncertainty in the last significant digit.

IR band $\nu(\text{cm}^{-1})$	Assignment	$(d\nu/dp)$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)
868	CH_2 [17,18] – Fig. 3(a)	2.1(2)
942	CH_2 symmetric stretching – Fig. 3(b)	4.3(3)
1014	C–O–C stretching (heterocycle) [19] – Fig. 3(c)	3.5(2)
1208	OH deformation asymmetric ring mode [19]	2.9(2)
1238	Fig. 3(d) and CH_2 [17,18]	3.0(2)
1279	CH_2 rocking – Fig. 3(e)	1.9(2)
2940	CH_2 asymmetric stretching [19,20] – Fig. 3(f)	6.5(5)
2970	CH stretching [19,20] – Fig. 3(g)	5.7(4)
3560	Non-hydrogen bonded O–H – Fig. 3(h)	–4.9(5)

Noteworthy, the bands associated to hydrogen-bonded hydroxyl groups shift to lower wavenumbers with increasing pressure [15,16].

Isolated hydroxyl groups rarely exist and, in carbohydrates, O–H groups are usually involved in intra- and intermolecular hydrogen bonding with other hydroxyl groups. The molecular structure proposed for sucrose using neutron-diffraction data, involves two intra and five intermolecular H-bonds (see Fig. 1) [2].

The shift of the O–H stretching band centered in the region around 3200–3600 cm^{-1} is related to changes in hydrogen bonding induced by pressure. The O–H stretching vibration wavenumber for a hydroxyl group involved in a hydrogen bond should be lower in wavenumber compared to the non-hydrogen bonded group since the former will have a lower bond force constant due to the electron delocalization in the hydrogen bonded structure [4].

Upon increasing pressure, both the broad O–H band around 3200–3600 cm^{-1} and the well-defined O–H stretching band at 3560 cm^{-1} exhibit negative shift. For the latter, $d\nu/dP = -4.9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ is in between the values reported for polyvinyl alcohol and nylon-66 [16]. The theoretical calculations performed at the DFT level of theory allows to unambiguously assign this IR band to the stretching vibration of the O(4) hydroxyl group (marked with an asterisk in Fig. 1). This is the only hydroxyl group in the sucrose crystal that does not take part in hydrogen bonding [2]. Indeed at room pressure, the distances between O(4) and the nearest acceptor oxygens O(2), O(3) and O(6) are relatively large for hydrogen bonding, namely 2.838 Å, 2.879 Å and 3.373 Å, respectively.

The shift to lower wavenumbers for the band centered at 3560 cm^{-1} indicates that the O(4)–H group tends to form a hydrogen bond with some of the above mentioned oxygen atoms at high pressures. Among the possible acceptors for this hydrogen bond, the O(6) atom, in spite of being the most distant from O(4), is probably favored by the O(4)–O(6) angle of 152.1°, which is much greater than the corresponding angles with O(2) and O(3).

Interestingly, the FTIR spectrum of sucrose upon releasing pressure from 14 GPa is almost identical to the original spectrum at room pressure, which clearly indicates that the behavior of sucrose crystals is entirely reversible within the pressure range explored in this study.

4. Conclusion

The wavenumber of the vibrational modes of sucrose increases with pressure at rates ranging from 2 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ to 7 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, with exception of the wavenumber for the OH stretching modes, and that of the O(4)–H hydroxyl group in particular, which decreases with pressure, thus indicating the formation of a hydrogen bond induced by high pressure. The behavior of all vibrational modes is completely reversible after pressure release from 14 GPa, revealing the stability of the five- and six-atoms rings of sucrose structure within this pressure range, at room temperature.

Acknowledgements

First-principles calculations were performed at the Centro Nacional de Supercomputação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CESUP/UFRGS). The authors thank Renan F. L. Lorenzi for his help in conducting some exploratory experiments on this subject. This work received partial support from the Brazilian agencies CNPq, MCT/PRONEX and FAPERGS.

References

- [1] R.C. Hynes, Y. Le Page, J. Appl. Crystallogr. 24 (1991) 352–354.
- [2] G.M. Brown, H.A. Levy, Acta Crystallogr. B 29 (1973) 790–797.

- [3] J.C. Hanson, L.C. Sieker, L.H. Jensen, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 797–808.
- [4] M.A. Ottenhof, W. MacNaughtan, I.A. Farhat, *Carbohydr. Res.* 338 (2003) 2195–2202.
- [5] S. Yamaoka, M.D.S. Kumar, H. Kanda, M. Akaishi, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 118–124.
- [6] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 2774–2780.
- [7] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Mater.* 21 (2009) 395502, 19pp.
- [8] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [9] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [10] V. Tozzini, A.R. Bizzarri, V. Pellegrini, R. Nifos, P. Giannozzi, A. Iuliano, S. Cannistraro, F. Beltram, *Chem. Phys.* 287 (2003) 33–42.
- [11] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515–562.
- [12] W. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes (Fortran version)*, 1st edn., Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [13] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799.
- [14] F. Cadet, B. Offmann, *J. Agric. Food Chem.* 45 (1997) 166–171.
- [15] G.C. Pimentel, C.H. Sederholm, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 639–641.
- [16] J. Reynolds, S.S. Sternstein, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 47–50.
- [17] A. Mahdad-Benzerdjeb, I. Taleb-Mokhtari, M. Sekkal-Rahal, *Spectrochim. Acta A* 68 (2007) 284–299.
- [18] S. Pavlovic, P.R.G. Brandao, *Miner. Eng.* 16 (2003) 1117–1122.
- [19] J.J. Cael, K.H. Gardner, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1145–1153.
- [20] N.B. Colthup, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd edn., Academic Press, San Diego, 1975.