

## Geração de Nanotubos com energia mínima usando REBO2

**Thiago de Oliveira Quinelato** - thiago.quinelato@ice.ufjf.br

**Patrícia Cordeiro Pereira Pampanelli**- patricia.pampanelli@ice.ufjf.br

**Pedro Henrique Fialho**- pedro.fialho@ice.ufjf.br

**Thales Luis Rodrigues Sabino** - tluis@ice.ufjf.br

**Marcelo Bernardes Vieira** - marcelo.bernardes@ice.ufjf.br

**Marcelo Lobosco** - marcelo.lobosco@ice.ufjf.br

Departamento de Ciência da Computação

**Sócrates de Oliveira Dantas** - dantas@fisica.ufjf.br

Departamento de Física

Universidade Federal de Juiz de Fora, Cidade Universitária

CEP: 36036-330 - Juiz de Fora, MG, Brasil

**Vitor Rafael Coluci** - coluci@ifi.unicamp.br

Instituto de Física Gleb Wataghin

Universidade Estadual de Campinas

Cidade Universitária Zeferino Vaz

CEP: 13083-970 - Campinas, SP, Brasil

**Resumo.** *O tratamento de nanoestruturas é essencial para o desenvolvimento de diversas tecnologias. A estrutura inicial é obtida através da geração de malhas hexagonais paramétricas. O potencial REBO2 é aplicado para ajustar o modelo até que a configuração de energia mínima seja obtida. Esta malha pode ser utilizada por um sistema de dinâmica molecular para simulação e análise de propriedades físicas. Resultados experimentais demonstram que essa abordagem é promissora no sentido de se obter objetos com geometria arbitrária.*

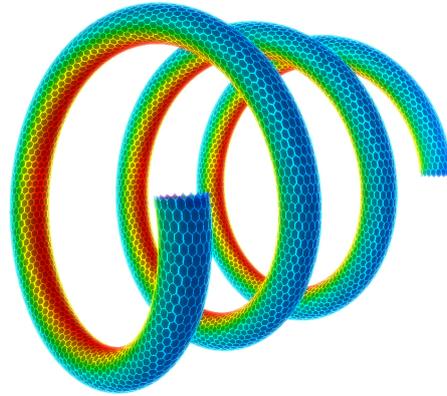
**Keywords:** *nanotubos de carbono, potencial REBO2, dinâmica molecular, otimização de malhas*

### 1. INTRODUÇÃO

A análise de nanoestruturas é fundamental para diversas aplicações. A obtenção destas exige atenção especial devido ao alto custo computacional associado à resolução numérica dos modelos físicos. As estruturas iniciais são modeladas através de um método de geração de malhas hexagonais paramétricas (Pampanelli et al., 2009). Tem-se como objetivo ajustar essas estruturas a partir de uma superfície de energia mínima. Essa configuração é alcançada através da aplicação do potencial REBO2 (Brenner et al., 2002). Desta forma, os átomos do sistema se deslocam somente sobre uma superfície de energia mínima. O argumento inicial para o método são as coordenadas espaciais  $X = \{(x_i, y_i, z_i) \mid x_i, y_i, z_i \in \mathbb{R}, i = 1, 2, \dots, n\}$ , onde  $n$  é o número de átomos do modelo, de tal forma que  $ArgMin_X$  minimize  $E_b(X)$ , onde  $E_b$  é dado pelo potencial REBO2. Ao final do processo tem-se como saída o conjunto de coordenadas  $X$  que minimizam a energia do sistema.

Um aspecto que pode ser analisado na estrutura resultante são as regiões de maior energia (Fig.1), de onde determinados átomos podem ser removidos, respeitando condições específicas.

No artigo (László & Rassat, 2003) utiliza-se o potencial de Brenner, onde nanotubos simples são construídos de forma que, quando em estado de equilíbrio, adquiram a forma de hélice ou toro. No trabalho (Chuang et al., 2008) essa construção é feita utilizando somente informações geométricas do modelo, não considerando simulações físicas.



**Figura 1:** São destacadas em vermelho as regiões de maior energia. As regiões em azul encontram-se com menor energia.

## 2. FUNDAMENTOS

Nesta seção apresentamos o potencial REBO2 (Brenner et al., 2002) e o método de geração de malhas hexagonais paramétricas (Pampanelli et al., 2009). O potencial REBO2 é utilizado para calcular a energia das malhas resultantes do método de geração de malhas.

### 2.1 Geração dos Nanotubos

Obter e manipular nanoestruturas de forma eficiente é fundamental para a simulação. Um método para esta etapa do trabalho é proposto em (Pampanelli et al., 2009). A geração de malhas paramétricas a partir de um modelo bidimensional permite obter uma grande variedade de estruturas. A Fig. 2 apresenta as etapas do método descrito nas seções seguintes.

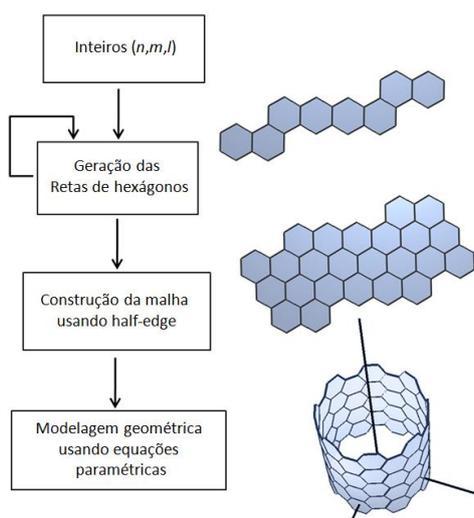
**Índices de Hamada** Para realizar a geração eficiente de malhas hexagonais, é utilizada uma modelagem baseada nos índices de Hamada (Hamada et al., 1992), comumente utilizada na representação de nanotubos de carbono. Esta abordagem consiste em dois inteiros positivos  $n$  e  $m$  que definem a estrutura do nanotubo de carbono. É acrescentado um terceiro índice  $l$  que determina sua extensão.

O método é baseado no algoritmo de Bresenham para traçado de retas em dispositivos matriciais (Bresenham, 1965). Neste trabalho, o algoritmo é modificado para gerar retas em malhas hexagonais. Esta reta é definida pelo *vetor chiral*  $\vec{c}_h$ , obtido através dos índices  $(n, m)$  (Fig. 3), definido como:

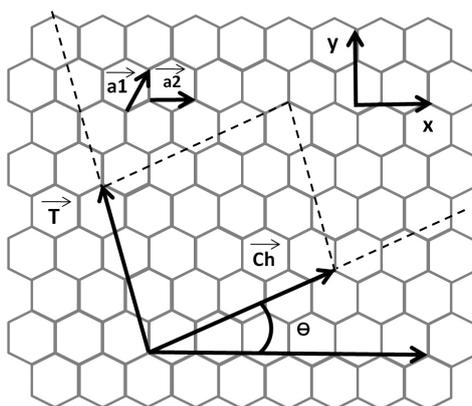
$$\vec{c}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1)$$

onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são vetores unitários da malha hexagonal.

**Geração do plano** Os índices  $(n, m, l)$  definem uma rotação arbitrária na malha hexagonal capaz de representar os três tipos de nanotubos de parede simples: *zigzag*, *armchair* e *chiral* (Kharissova et al., 2007).



**Figura 2:** Primeiramente, são determinados os inteiros  $(n,m,l)$ . É gerada uma sequência de retas. O resultado é armazenado para processamento posterior.



**Figura 3:** Elementos geométricos considerados pelo método.

Esta etapa do método consiste em decidir sucessivamente quais hexágonos representam a melhor aproximação para reta dada pelo *vetor chiral*. Obtida esta sequência de hexágonos, é possível construir uma região retangular, de acordo com o índice  $l$ , agrupando  $l + 1$  retas geradas na primeira etapa do método. Uma característica importante é que todas as retas geradas são idênticas, permitindo rápida modificação no comprimento do tubo.

**Construção da malha usando *half-edges*** A construção eficiente das estruturas pode ser feita, nesta etapa, introduzindo equações paramétricas para, a partir do plano de hexágonos, obter diversas outras estruturas. Esta abordagem fornece grande número de estruturas de interesse para pesquisa em áreas como a Física e Química.

Durante o processo de simulação, é necessário modificar o modelo rapidamente. Desta forma, optou-se pela utilização da estrutura *half-edges* para armazenar as informações espaciais e de vizinhança dos átomos do sistema. Esta estrutura é muito utilizada devido a sua grande eficiência em malhas dinâmicas.

## 2.2 POTENCIAL REBO2

A energia potencial total  $E_b$  de um sistema pode ser obtida a partir da soma das interações entre os átomos desse sistema e seus vizinhos mais próximos, como mostrado pela Eq. 2 (Brenner et al., 2002).

$$E_b = \sum_i \sum_{j(j>i)} [V^R(r_{ij}) - b_{ij}V^A(r_{ij})] \quad (2)$$

Os termos  $V^R$  e  $V^A$  representam, respectivamente, a repulsão e a atração interatômicas e variam conforme a distância  $r_{ij}$  entre os átomos  $i$  e  $j$ . A função  $b_{ij}$  está relacionada à ordem da ligação entre os átomos  $i$  e  $j$  e agrega também a influência que átomos próximos exercem sobre a energia da ligação. Essa função é baseada em quatro termos:

$$b_{ij} = \frac{b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}}{2} + b_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH} \quad (3)$$

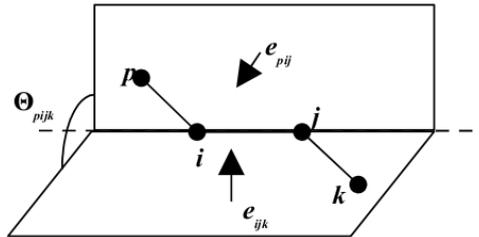
Os valores para as funções  $b_{ij}^{\sigma-\pi}$  e  $b_{ji}^{\sigma-\pi}$  são influenciados pelo número de coordenação local e pelos ângulos formados entre a ligação  $i-j$  e os átomos vizinhos de  $i$  e de  $j$ , respectivamente. A fim de garantir que apenas os vizinhos mais próximos dos átomos  $i$  e  $j$  serão considerados no cálculo da Eq. (3), a função de corte a seguir é utilizada:

$$f_{ij}^c(r) = \begin{cases} 1 & r < D_{ij}^{min} \\ \left[ 1 + \cos\left(\frac{\pi(r-D_{ij}^{min})}{D_{ij}^{max}-D_{ij}^{min}}\right) \right] / 2 & D_{ij}^{min} \leq r \leq D_{ij}^{max} \\ 0 & r > D_{ij}^{max} \end{cases} \quad (4)$$

onde  $D_{ij}^{min}$  e  $D_{ij}^{max}$  são, respectivamente, iguais a 1.7 e 2.0. Neste intervalo, a contribuição que os átomos vizinhos exercem na ligação varia suavemente de 1.0 a 0.0 para o intervalo  $[D_{ij}^{min}, D_{ij}^{max}]$ .

O termo  $b_{ij}^{RC}$  na Eq. (3) está relacionado à energia de radicais e à conjugação de ligações  $\pi$ . Sua incorporação ao potencial permite a inclusão dos efeitos da conjugação na energia da ligação considerando apenas as interações entre os vizinhos mais próximos dos átomos  $i$  e  $j$ .

O termo  $b_{ij}^{DH}$  fornece um modelo das forças que atuam sobre o ângulo diedral definido pelo plano formado pelas ligações  $p-i$  e  $i-j$  e pelo plano formado pelas ligações  $i-j$  e  $j-k$ , para cada um dos vizinhos  $p$  e  $k$  dos átomos  $i$  e  $j$ , respectivamente, como ilustrado na Fig. 4 (Wang, 2006).

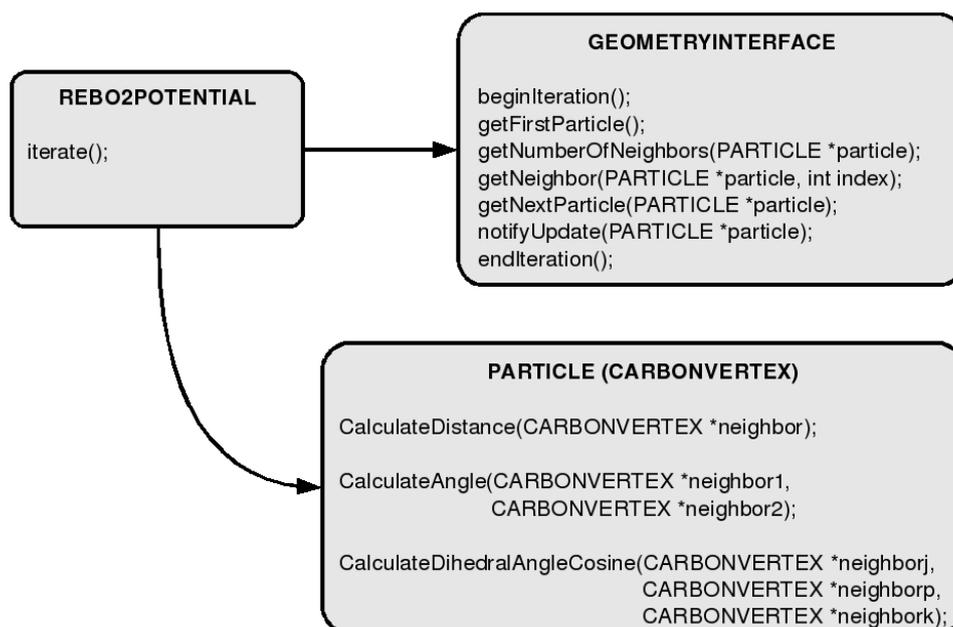


**Figura 4:** Ângulo diedral formado pelos átomos  $p$ ,  $i$ ,  $j$  e  $k$ .

Apesar de não considerar as torções em ligações simples e as interações entre os átomos mais afastados, o potencial apresentado tem larga utilização, uma vez que exige menos esforço computacional que outros métodos sem comprometer a correlação dos valores obtidos com resultados experimentais (WenXing et al., 2004), (Wang et al., 2005).

### 3. MODELO COMPUTACIONAL

O modelo computacional proposto conta com três classes, conforme mostrado na Fig. 5. A criação de classes é importante para organizar a implementação da simulação, uma vez que o potencial é composto por termos com muitos detalhes.



**Figura 5:** Classes e métodos propostos para a implementação.

Cada partícula gerada (Fig. 2) é representada por um objeto da classe PARTICLE, que possui métodos responsáveis pelos cálculos de distância e angulação entre a partícula e seus átomos vizinhos mais próximos. O cálculo do cosseno do ângulo diedral (Fig. 4) também tem sua implementação nesta classe. A classe CARBONVERTEX herda esses métodos e foi modelada para representar um átomo de carbono.

A classe GEOMETRYINTERFACE é a responsável por manter consistentes as relações de vizinhança entre as partículas do sistema e por organizar os átomos e seus vizinhos em forma de lista. O armazenamento da informação de vizinhança entre as partículas tem o objetivo de diminuir o número de partículas analisadas para o cálculo da energia potencial em cada átomo do sistema, uma vez que somente a influência das partículas mais próximas ao átomo é considerada.

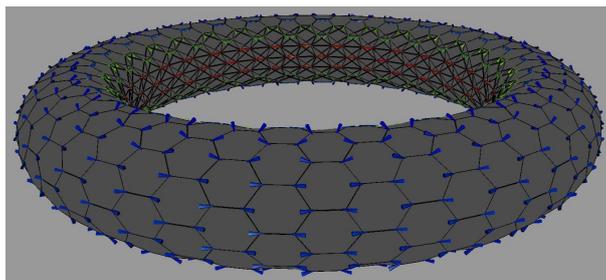
Por fim, a classe REBO2POTENTIAL controla as iterações e provê métodos para o cálculo de cada termo do potencial, bem como de seus gradientes, fazendo uso dos métodos das duas classes já apresentadas.

O método proposto neste trabalho consiste na aplicação do potencial (Sec. 2.2) sobre as estruturas geradas através do processo descrito na Fig. 2 para obter sistemas com energia mínima. A obtenção dessa configuração tem como objetivo otimizar a análise de propriedades físicas das estruturas geradas.

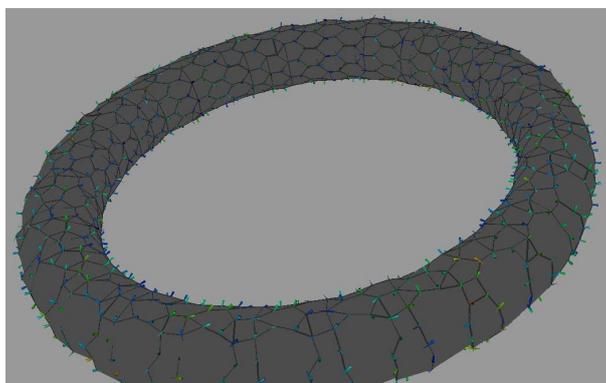
## 4. RESULTADOS

A Fig. 6 apresenta a configuração inicial da malha que será otimizada, com 1120 vértices. Pode-se perceber que os átomos centrais estão destacados com cor vermelha denotando uma região com maior variação de energia. Após 8000 iterações, foi obtida a estrutura apresentada na Fig. 7. Para essa simulação, não foi removido nenhum vértice da malha. A tendência observada é a evolução para um objeto que não tem a forma da superfície original.

Com a remoção de 56 átomos do anel central, notou-se a tendência da estrutura se adaptar de forma a apresentar energia menor que a da superfície original, porém mantendo a sua forma, conforme pode ser visto nas Figuras 8, 9, 10, 11 e 12.



**Figura 6:** Toro com a aplicação de uma iteração do potencial REBO2. Em destaque o vetor aceleração de cada átomo.

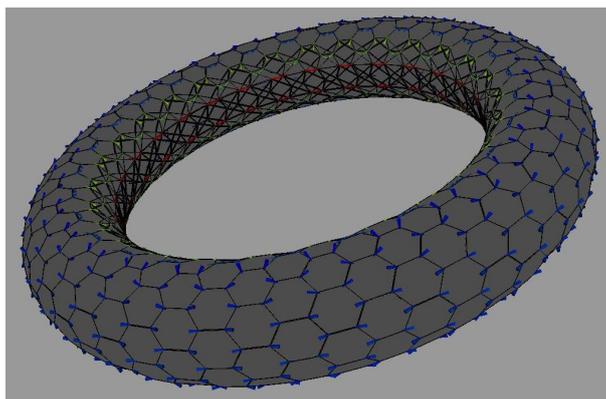


**Figura 7:** Toro após 8000 iterações do potencial REBO2.

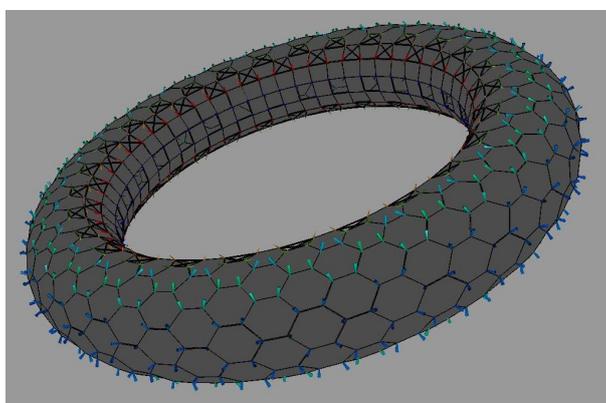
## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos um método para obtenção de estruturas com superfície de energia suficientemente reduzida para ser condição inicial de um método de simulação de dinâmica molecular. Foi implementado o potencial REBO2, que utiliza uma função de corte (Eq. 4) para a formação de uma vizinhança de átomos evitando, com isso, o tratamento do sistema como um problema dos  $n$ -corpos. Esse aspecto do potencial diminui o custo computacional necessário para a otimização da malha.

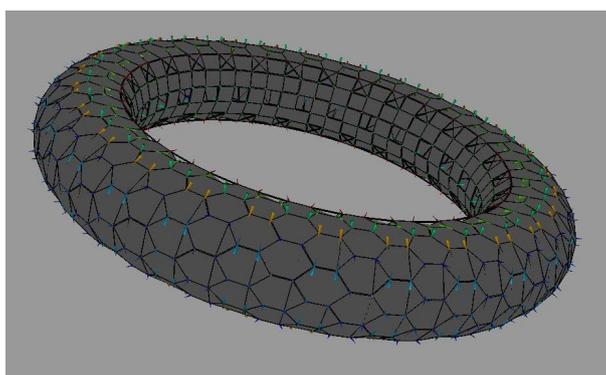
Do ponto de vista geométrico da otimização de malhas, o comportamento do sistema diante de outras definições de vizinhanças deve ser observado. Um exemplo é o tratamento da vizinhança vinculado ao conceito de *half-edges* (Fig. 2). Esse tratamento acrescenta uma restrição ao número de vizinhos, já que a malha gerada pelo processo descrito na Sec. 2.1 é trivalente.



**Figura 8:** Toro com a aplicação de uma iteração do potencial REBO2, após a remoção dos átomos do anel central.

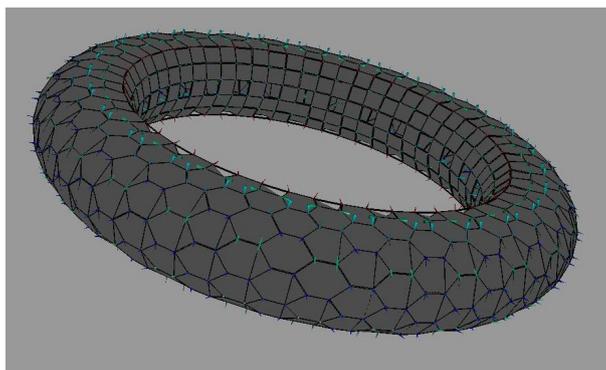


**Figura 9:** Toro com a aplicação de 100 iterações do potencial REBO2, após a remoção dos átomos do anel central.

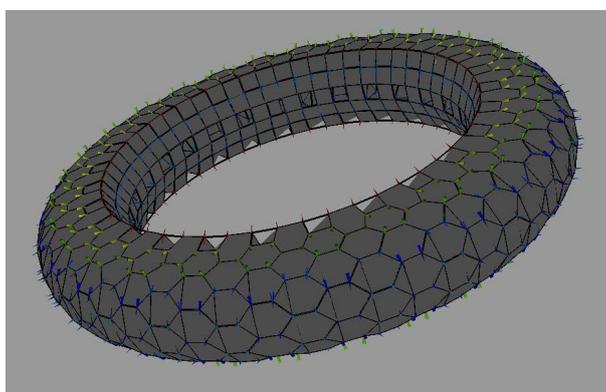


**Figura 10:** Toro com a aplicação de 300 iterações do potencial REBO2, após a remoção dos átomos do anel central.

Como trabalho futuro, pretende-se utilizar k-vizinhos, vinculados ou não ao conceito de *half-edges*, o que representa um relaxamento na restrição de vizinhança. Vale ressaltar que essa característica do sistema afeta diretamente o custo computacional da otimização. Outra abordagem futura se refere à análise de superfícies que apresentem topologias diferentes da do



**Figura 11:** Toro com a aplicação de 500 iterações do potencial REBO2, após a remoção dos átomos do anel central.



**Figura 12:** Toro com a aplicação de 1000 iterações do potencial REBO2, após a remoção dos átomos do anel central.

toro e do cilindro.

Pretendemos, ainda, elaborar uma versão do simulador voltada para utilização em GPUs, uma vez que essa arquitetura é altamente paralelizada, o que favorece a análise simultânea de vários pontos da malha. Com isso, esperamos gerar resultados em menos tempo, sem perder precisão na simulação, além de ter um ambiente que propicie a análise de malhas maiores ou mais densas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte dado ao desenvolvimento deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- Brenner, D. W., Shenderova, O. A., Harrison, J. A., Stuart, S. J., Ni, B., & Sinnott, S. B., 2002. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, n. 4, pp. 783–802.
- Bresenham, J., 1965. Algorithm for computer control of a digital plotter. *IBM Systems Journal*, vol. 4, n. 1, pp. 25–30.

- Chuang, C., Fan, Y.-C., & Jin, B.-Y., 2008. Generalized classification scheme of toroidal and helical carbon nanotubes. *American Chemical Society*.
- Hamada, N., Sawada, S.-i., & Oshiyama, A., 1992. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, n. 10, pp. 1579–1581.
- Kharissova, O. V., Rangel-Cardenas, J., & Casta, M. G., 2007. Structural computing of Hamada parameters for carbon nanotubes processed by microwave heating. *Innovative Computing, Information and Control, International Conference on*, vol. 0, pp. 357.
- László, I. & Rassat, A., 2003. The geometric structure of deformed nanotubes and the topological coordinates. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, vol. 43, n. 2, pp. 519–524.
- Pampanelli, P. P. C., Peçanha, J. P., Campos, A. M., Vieira, M. B., Lobosco, M., & de Oliveira Dantas, S., 2009. Rectangular hexagonal mesh generation for parametric modeling. In *Proceedings*, Los Alamitos. IEEE Computer Society.
- Wang, Y., Wang, X., Ni, X., & Wu, H., 2005. Simulation of the elastic response and the buckling modes of single-walled carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, vol. 32, n. 2, pp. 141 – 146.
- Wang, Z., 2006. *Reactive empirical bond-order (REBO) potential*.
- WenXing, B., ChangChun, Z., & WanZhao, C., 2004. Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 352, n. 1-4, pp. 156 – 163.

**Abstract.** *The processing of nanostructures is an important task for the development of several technologies. The initial structure of an object is obtained by the generation of parametric hexagonal meshes. The REBO2 potential is applied to adjust the model until the distribution with minimal energy is obtained. This mesh can be used by a system for molecular dynamics simulation and analysis of physics properties. Experimental results show that this approach is promising for providing objects with arbitrary geometry.*

**Keywords:** *carbon nanotubes, REBO2 potential, molecular dynamics, mesh optimization*