

Fellipe Lara Aparecida

Estudo Estrutural de Nanoporos
Metálicos Pelo Método de Gradiente
Conjugado com Potencial TB-SMA

Juiz de Fora
2013

Fellipe Lara Aparecida

Estudo Estrutural de Nanoporos
Metálicos Pelo Método de Gradiente
Conjugado com Potencial TB-SMA

Dissertação apresentada ao Departamento
de Física do Instituto de Ciências Exatas
da Universidade Federal de Juiz de Fora,
para a obtenção de Título de Mestre em
Física.

Orientador: Fernando Sato

Juiz de Fora
2013

Aluno, Nome C.

Estudo Estrutural de Nanoporos Metálicos Pelo Método de Gradiente Conjugado com Potencial TB-SMA

77 páginas

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora. Departamento de Física.

1. Otimização
2. Gradiente Conjugado
3. Nanoporos

I. Universidade Federal de Juiz de Fora. Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Física.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr.
Nome

Prof. Dr.
Nome

Prof. Dr.
Fernando Sato

À Inez Lara, por todos os sacrifícios e por todas as lágrimas.

Vai! Vai! Vai!
E grita ao mundo
Que você está certo
Você aprendeu tudo
Enquanto estava mudo
Agora é necessário
Gritar e cantar Rock
E demonstrar o teorema da vida
E os macetes do xadrez
Do xadrez!...

Você tem as respostas
Das perguntas
Resolveu as equações
Que não sabia
E já não tem mais nada
O que fazer a não ser
Verdades e verdades
Mais verdades e verdades
Para me dizer
A declarar!...

Raul Seixas e Paulo Coelho

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Dr. Fernando Sato, pela orientação, pelo programa gerador de coordenadas e pela implementação dos códigos do potencial e das forças. Agradeço, também, ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, aos técnicos, à seção administrativa e professores. Agradeço às instituições de fomento FAPEMIG, CAPES, e CNPQ. Agradeço aos meus amigos pela força e por todos os brindes, à minha família pelo amor e pelo suporte. Por último, e não menos importante, agradeço a Sylvia, cujo amor me faz viver.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um código computacional para otimização de geometria de *clusters* metálicos. Para a otimização das coordenadas foi utilizado o método do gradiente conjugado não linear. Foi utilizado o potencial *Tight-Binding* com aproximação de segundos momentos (TB-SMA). As estruturas estudadas foram construídas nas direções cristalográficas fundamentais $[1\ 0\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$ e $[1\ 1\ 1]$. Foi utilizado, também, o cálculo da função de distribuição radial para apresentar a geometria das estruturas otimizadas. Um estudo complementar de compressão e alongamento foi realizado para as estruturas não otimizadas e otimizadas para verificar o comportamento das curvas de stress-strain das mesmas. Deste último estudo pode-se verificar uma situação limite em que estrutura sobrevive sem sofrer deformações permanentes.

Palavras-chave: Otimização, Gradiente Conjugado, Nanoporos

Abstract

This work aims to develop a computer code for geometry optimization of metal clusters. For the optimization of the coordinates we used the nonlinear conjugate gradient method. To describe the interactions between atoms we used the tight-binding potential with the second moments approximations (TB-SMA). The studied structures were built on the fundamental crystallographic directions $[1\ 0\ 0]$ $[1\ 1\ 0]$ and $[1\ 1\ 1]$. In order to elucidate good optimized structures we used the radial distribution function calculations. An additional study of compression and stretching was performed for the non-optimized and optimized structures to verify the behavior of the stress-strain curves. The stress-strain curves have shown the threshold situation in which the structures survives without permanent deformations.

Keywords: Optimization, Conjugate Gradient, Nanopores

Lista de Figuras

1.1 Nanoporo	2
2.1 Clusters Au 1 0 0	8
2.2 Clusters Au 1 1 0	9
2.3 Clusters Au 1 1 1	9
2.4 Cascas Esféricas	11
2.5 Função de Distribuição Radial	12
2.6 RDF para Au 100	14
2.7 RDF para Au 110	15
2.8 RDF para Au 111	16
3.1 Fluxograma SD	18
3.2 Fluxograma CG	28
3.3 RDF para Au 100	30
3.4 RDF para Au 110	31
3.5 RDF para Au 111	32
4.1 Stress Normal e de cisalhamento	34
4.2 SSC Sistema 1 Au 1 0 0	38
4.3 SST Sistema 1 Au 1 0 0	38
4.4 SSC Sistema 2 Au 1 0 0	39

4.5	SST Sistema 2 Au 1 0 0	39
4.6	SSC Sistema 1 Au 1 1 0	40
4.7	SST Sistema 1 Au 1 1 0	40
4.8	SSC Sistema 2 Au 1 1 0	41
4.9	SST Sistema 2 Au 1 1 0	41
4.10	SSC Sistema 1 Au 1 1 1	42
4.11	SST Sistema 1 Au 1 1 1	42
4.12	SSC Sistema 2 Au 1 1 1	43
4.13	SST Sistema 2 Au 1 1 1	43
A.1	Fluxograma CG-SD	50
A.2	Fluxograma RDF	52
B.1	Compressão Au 1 0 0 sistema 1 original	54
B.2	Compressão Au 1 0 0 sistema 1 otimizado	55
B.3	Compressão Au 1 0 0 sistema 2 original	56
B.4	Compressão Au 1 0 0 sistema 2 otimizado	57
B.5	Tensão Au 1 0 0 sistema 1 original	58
B.6	Tensão Au 1 0 0 sistema 1 otimizado	59
B.7	Tensão Au 1 0 0 sistema 2 original	60
B.8	Tensão Au 1 0 0 sistema 2 otimizado	61
B.9	Compressão Au 1 1 0 sistema 1 original	62
B.10	Compressão Au 1 1 0 sistema 1 otimizado	63
B.11	Compressão Au 1 1 0 sistema 2 original	64
B.12	Compressão Au 1 1 0 sistema 2 otimizado	65
B.13	Tensão Au 1 1 0 sistema 1 original	66
B.14	Tensão Au 1 1 0 sistema 1 otimizado	67
B.15	Tensão Au 1 1 0 sistema 2 original	68

B.16 Tensão Au 1 1 0 sistema 2 otimizado	69
B.17 Compressão Au 1 1 1 sistema 1 original	70
B.18 Compressão Au 1 1 1 sistema 1 otimizado	71
B.19 Compressão Au 1 1 1 sistema 2 original	72
B.20 Compressão Au 1 1 1 sistema 2 otimizado	73
B.21 Tensão Au 1 1 1 sistema 1 original	74
B.22 Tensão Au 1 1 1 sistema 1 otimizado	75
B.23 Tensão Au 1 1 1 sistema 2 original	76
B.24 Tensão Au 1 1 1 sistema 2 otimizado	77

Lista de Tabelas

3.1	Algoritmo para o método SD	18
3.2	Otimização com o método SD	20
3.3	Otimização com o método CG	29

Nomenclatura

CFC	Cúbica de Face Centrada
CG	Gradiente Conjugado Não-Linear
eV	elétron-volt
FR	Método Fletcher-Reeves
GCL	Gradiente Conjugado Linear
PR	Método Polak-Ribière
RDF	Função de Distribuição Radial
SD	<i>Steepest Descent</i>
SSC	<i>Stress-Strain</i> de Compressão
SST	<i>Stress-Strain</i> de Tensão

Sumário

1	Introdução	1
2	Sistemas Iniciais	7
2.1	Nanoporos	7
2.2	Função de Distribuição Radial	10
3	Gradiente Conjugado	17
3.1	O Método da Descida Mais Íngreme	17
3.1.1	Implementação	17
3.1.2	Discussão Sobre o Método SD	19
3.1.3	Resultados do Método SD	20
3.2	O Método do Gradiente Conjugado Linear	20
3.2.1	O Método das Direções Conjugadas	22
3.2.2	Propriedades Básicas do GCL	23
3.3	O Método do Gradiente Conjugado Não-Linear	24
3.3.1	O Método de Fletcher-Reeves (FR)	24
3.3.2	O Método Polak-Ribière (PR)	25
3.3.3	A Escolha do Tamanho do Passo α	26
3.3.4	Implementação do Método CG	27
3.3.5	Resultados	28

3.3.6	Função de Distribuição Radial para os <i>Clusters</i> Otimizados	29
4	Stess-Strain	33
4.1	Stress	33
4.2	Conceito de Strain	35
4.3	Implementação	35
4.4	Resultados	36
5	Considerações Finais	45
5.1	Conclusões	45
5.2	Perspectivas Futuras	46
	Referências Bibliográficas	47
A	Diagrama de Blocos do Código de Otimização	49
B	Imagens dos Sistemas Deformados	53

Capítulo 1

Introdução

As nanoestruturas representam uma transição da escala atômica para a escala do estado sólido. A nanoescala é interessante, pois é nessa escala, da ordem de $10^{-9}m$, que átomos e moléculas interagem a ponto de formar estruturas que possuem propriedades únicas. As propriedades dos nanomateriais mudam de forma significativa daquelas em escalas maiores. É na nanoescala que os efeitos quânticos se tornam determinantes para determinar o comportamento e propriedades das partículas. Tais propriedades dependem do tamanho e dimensões da estrutura na nanoescala. Assim, quando tratamos dessa escala, propriedades como o ponto de fusão, fluorescência, condutividade elétrica, permeabilidade magnética e reatividade química se tornam função do tamanho da partícula.

Uma nanoestrutura porosa, ou nanoporos, consiste em um aglomerado de átomos ou moléculas perfurados por várias cavidades pequenas em diversas direções.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os nanoporos são divididos em três grupos: microporo, que estão na escala de 0,2 à 2 nm; mesoporo, que estão na escala de 2 à 50 nm; e por fim, macroporo, que estão na escala de 50 à 1000 nm.

Como visto na figura [1.1](#), as estruturas são grandes aglomerados com várias cavi-

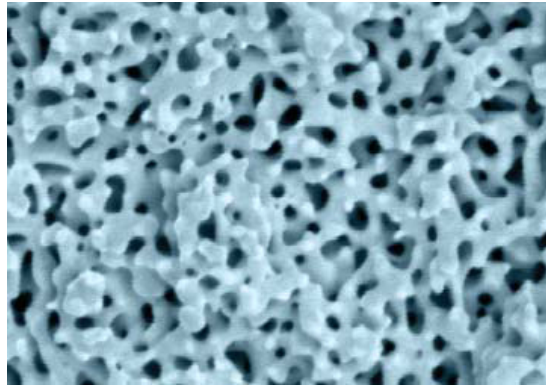


Figura 1.1: Espuma metálica nanoporosa [1].

dades. Afim de se estudar as estruturas nanoporosas através de métodos de simulação computacional, é preciso refletir em dois itens. Primeiro, como estas estruturas se comportam geometricamente. Segundo, simplificações serão necessárias nas dimensões da estrutura, pois a memória é limitada nos computadores onde serão realizadas as supracitadas simulações.

Basicamente estruturas de tipo *cluster*, são originadas através de um corte de um sistema infinito conhecido como *bulk*. Ambas estruturas são aglomerados de átomos ou moléculas, que obedecem uma geometria muito bem conhecida para cada elemento. Os sistemas *bulk* são considerados infinitos pois o número de partículas nesse sistema é infinito, no caso computacional utiliza-se condições periódicas de contorno. Essa geometria, em geral, obedece a estrutura cristalina para cada elemento, ou molécula, que no estado sólido se organiza de maneira uniforme. Porém, quando retiramos um *cluster* de um *bulk*, a estrutura cristalina sofre uma leve alteração nas bordas. Isso acontece devido a falta de simetria nas bordas. Essa falta de simetria implica que o número de partículas no *bulk* é diferente do número de partículas da borda do *cluster*, pois este é retirado do interior do material.

Devido a presença de forças internas, o *cluster* sofre uma deformação em suas bordas. Desse modo, torna-se necessário estudar o quanto esses sistemas se deformam. Para

avaliar o quanto um *cluster* se deforma é preciso utilizar algum método de otimização. O método do Gradiente Conjugado é um método de otimização que busca o mínimo de uma função através da avaliação da derivada primeira da função em questão. Este método simples e de baixo custo computacional, devido a utilização de pouca memória, é capaz de realizar otimizações locais ou globais para qualquer função linear, quadrática e, até mesmo, para funções que se aproximam de uma função quadrática num certo intervalo. Para este trabalho o método do gradiente conjugado será utilizado para otimizar funções nas três direções cartesianas (i,j,k) . É muito importante ressaltar que o problema de otimização é um problema matemático onde o valor da função é analisado num ponto e a este valor acrescenta-se o negativo do gradiente da função no mesmo ponto.

As estruturas a serem estudadas são aglomerados de Au, ou seja, *clusters* de Au, cujo elemento atômico faz parte dos metais de transição. Em física, um potencial é uma região no espaço, conhecida como campo, a partir da qual diversas propriedades físicas podem ser obtidas. Dentre vários potenciais, será utilizado o potencial *tight-binding* com aproximações de segundos momentos, ou TB-SMA [2], pois este potencial descreve, com boa precisão, as propriedades estruturais do Au e alguns outros metais de transição. Este potencial descreve a interação entre muitos corpos, resultando na energia total de coesão do sistema.

$$E_c = \sum_i (E_R^i + E_B^i) \quad (1.1)$$

Onde temos o termo E_c é a energia total de coesão do sistema, usualmente dada em elétrons-volt (eV). A soma que se segue é de um termo atrativo,

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)} \right\}^{1/2} \quad (1.2)$$

e um termo repulsivo

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} , \quad (1.3)$$

Que existem devido a interação ion-ion.

Os parâmetros do potencial TB-SMA $A_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ e $p_{\alpha\beta}$ são tabelados em [2], levando-se em conta os valores experimentais da energia de coesão, os parâmetros de rede e independentes de constantes elásticas quando a temperatura do sistema for $T = 0K$. Todos estes parâmetros dependem somente dos espécimes atômicos interagentes α e β . A distância r_0 , é a distância do primeiro vizinho e também é única para cada tipo de átomo ou liga metálica. A distância r_{ij} é a distância dos vizinhos mais próximos. A soma feita em j é estendida para o quinto vizinho em sistemas com simetria cúbica e para o nono vizinho em sistemas com simetria hexagonal [2].

Ao avaliar o potencial para cada par de átomos no sistema incluindo um somatório de muitos corpos, obtém-se a energia do sistema, e o negativo de seu gradiente nos informa sobre a força interna no sistema. Por possuir uma parcela atrativa e outra repulsiva, o potencial TB-SMA possui um mínimo global e, a medida que a quantidade de partículas aumenta além de um único par, vários mínimos locais.

O objetivo deste trabalho é desenvolver um programa para realizar otimizações locais para vários *clusters* de Au originados de um *bulk* que será criado em três direções cristalinas distintas. Com os sistemas otimizados, serão obtidas as curvas de *stress-strain*, para cada *cluster*, estas curvas descrevem o comportamento do sistema sob a ação de forças internas e/ou externas. Este trabalho está estruturado da seguinte forma: o primeiro capítulo faz uma introdução geral sobre o trabalho. No segundo capítulo há uma breve explicação de como os *clusters* foram gerados e como os poros foram feitos, também há uma análise da função de distribuição radial para cada sistema gerado. No terceiro capítulo consta uma explanação sobre o método do gradiente conjugado (linear e não-linear) e os resultados obtidos com o código criado para este trabalho. O quarto

capítulo traz o estudo do *stress-strain* uniaxial para os diferentes *clusters*. Seguido do quarto capítulo está a conclusão e expectativas futuras. Por último há um apêndice com o diagrama de blocos do código final de otimização desenvolvido para este trabalho, e um segundo apêndice com os cortes radiais e axiais para a compressão e tensão dos sistemas estudados.

Capítulo 2

Sistemas Iniciais

2.1 Nanoporos

Um poro pode ser representado por um orifício em alguma estrutura sólida. Uma estrutura porosa contém vários orifícios, que podem ou não estarem conectados uns aos outros. Diante desta diversidade de opções afim de se construir uma estrutura nanoporosa, neste trabalho optou-se pelos orifícios no formato cilíndrico não conectados entre si. Dois sistemas de nanoporos foram gerados afim de se estudar suas propriedades. O primeiro sistema, doravante sistema 1, consiste em um paralelepípedo de secção quadrada contendo apenas um único poro. O segundo sistema, chamado sistema 2 daqui em diante, consiste em outro paralelepípedo de secção retangular, contendo dois poros. Então este trabalho se baseia em dois tipos diferentes de clusters.

Tanto o sistema 1, quanto o sistema 2, foram feitos de Au. O Au é um metal de transição e possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, doravante chamada CFC. A estrutura cristalina é definida pela forma como os átomos, ou moléculas, de um sólido estão ordenados espacialmente. A existência da estrutura cristalina resulta dos sólidos cristalinos serem construídos a partir da repetição no espaço de uma estrutura elementar, na forma de um paralelepípedo, denominada célula unitária. A estrutura

CFC possui o centro de um átomo em cada vértice do cubo, e o centro de um átomo no centro de cada face. Para os *clusters* de Au, foram geradas três estruturas CFC obedecendo às direções cristalográficas fundamentais $[1\ 0\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$ e $[1\ 1\ 1]$. Logo após gerar os arquivos de coordenadas para cada um dos sistemas, cada *cluster* foi organizado de modo que cada plano de átomos fosse associado a um valor no eixo y , assim cada mudança de valor no eixo y representa uma mudança nos planos atômicos do *cluster*. Organizar os *clusters* dessa maneira viabiliza seu controle e manipulação, assim como permite uma grande precisão ao estagnar partes específicas do mesmo. Nas figuras 2.1, 2.2 e 2.3, pode-se observar os cortes transversais dos clusters utilizados.

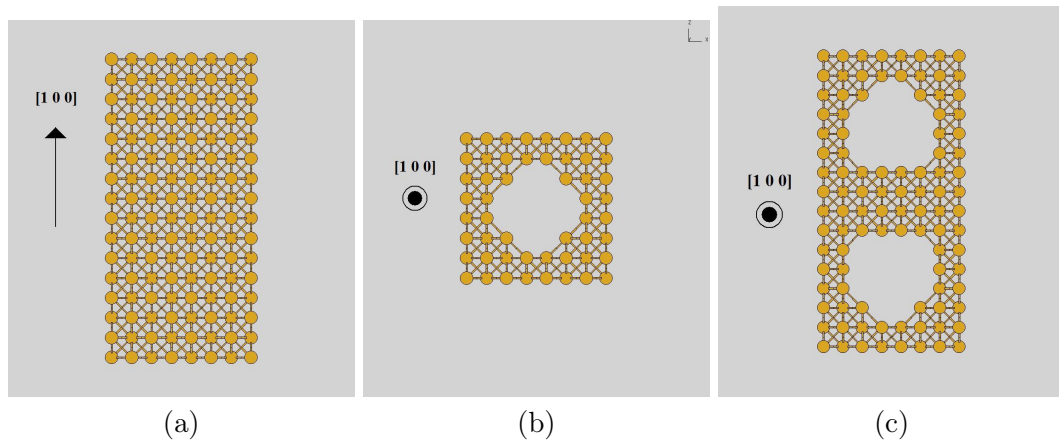


Figura 2.1: Clusters Au $[1\ 0\ 0]$. (a) Corte lateral do cluster mostrando o plano xy , com o eixo x na horizontal. (b) Sistema 1 com um único poro na direção $[1\ 0\ 0]$ (c) Sistema 2 contendo dois poros na direção $[1\ 0\ 0]$.

As distâncias interatômicas, de cada uma das direções cristalográficas, resultam em respostas distintas do material ao estímulo externo. Um estímulo externo pode ser produzido através do aumento de temperatura, da aplicação de uma força externa, imersão do sistema em algum campo de forças, entre outros. Certas propriedades dependem

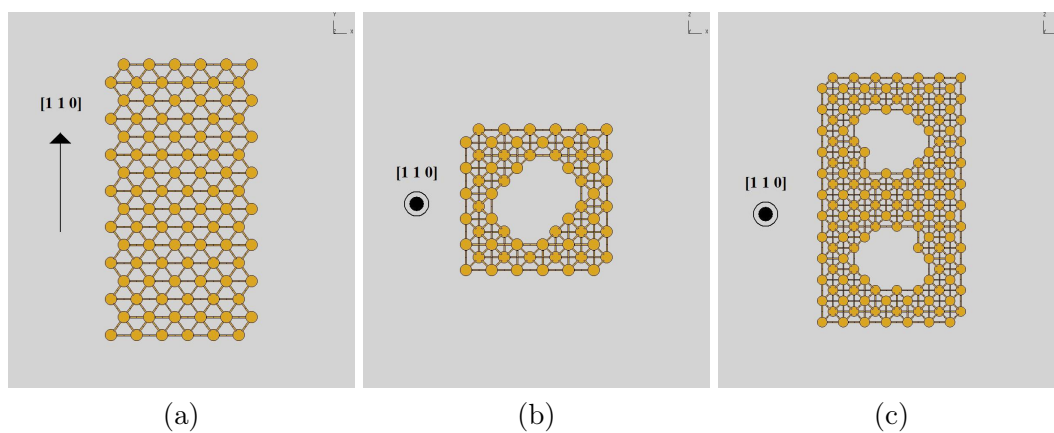


Figura 2.2: Clusters Au [1 1 0]. (a) Corte lateral do cluster mostrando o plano xy , com o eixo x na horizontal. (b) Sistema 1 com um único poro na direção [1 1 0]. (c) Sistema 2 contendo dois poros na direção [1 1 0].

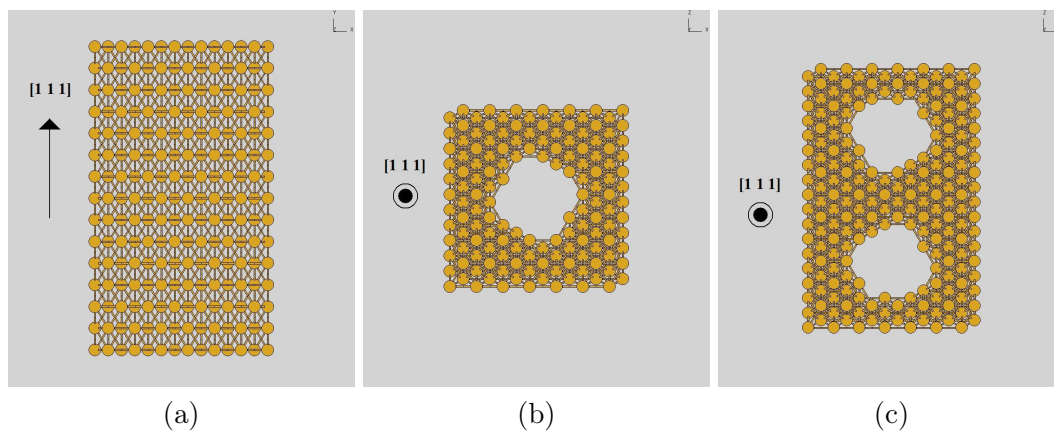


Figura 2.3: Clusters Au [1 1 1]. (a) Corte lateral do cluster mostrando o plano xy , com o eixo x na horizontal. (b) Sistema 1 com um único poro na direção [1 1 1]. (c) Sistema 2 contendo dois poros na direção [1 1 1].

das direções cristalinas em que são medidas, como o índice de refração e o módulo de elasticidade. A dependência que as propriedades exibem com a direção cristalina em que são medidas dá-se o nome de anisotropia. Essas diferenças também serão refletidas nos cálculos de energia, stress e na função de distribuição radial. Afim de verificar as distâncias interatômicas dos clusters originados pelo gerador de coordenadas, calculou-se a função de distribuição radial para cada um dos seis clusters. Antes de apresentar os resultados destes cálculos, segue uma rápida revisão sobre a função de distribuição radial.

2.2 Função de Distribuição Radial

A Função de Distribuição Radial, chamada a partir de agora de RDF, do inglês *Radial Distribution Function*, mostra como as partículas de um sistema estão radialmente correlacionadas. O cálculo da RDF é útil para descrever sistemas desordenados, como líquidos por exemplo. Em cristais, onde o sistema é altamente ordenado, o cálculo da RDF apresenta picos bem definidos nas distâncias de vizinhos mais próximos, como será mostrado a seguir.

O cálculo da RDF é feito da seguinte maneira: primeiramente fixa-se um átomo do *cluster* e, a partir deste átomo referência, gera-se várias cascas esféricas concêntricas de espessura Δr , como pode ser observado na figura 2.4. A seguir conta-se o número de átomos presente no volume de cada casca. Esta contagem é então dividida pelo volume da casca a qual pertence e pela densidade média de átomos no sistema.

Para a implementação da RDF foi utilizada a equação como proposta por Denis C. Rapaport (2004) [3]. Onde pode-se ler:

$$g(r) = n(r)/(\rho 4\pi r^2 \Delta r) \quad (2.1)$$

Onde $g(r)$ é a RDF propriamente dita. O termo $n(r)$ é a contagem dos átomos contidos

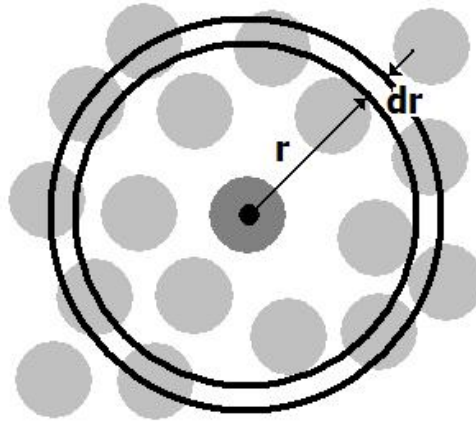


Figura 2.4: Cascas esféricas traçadas a partir de um átomo referência.

na casca esférica de espessura Δr a uma distância r , ρ é a densidade atômica média. Para se obter ρ há dois caminhos que levam ao mesmo resultado. Pode-se simplesmente escrever esta densidade como n/V , onde n é o número de átomos e V é o volume ocupado por estes átomos. Obviamente n/V pode ser reescrito como $\rho_{Au} \times N_{av}/M$, aqui ρ_{Au} é a densidade do Ouro, N_{av} é o número de Avogadro e, por fim, M é a massa molecular do Ouro. Alternativamente pode-se calcular o termo ρ da equação (2.1), simplesmente tomando a quantidade de partículas numa célula unitária da rede FCC e dividir pelo volume da mesma. Finalmente, o termo $4\pi r^2 \Delta r$ é o volume da casca esférica de espessura Δr .

Como é bem sabido na literatura, a RDF converge para a unidade, pois no limite onde $r \rightarrow \infty$, o termo $\rho 4\pi r^2 \Delta r$ tende para $n(r)$. Para testar o algoritmo implementado foi gerado um grande tarugo de Au, um cubo com aresta da ordem de 10^{-6} m. A RDF foi calculada para alguns átomos no centro deste tarugo utilizando um raio de corte de $4 \cdot 10^{-9}$ m. Especificamente para este teste, o maior raio da casca esférica foi escolhido de modo que esta esteja sempre dentro do tarugo, independentemente das posições dos átomos centrais escolhidos. A convergência para a unidade é esperada numa situação de *bulk*, o que não ocorre nos *clusters* pois o número de partículas nas bordas decresce

com o aumento do raio das cascas esféricas. Este resultado consta na figura 2.5, e, como esperado, a RDF apresenta uma tendência para a unidade na situação de bulk. Na figura 2.5 pode-se observar uma convergência para o valor $g(r) \approx 10$, devido ao pequeno raio de corte utilizado.

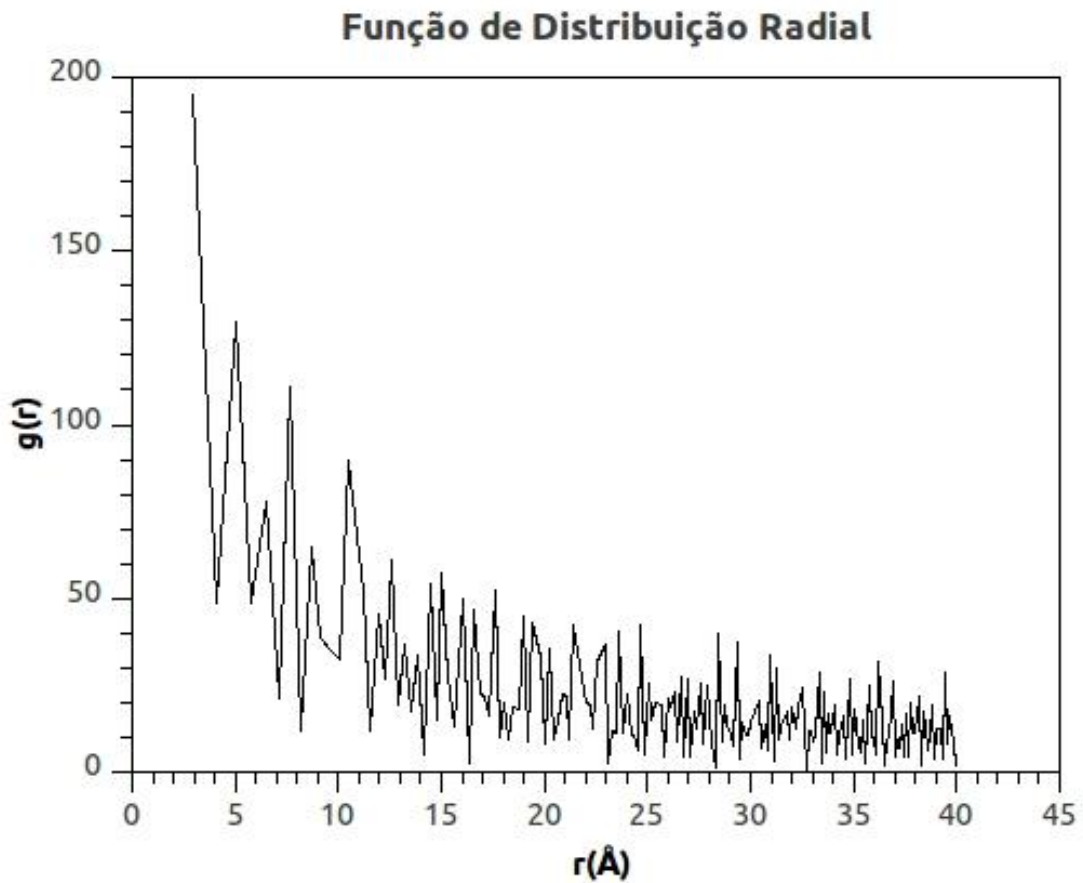


Figura 2.5: A RDF converge para a unidade numa situação de bulk.

Com a RDF funcionando corretamente, segue os testes do gerador de coordenadas. Como neste trabalho utilizou-se *clusters* de Au a RDF não irá convergir para a unidade. Numa situação dessas é esperado que quando se toma um átomo referência numa das fronteiras do *cluster*, a contagem de átomos nas cascas esféricas diminua com o aumento do raio r das mesmas. Isto ocorre pelo fato de que o sistema possui limites bem definidos.

Ao contrário de uma situação de *bulk*, onde os limites, teoricamente, estão no infinito. Então, a medida que a contagem dos átomos nas cascas esféricas cai, é esperado que a RDF apresente uma tendência ao zero. De acordo com a equação (2.1) se $n(r)$ cai com o aumento de r e o volume $4\pi r^2 \Delta r$ aumenta, conseqüentemente $g(r)$ se torna cada vez menor.

Segue os resultados obtidos para ambos os sistemas iniciais, ou seja, não-otimizados, em cada uma das direções de crescimento propostas.

Apesar de serem bem similares, as curvas de RDF para os sistemas 1 e 2 diferem apenas no final. Nesta parte as curvas referentes ao sistema 2 apresentam alguns picos que não estão presentes nas curvas do sistema 1. As distâncias de vizinhos mais próximos estão de acordo com Ashcroft e Mermin (1976) [4]. Obviamente a distancia dos vizinhos mais próximos não muda com a direção de crescimento. A diferença entre os vários histogramas apresentados está na quantidade de ocorrências, o que era de se esperar pois o empacotamento muda com a direção de crescimento.

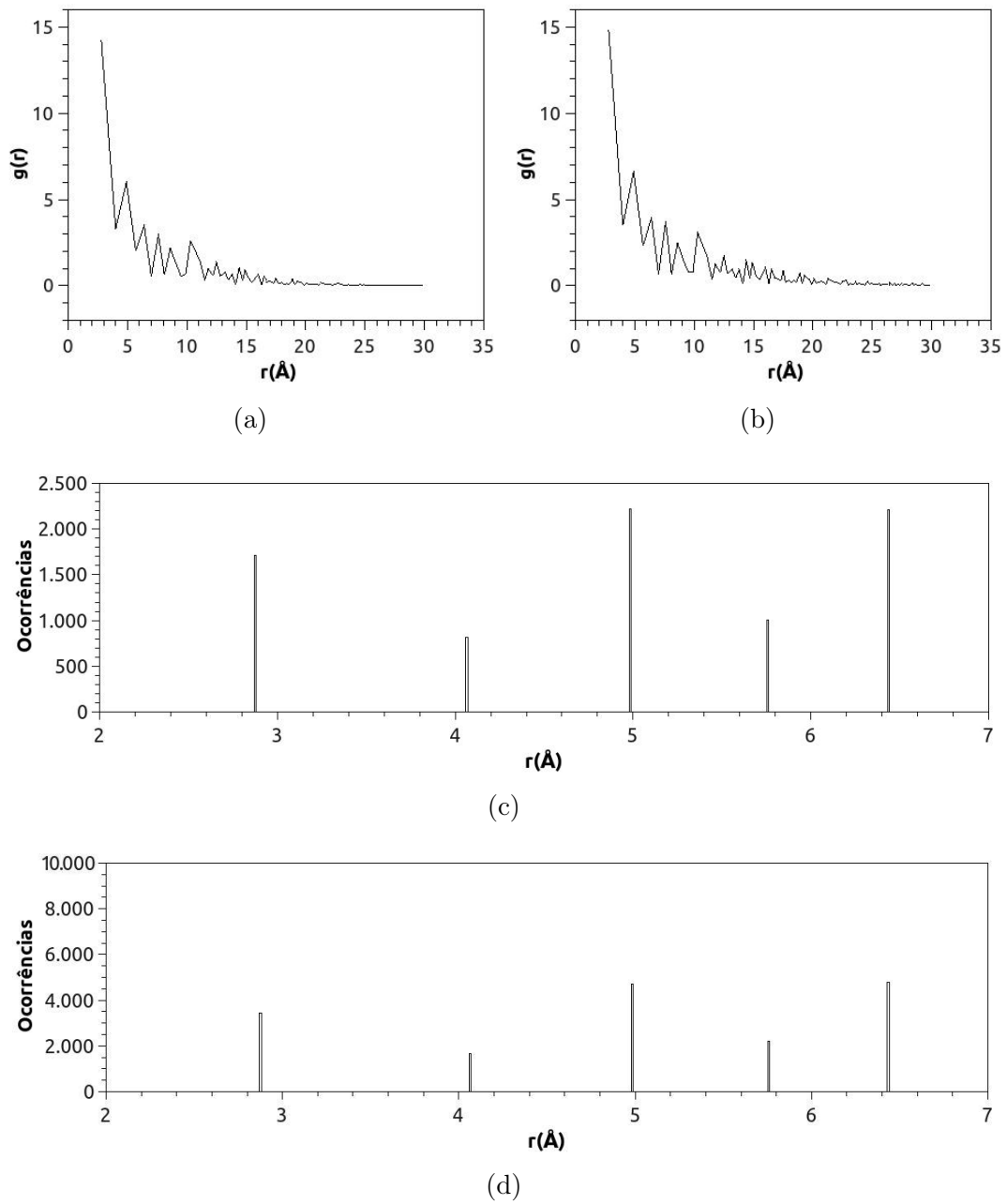


Figura 2.6: RDF para o *cluster* Au 100, não-otimizado. (a) Sistema 1, contendo 415 átomos e um poro. (b) Sistema 2, contendo 800 átomos e dois poros. (c) Histograma complementar à RDF exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 1. (d) Histograma complementar à RDF exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 2.

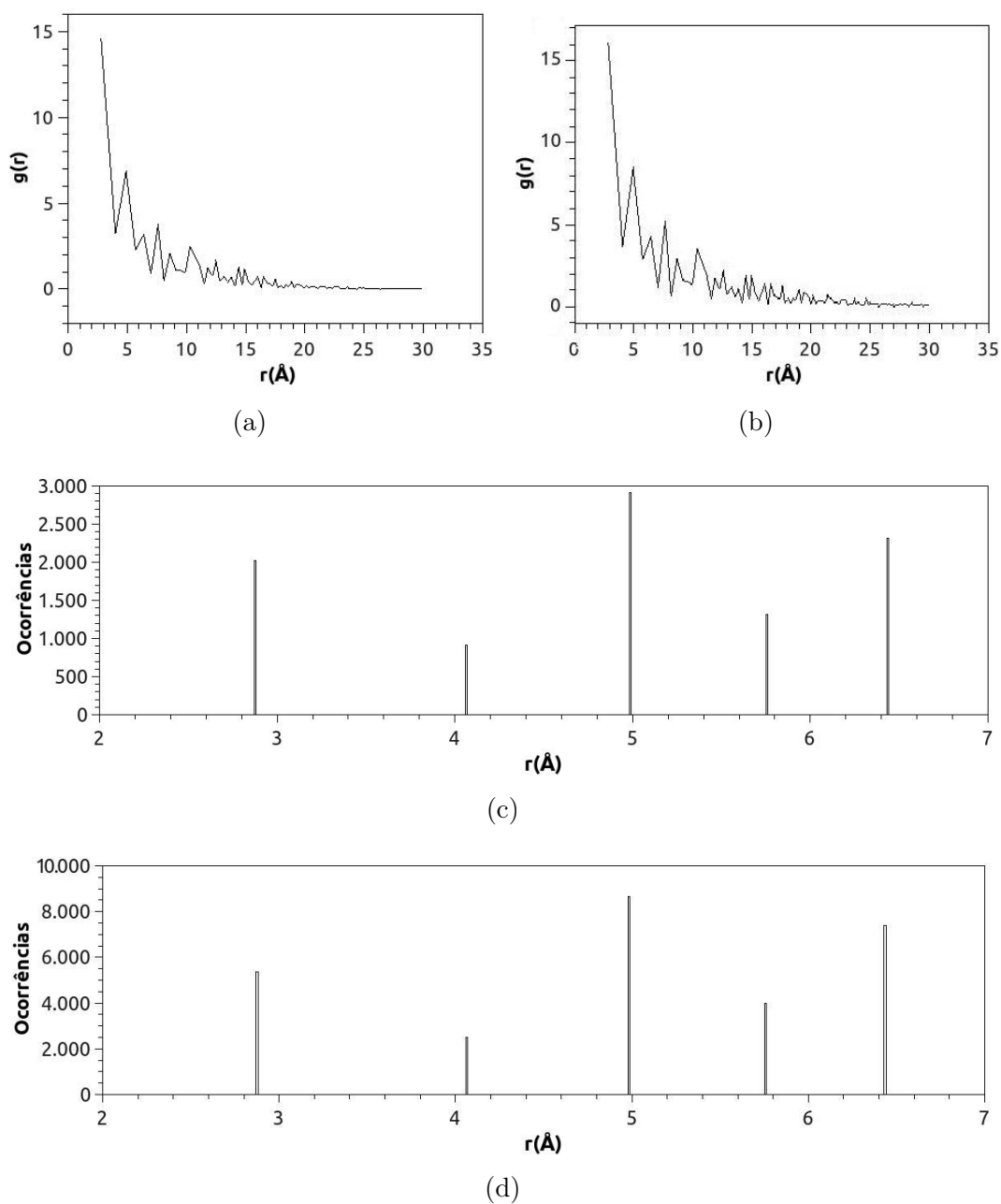


Figura 2.7: RDF para o *cluster* Au 110, não-otimizado. (a) Sistema 1, contendo 480 átomos e um poro. (b) Sistema 2, contendo 1152 átomos e dois poros. (c) Histograma complementar à RDF exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 1. (d) Histograma complementar à RDF exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 2.

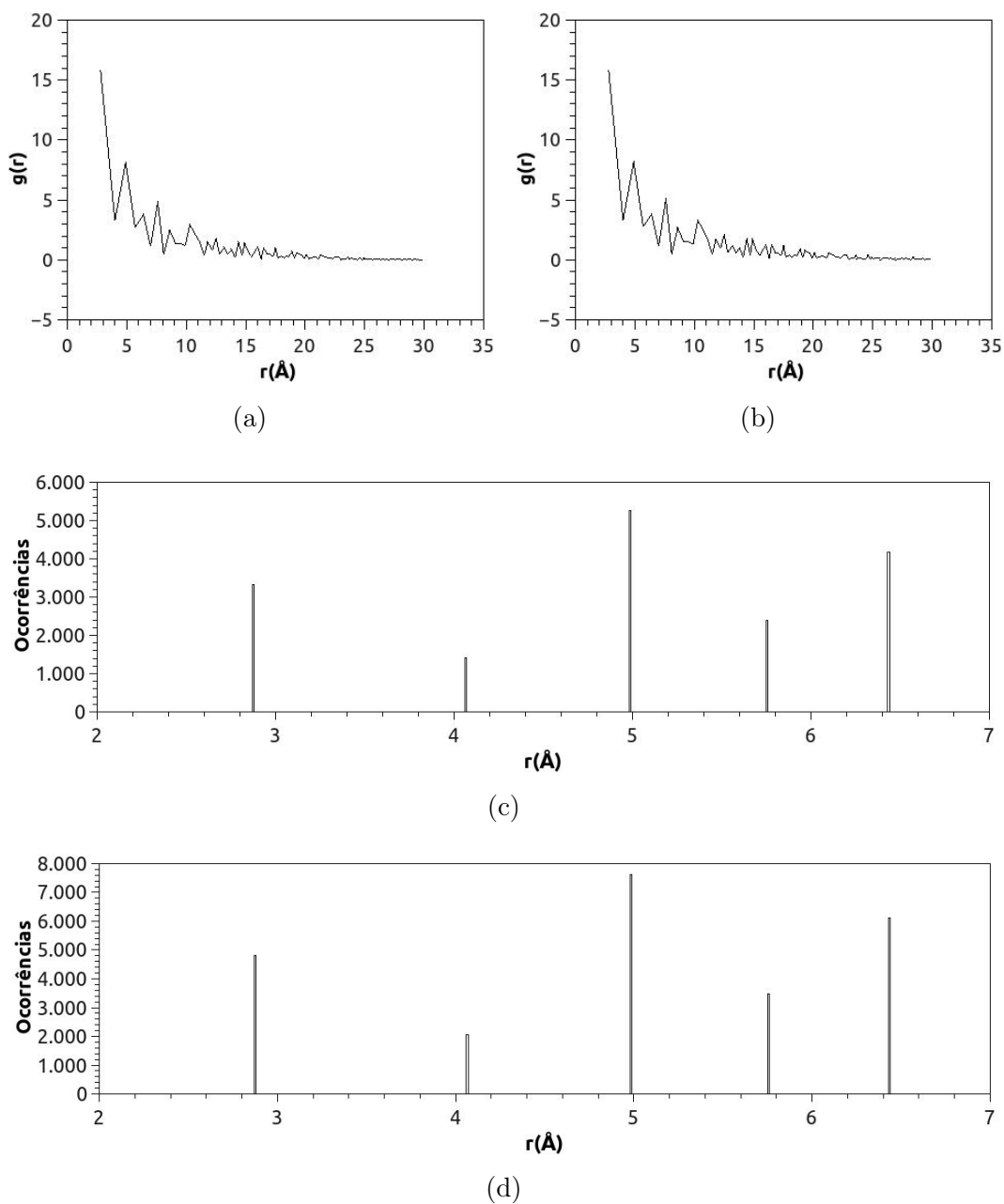


Figura 2.8: RDF para o *cluster* Au 111, não-otimizado. (a) Sistema 1, contendo 730 átomos e um poro. (b) Sistema 2, contendo 1050 átomos e dois poros. (c) Histograma complementar à RDF exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 1. (d) Histograma complementar à RDF exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 2.

Capítulo 3

Gradiente Conjugado

3.1 O Método da Descida Mais Íngreme

O método da descida mais íngreme, ou *steepest descent*, doravante SD, é o meio mais simples de se otimizar um sistema. O método SD é um algoritmo de otimização de primeira ordem de sistemas lineares. Para encontrar um mínimo local de uma função arbitrária $f(x)$, o método SD procede executando passos na direção do negativo do gradiente desta função $f(x)$, ou seja, na direção de descida mais íngreme $-\nabla f(x)$, ou $f'(x)$. Aqui, um passo significa realizar a operação $x_{i+1} = x_i - \alpha f'_i$. Estes passos são sempre em relação a um ponto $x_{(i)}$, para o ponto inicial temos $x_{(0)}$. Assim, temos que o método SD inicia-se com um ponto arbitrário $x_{(0)}$, e segue com uma série de passos $x_{(1)}, x_{(2)}, \dots$ até que se esteja próximo o suficiente da solução x^* , tal que, $f'(x^*) = 0$. Quando o SD dá um passo, este passo é na direção em que a função f seja minimizada mais rapidamente. Esta direção é $-f'(x_{(i)})$.

3.1.1 Implementação

O método SD foi implementado de acordo com J. R. Shewchuk (1994) [5]. O algoritmo final está como se segue:

Tabela 3.1: Algoritmo implementado para o método SD.

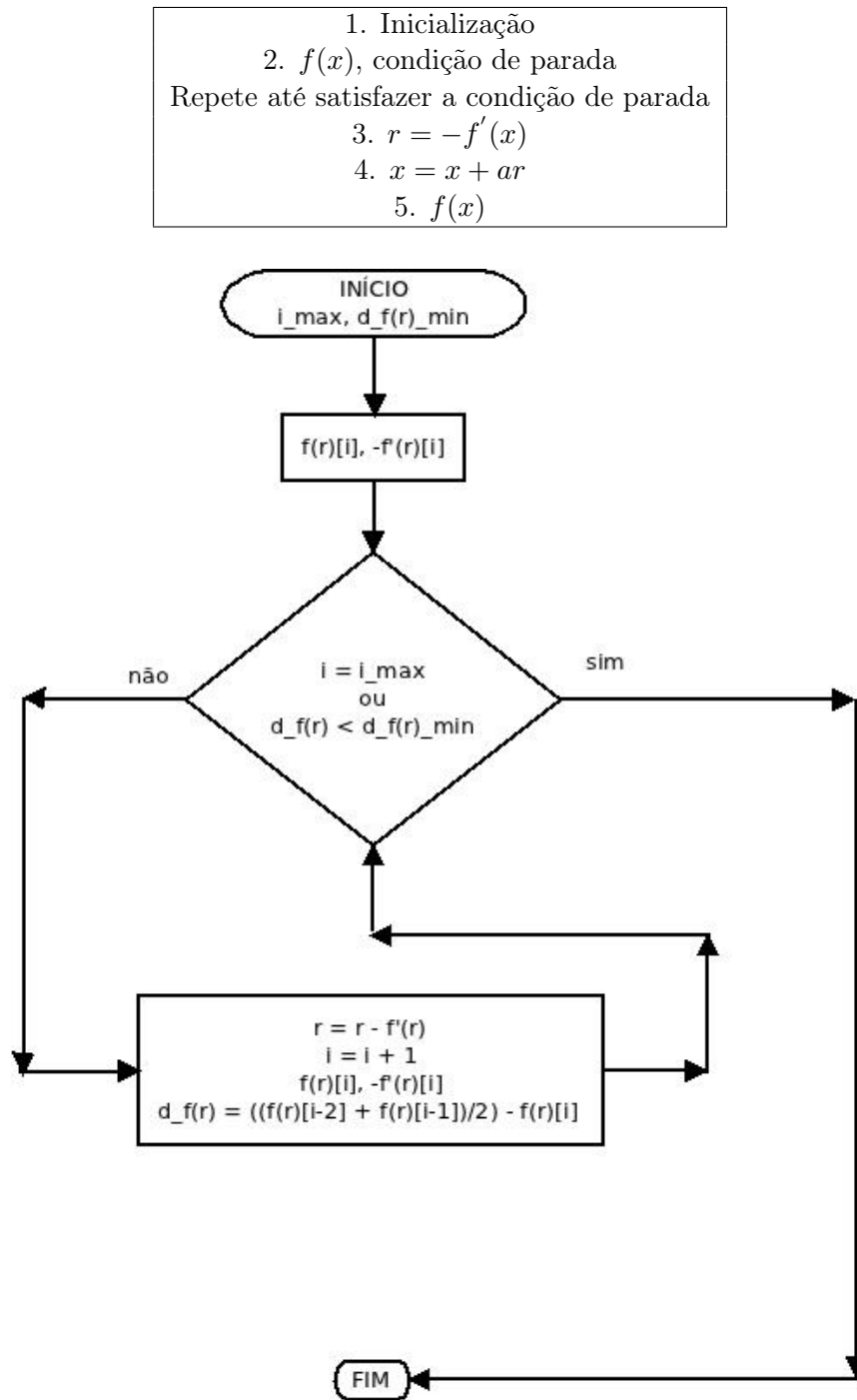


Figura 3.1: Diagrama de blocos para o programa do método SD.

O passo no código SD, representado pela figura 3.1, e pelo item 4 na tabela 3.1 é limitado por um fator de normalização a . Este passo foi limitado afim de evitar uma convergência para o mínimo global dos sistemas, e também para garantir uma convergência para um mínimo local bem próximo da posição inicial de cada sistema. Quando as forças internas dos sistemas tendiam a zero, entendeu-se que o sistema havia convertido para um mínimo. Outro parâmetro fixo, é o valor da diferença de energia entre cada iteração, utilizado no critério de parada. A razão deste valor ser fixo é simplesmente evitar que o sistema fique oscilando em torno de um mínimo. Dependendo do sistema este valor deve ser alterado devido aos diversos valores que a energia pode assumir em vista das distâncias dos vizinhos e do tipo de átomo que compõe o sistema. O fato de tanto o passo estar limitado quanto a variação da energia, permite controlar a quantidade de iterações necessárias para ocorrer a otimização. Quanto mais próximo de zero forem estes valores, o código necessitará de mais iterações.

3.1.2 Discussão Sobre o Método SD

O método SD é vantajoso pela sua simplicidade, e pode ser implementado em poucas linhas. Como o passo é sempre na direção $-f'(x_{(i)})$, é garantido que este passo será na direção de descida mais íngreme, o que garante convergência na maioria dos casos, e em todos os casos de funções quadráticas. A grande desvantagem em se calcular o oposto do gradiente $-f'(x_{(i)})$ está na forma da função $f(x)$. Em alguns casos há um grande custo computacional para calcular o oposto do gradiente $-f'(x_{(i)})$, devido a fatores como a quantidade de variáveis da função em estudo e também de seus termos. Dependendo da forma da função $f(x)$ é necessário o armazenamento de uma grande quantidade de *arrays*, o que aumenta o custo computacional.

Um outro problema deste método é a entrada $x_{(0)}$. Se $x_{(0)}$ estiver distante do mínimo, o método SD diverge. É fácil entender o motivo pelo qual o método diverge. Quando se está muito distante do mínimo, o valor de $-f'(x_i)$ e, conseqüentemente, o

passo $\alpha \times (-f'(x_i))$ não é um minimizante. Afim de que o método SD convirja em vários casos, α foi fixado em 10^{-3} . Este valor de α fixo fez com que a convergência se tornasse mais lenta, porém garantida. Outro fator importante é o critério de parada. Por vezes o método SD fica oscilando em torno de um mínimo local. O problema é resolvido com um critério de parada que analisa os valores de $f(x_{(i-1)})$, $f(x_{(i)})$ e $f(x_{(i+1)})$, ao longo das várias iterações.

3.1.3 Resultados do Método SD

Segue abaixo os resultados encontrados com a otimização dos clusters através do método SD. Os resultados estão expressos com valores de Energia e Força. O problema estudado neste trabalho é otimizar *clusters* de Au sob ação do potencial TB-SMA. Então quando calcula-se $f(x)$, este valor é associado à energia do sistema; $-\nabla f(x)$ é a força interna no sistema.

Tabela 3.2: Resultado da otimização pelo método SD. Onde EI é a energia inicial e EF é a energia final para os *clusters*, FRI é a força resultante inicial e FRF é a força resultante final para os *clusters*, Iterações é o total de iterações utilizadas para realizar o processo de otimização.

Sistema	EI (eV)	EF (eV)	FRI (N)	FRF (n)	Iterações
[100] (2.1b)	$-1.14488824 \times 10^{-3}$	$-1.21371246 \times 10^{-3}$	7.0223823×10^{-8}	$3.8439414 \times 10^{-24}$	15206
[100] (2.1c)	$-2.24168719 \times 10^{-3}$	$-2.36036838 \times 10^{-3}$	1.2228147×10^{-7}	$3.3359871 \times 10^{-24}$	25363
[110] (2.2b)	$-1.33270687 \times 10^{-3}$	$-1.40943789 \times 10^{-3}$	9.1289851×10^{-9}	$6.7423414 \times 10^{-24}$	14265
[110] (2.2c)	$-3.31583700 \times 10^{-3}$	$-3.45097232 \times 10^{-3}$	2.3149175×10^{-8}	$8.0590072 \times 10^{-24}$	26452
[111] (2.3b)	$-2.08189927 \times 10^{-3}$	$-2.16928851 \times 10^{-3}$	5.0872518×10^{-8}	$1.3751732 \times 10^{-24}$	18161
[111] (2.3c)	$-2.99753939 \times 10^{-3}$	$-3.12384556 \times 10^{-3}$	7.4533843×10^{-8}	$3.3850264 \times 10^{-24}$	23090

3.2 O Método do Gradiente Conjugado Linear

Nesta seção será apresentado o método do gradiente conjugado linear. Não será discutido suas propriedades de convergência pois este trabalho é focado no método não-linear. Porém para entender melhor o método não-linear, esta seção é necessária.

Por simplicidade o método do gradiente conjugado linear será chamado de GCL de agora em diante.

O GCL é um método iterativo para resolver um sistema linear de equações

$$Ax = b, \quad (3.1)$$

onde A é uma matriz quadrada e positivo definida, ou seja, todos os seus autovalores são positivos. O problema (3.1) pode ser reescrito como o problema de minimização que se segue:

$$\min \phi(x) = \frac{1}{2}x^T Ax - b^T x, \quad (3.2)$$

ambas as equações, (3.1) e (3.2), possuem a mesma solução única. Na equação (3.2) os termos x^T e b^T são as transpostas das matrizes a e b da equação (3.1). Esta equivalência permite interpretar o GCL de duas maneiras. A primeira é encarando-o como um algoritmo para resolver sistemas lineares. Outra forma é observá-lo como uma técnica para minimizar funções quadráticas convexas¹. A partir deste ponto o gradiente de ϕ será igual ao resíduo do sistema linear, isto é,

$$\nabla\phi(x) = Ax - b = r(x) \quad (3.3)$$

então, no caso particular onde $x = x_k$ temos

$$r_k = Ax_k - b. \quad (3.4)$$

¹Em matemática, uma equação quadrática é uma equação polinomial de grau dois. Uma função $f : D \mapsto \mathbb{R}$ é dita convexa quando $D \subset \mathbb{R}^n$ é convexo e $\forall x, y \in D$ e $\forall t \in [0,1]$ vale $f(tx + (1-t)y) \leq tf(x) + (1-t)f(y)$. Alternativamente pode-se inferir que o conjunto D é convexo se todo segmento com extremidades no conjunto está totalmente contido no conjunto.

3.2.1 O Método das Direções Conjugadas

Uma das propriedades do GCL é a habilidade de gerar um conjunto de vetores com uma propriedade conhecida como *conjugação*. Um conjunto de vetores não nulos $\{ p_0, p_1, \dots, p_l \}$ é dito conjugado com respeito a matriz simétrica e positivo definida A se

$$p_i^T A p_j = 0, \text{ para todo } i \neq j. \quad (3.5)$$

Este conjunto de vetores é linearmente independente.

Prova por contradição:

se o conjunto p_0, p_1, \dots, p_l é linearmente independente, então não existe um conjunto de valores α_i tal que:

$$\alpha_0 p_0 + \dots + \alpha_l p_l = 0 \quad (3.6)$$

Então tem-se que:

$$\alpha_i p_i^T A p_i = 0 \quad (3.7)$$

A contradição reside no fato de que a matriz A é positivo definida, o que implica em:

$$p_i^T A p_i > 0 \quad (3.8)$$

Que por sua vez implica num valor $\alpha_i = 0$.

A importância da propriedade de conjugação reside no fato de que é possível minimizar $\phi(\cdot)$ em n passos através da sucessiva minimização ao longo do conjunto das direções conjugadas. Assim pode-se desenvolver o método das direções conjugadas como se segue. Dado um ponto inicial $x_0 \in \mathbb{R}^n$ e um conjunto de direções conjugadas

$\{p_0, p_1, \dots, p_{n-1}\}$, pode-se gerar a sequência $\{x_k\}$ simplesmente fazendo

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k p_k, \quad (3.9)$$

onde α_k é o minimizante unidimensional da função quadrática $\phi(\cdot)$ ao longo de $x_k + \alpha p_k$. O termo α_k é conhecido como tamanho do passo ou *step length*. Seu cálculo para sistemas lineares não é de interesse imediato e uma discussão mais abrangente consta no método não linear.

3.2.2 Propriedades Básicas do GCL

O GCL é um método de direções conjugadas com a seguinte, e muito especial, propriedade: Ao gerar um conjunto de vetores conjugados, é possível computar um novo vetor p_k utilizando somente o vetor anterior p_{k-1} . Não é necessário conhecer todos os elementos anteriores p_0, p_1, \dots, p_{k-2} do conjunto conjugado. Além disso p_k é automaticamente conjugado a todos estes vetores. Estas notáveis propriedades implicam que o método necessita de pouca memória e possui um baixo custo computacional, pois não é necessário o armazenamento dos valores de $-\nabla f(x)$ de cada iteração, e nem seu cálculo. Basta calcular $-\nabla f(x)$ uma única vez e então gerar os vetores p_k , que como dito anteriormente necessita apenas do termo anterior para ser calculado.

No método GCL, cada direção p_k é escolhida de modo a ser uma combinação linear do negativo do resíduo $-r_k$ (que, pela (3.3), é a direção de descida mais íngreme para a função ϕ) e da direção anterior p_{k-1} . Pode-se escrever

$$p_k = -r_k + \beta_k p_{k-1}, \quad (3.10)$$

onde o escalar β_k é determinado através da exigência de que p_{k-1} e p_k precisam ser conjugados com respeito a matriz simétrica positivo definida A . Multiplicando pela esquerda o termo $p_{k-1}^T A$ na equação (3.10) e impondo a condição $p_{k-1}^T A p_k = 0$,

encontra-se

$$\beta_k = \frac{r_k^T A p_{k-1}}{p_{k-1}^T A p_{k-1}}. \quad (3.11)$$

A princípio, escolhe-se como a primeira direção p_0 a direção de descida mais íngreme no ponto inicial x_0 . Assim como no método das direções conjugadas, faz-se sucessivas minimizações unidimensionais ao longo de cada uma das direções conjugadas.

3.3 O Método do Gradiente Conjugado Não-Linear

O método do gradiente conjugado não-linear, doravante CG, não se limita a apenas minimizar uma função quadrática. O CG pode ser alterado de modo a minimizar localmente qualquer função $f(x)$, para a qual o gradiente $f'(x)$ possa ser calculado. Análogo ao método SD, o CG minimiza uma função ao executar passos nas direções conjugadas. O método converge para um mínimo local sempre que a derivada segunda da função, ou $f''(x)$, for positiva no ponto em questão [6].

3.3.1 O Método de Fletcher-Reeves (FR)

R. Fletcher e C. M. Reeves (1964) [7] mostraram como estender o GCL para funções não-lineares através de duas simples mudanças no método GCL. Primeiramente, o tamanho do passo α_k (que no método GCL minimiza a função linear ϕ ao longo da direção p_k), é necessário realizar uma busca para esse termo, que possa identificar e aproximar um mínimo da função não-linear f ao longo de p_k . Segundo, o resíduo r , que simplesmente é o gradiente da função linear ϕ , agora se torna o gradiente da função não-linear f . Essas mudanças alteram o termo β_k visto nas equações (3.10) e (3.11). Agora este termo se torna

$$\beta_{k+1}^{FR} = \frac{\nabla f_{k+1}^T \nabla f_{k+1}}{\nabla f_k^T \nabla f_k} \quad (3.12)$$

consequentemente, a direção p_k também sofre mudanças e pode ser reescrita como

$$p_k = -\nabla f_{k-1} + \beta_{k-1}^{FR} p_k \quad (3.13)$$

Lembrando que no início a direção p_0 é escolhida arbitrariamente como $p_0 = -\nabla f_0$ e $f_0 = f(x_0)$.

Caso a função não-linear f seja escolhida de modo a ser bem convexa e muito próxima de uma função quadrática e o tamanho do passo α_k seja o exato minimizante, o método FR se reduz ao método GCL. Este método é muito utilizado em vários problemas de otimização não-linear pois é de baixo custo computacional, ou seja, a cada iteração é necessário avaliar a função no ponto e seu gradiente, nenhuma operação com matriz é necessária, como no caso linear, e apenas alguns vetores precisam ser armazenados para gerar as direções conjugadas.

3.3.2 O Método Polak-Ribière (PR)

Há muitas variações do método FR. Essas variações diferem umas das outras principalmente pela escolha do parâmetro β_k . Uma variação muito importante, proposta por Polak e Ribière, define este parâmetro como

$$\beta_{k+1}^{PR} = \frac{\nabla f_{k+1}^T (\nabla f_{k+1} - \nabla f_k)}{\|\nabla f_k\|^2}. \quad (3.14)$$

Assim como o método FR, o método PR também se reduz ao método GCL para uma dada função f que seja convexa e quadrática. É de comum acordo na literatura que o método PR é mais robusto e eficiente que o método FR. Devido a este fato, neste trabalho foi utilizado o método PR para o cálculo do termo β_k . Tendo em vista esta escolha a equação 3.14 se torna:

$$p_k = -\nabla f_{k-1} + \beta_{k-1}^{PR} p_k \quad (3.15)$$

3.3.3 A Escolha do Tamanho do Passo α

Para que seja possível descrever o algoritmo implementado, basta agora especificar como escolher o tamanho do passo α_k . Devido ao segundo termo na equação (3.15) a direção p_k pode falhar em ser uma direção descendente, ou seja, uma direção que aponta para onde a função decresce mais rapidamente. A direção p_k será garantidamente descendente se o tamanho do passo α_k satisfizer algumas condições.

Tomando o produto interno de (3.15) com o gradiente ∇f_k e substituindo $k + 1$ por k , obtém-se

$$\nabla f_k^T p_k = - \|\nabla f_k\|^2 + \beta_k^{PR} \nabla f_k^T p_{k-1}. \quad (3.16)$$

Se a procura da direção é exata, tal que α_{k-1} seja um minimizante local para f ao longo da direção p_{k-1} , tem-se que $\nabla f_k^T p_{k-1} = 0$. Neste caso, a partir da equação (3.16), tem-se que o termo $\nabla f_k^T p_k < 0$, conseqüentemente a direção p_k é uma direção descendente. Por outro lado, se a procura da direção é inexata, o segundo termo na (3.16) pode sobrepor o primeiro termo, e então pode-se obter $\nabla f_k^T p_k > 0$, implicando que p_k resulta numa direção ascendente. Para evitar que isto ocorra, independentemente se a procura é exata ou inexata, basta fazer com que o tamanho do passo α_k satisfaça as condições de Wolfe [8] e [9]. As condições de Wolfe utilizadas neste trabalho são uma variação das condições originais e na literatura são conhecidas como *strong Wolfe conditions*, e consistem em duas equações

$$f(x_k + \alpha_k p_k) \leq f(x_k) + c_1 \alpha_k \nabla f_k^T p_k \quad (3.17)$$

$$|\nabla f(x_k + \alpha_k p_k)^T p_k| \leq -c_2 \nabla f_k^T p_k, \quad (3.18)$$

onde $0 < c_1 < c_2 < 1$. Os parâmetros c_1 e c_2 usualmente são fixados em 0,001 e 0,9 como utilizados por Neculai Andrei (2010) [10].

Um fato onde deve-se tomar cuidado durante a utilização das condições de Wolfe, como enunciadas acima, em conjunto com o método PR, consiste em que a direção p_k , para alguns casos, nem sempre é uma direção descendente. Para contornar o problema basta definir o parâmetro β_{k+1}^{PR} como

$$\beta_{k+1}^{PR+} = \max\{\beta_{k+1}^{PR}, 0\}. \quad (3.19)$$

Então, essa pequena adaptação gera um código mais versátil e com a garantia de que o termo β seja sempre uma direção descendente.

3.3.4 Implementação do Método CG

O método CG está implementado como uma adaptação do que foi proposto por J. R. Shewchuk (1994) [5]. Sua implementação exige muito cuidado e, devido ao baixo custo computacional, alguns poucos *arrays* unidimensionais devem ser armazenados. O cálculo do tamanho do passo α_k de modo que satisfaça as *strong Wolfe conditions* não é trivial e é realizado com muito cuidado. O algoritmo final pode ser observado na figura 3.2, e está como se segue:

$$\text{inicialização: } x_0, f(x_0), p_0 = -\nabla f(x_0), i_{max}, f(x^*) \quad (3.20)$$

Repete

$$\text{teste dos critérios de parada: } i \geq i_{max} \text{ ou } f(x_i) \leq f(x^*) \quad (3.21)$$

$$\text{avaliar } \alpha_i \text{ de modo que satisfaça as } strong Wolfe conditions \quad (3.22)$$

$$\text{passo } x_i = x_{i-1} + \alpha_i p_{i-1} \quad (3.23)$$

$$p_i = -\nabla f(x_i) + \beta_i^{PR+} p_{i-1} \quad (3.24)$$

Fim do Repete

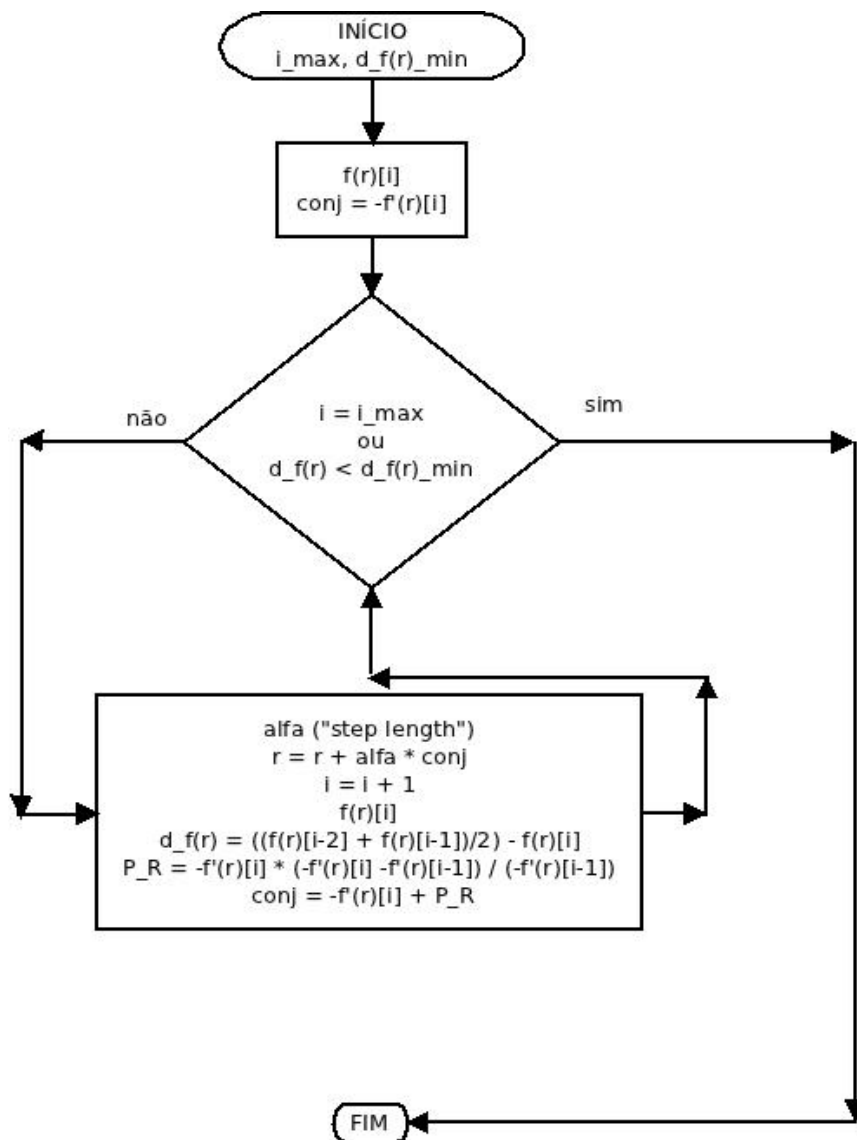


Figura 3.2: Diagrama de blocos para o programa do método CG.

3.3.5 Resultados

A seguir são exibidos os resultados para a otimização com o método CG. Como esperado, por ser um código mais eficiente, o método CG encontra um mínimo local para os sistemas em poucos passos, em comparação ao SD. Assim como feito no método

SD, utilizou-se um parâmetro fixo para o critério de parada baseado na variação de energia. Em alguns casos durante a fase de testes, observou-se que o método oscila em torno de alguns mínimos. Este problema foi resolvido aplicando-se o método SD logo após o método CG oscilar algumas vezes. O algoritmo com ambos os métodos pode ser encontrado no apêndice desta dissertação.

Tabela 3.3: Resultado da otimização pelo método CG. Onde EI é a energia inicial e EF é a energia final para os *clusters*, FRI é a força resultante inicial e FRF é a força resultante final para os *clusters*, Iterações é o total de iterações utilizadas para realizar o processo de otimização.

Sistema	EI (eV)	EF (eV)	FRI (N)	FRF (n)	Iterações
[100] (2.1b)	$-1.14488824 \times 10^{-3}$	$-1.21349734 \times 10^{-3}$	7.0223823×10^{-8}	$3.8439414 \times 10^{-24}$	427
[100] (2.1c)	$-2.24168719 \times 10^{-3}$	$-2.36060416 \times 10^{-3}$	1.2228147×10^{-7}	$7.7241383 \times 10^{-24}$	605
[110] (2.2b)	$-1.33270687 \times 10^{-3}$	$-1.40906039 \times 10^{-3}$	9.1289851×10^{-9}	$2.8075612 \times 10^{-24}$	493
[110] (2.2c)	$-3.31583700 \times 10^{-3}$	$-3.44936214 \times 10^{-3}$	2.3149175×10^{-8}	$7.2603587 \times 10^{-24}$	605
[111] (2.3b)	$-2.08189927 \times 10^{-3}$	$-2.16898310 \times 10^{-3}$	5.0872518×10^{-8}	$1.8113375 \times 10^{-24}$	458
[111] (2.3c)	$-2.99753939 \times 10^{-3}$	$-3.12278922 \times 10^{-3}$	7.4533843×10^{-8}	$3.8252066 \times 10^{-24}$	457

3.3.6 Função de Distribuição Radial para os *Clusters* Otimizados

Segue abaixo as curvas de RDF para os seis sistemas objetos de estudo deste trabalho. Todos os sistemas foram otimizados com o código representado pela figura A.1. Como esperado é possível observar algumas ocorrências próximas das distâncias dos vizinhos mais próximos. Estas ocorrências surgem devido a pequena deformação nas bordas de cada um dos sistemas. Além disso a RDF converge para zero pois nos *Clusters* o número de partículas diminui nas bordas.

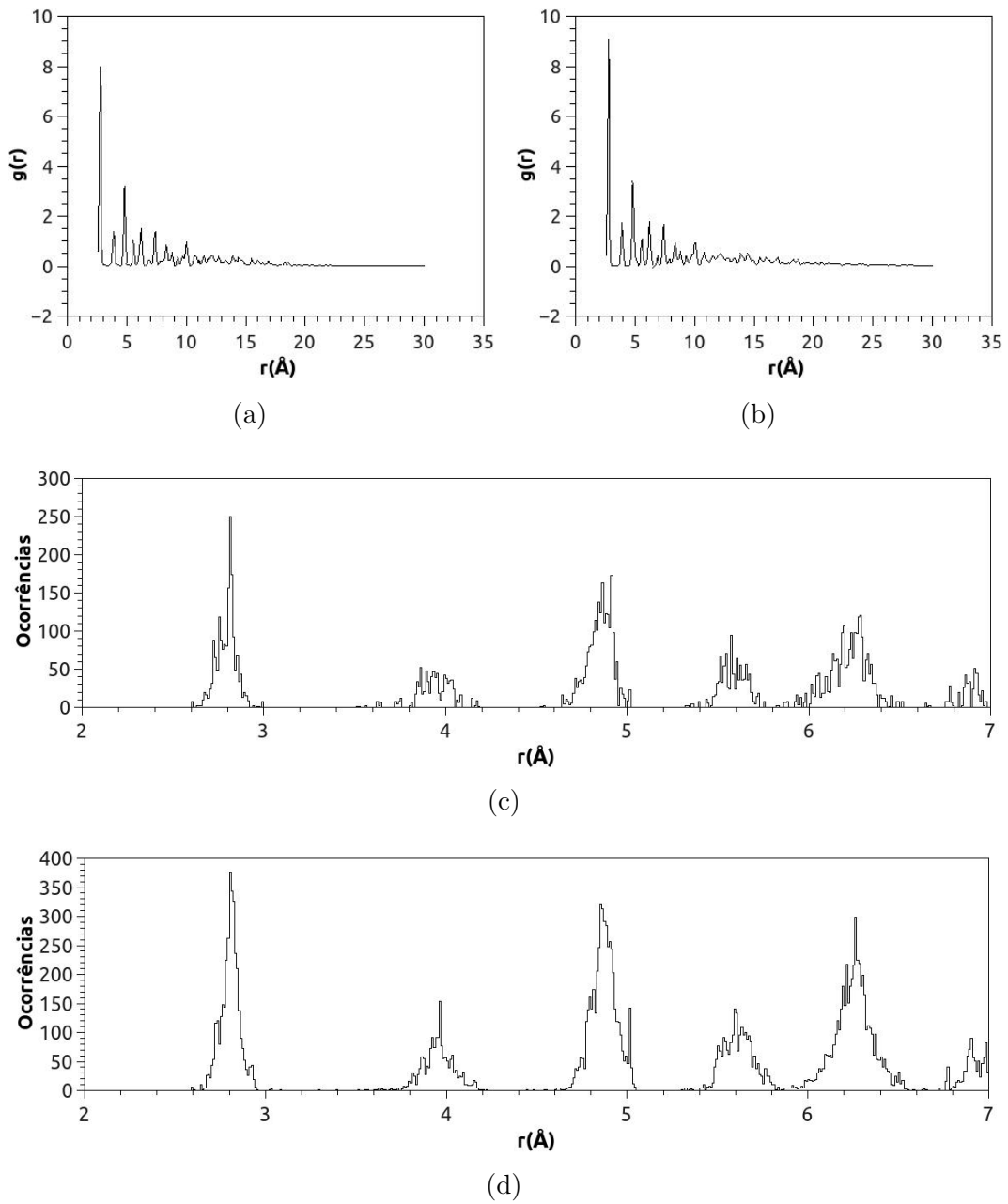


Figura 3.3: RDF para o cluster Au 100. (a) Sistema 1, contendo 415 átomos e um poro. (b) Sistema 2, contendo 800 átomos e dois poros. (c) Histograma exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 1. (d) Histograma exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 2.

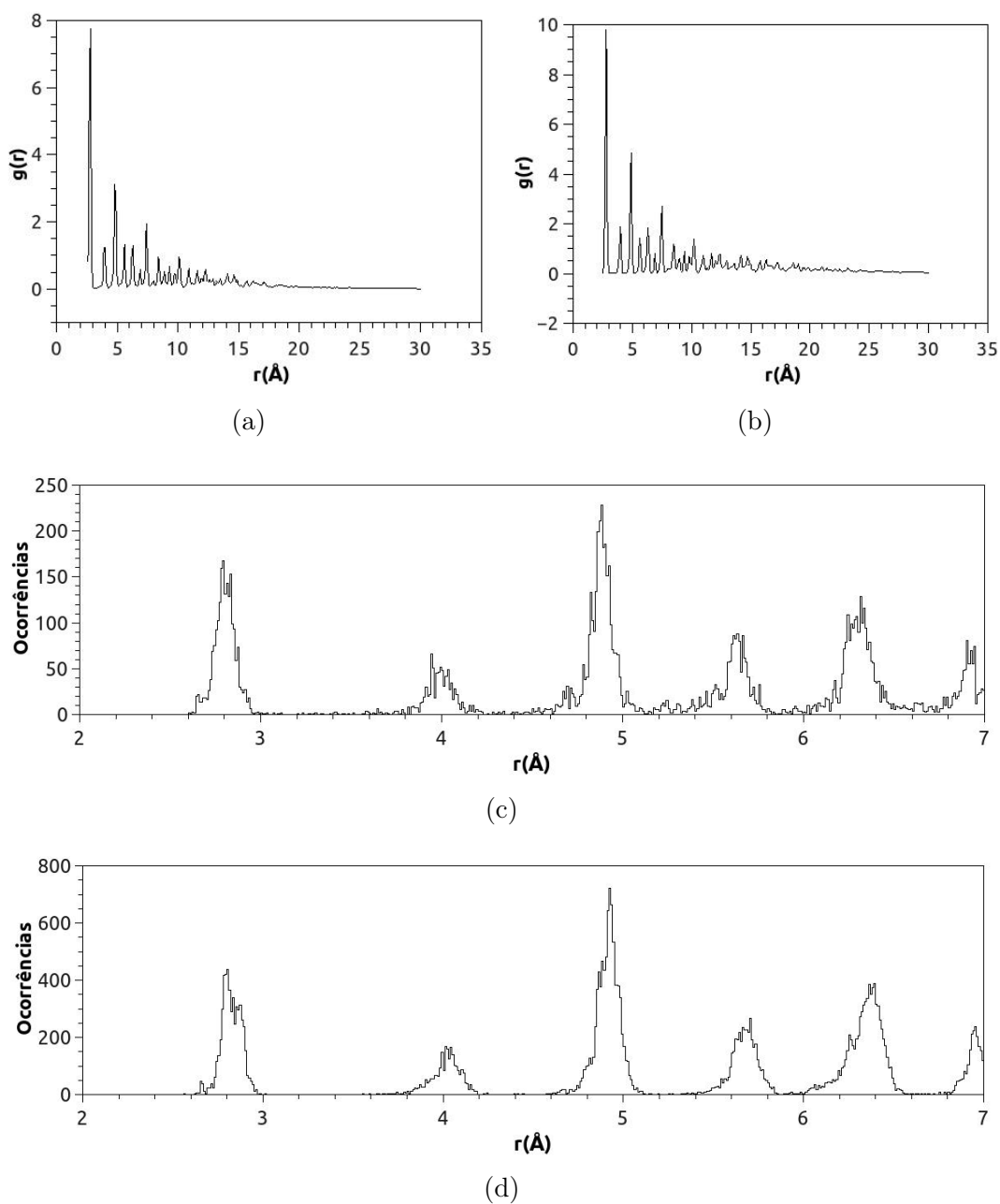


Figura 3.4: RDF para o cluster Au 110. (a) Sistema 1, contendo 480 átomos e um poro. (b) Sistema 2, contendo 1152 átomos e dois poros. (c) Histograma exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 1. (d) Histograma exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 2.

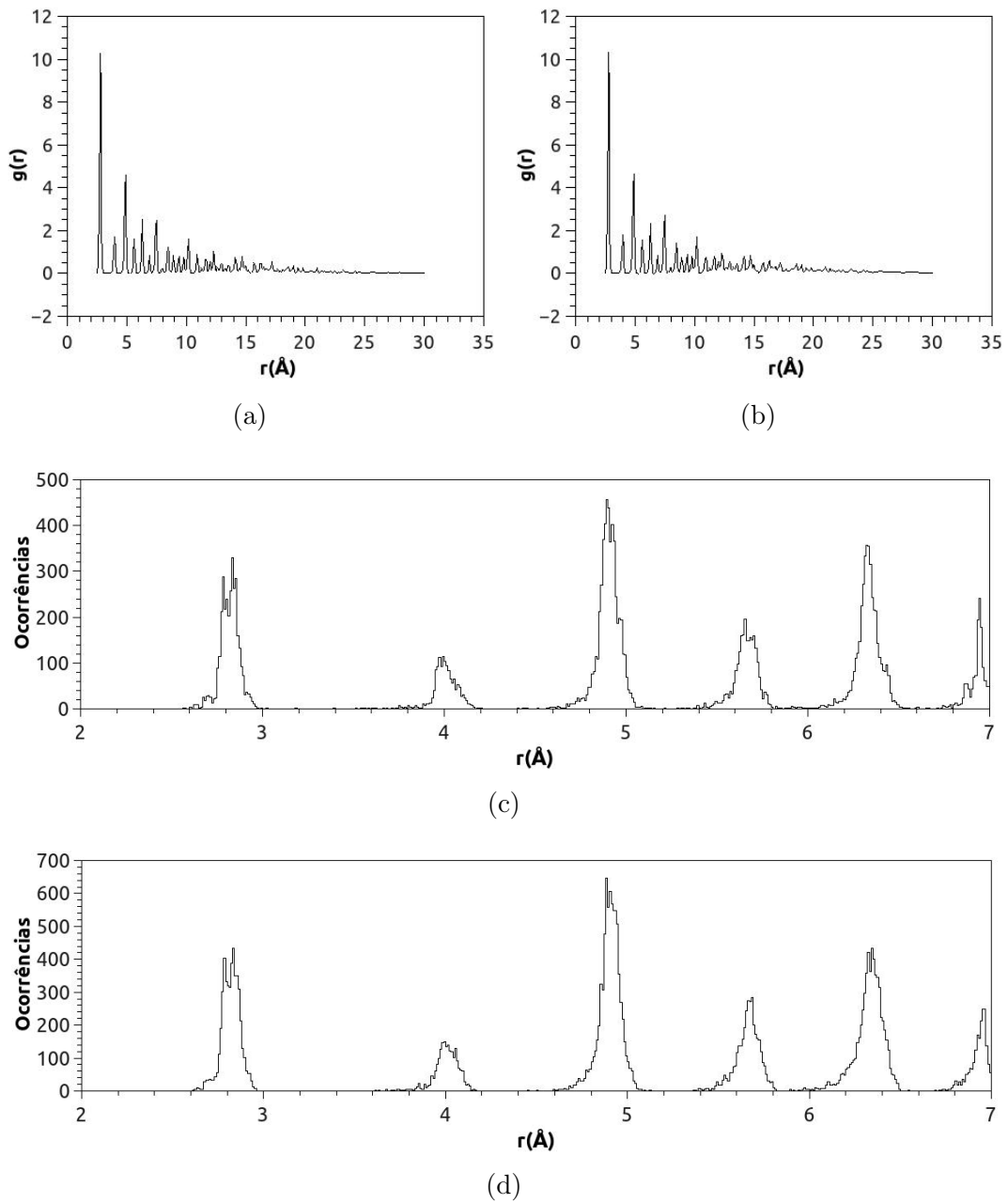


Figura 3.5: RDF para o cluster Au 111. (a) Sistema 1, contendo 730 átomos e um poro. (b) Sistema 2, contendo 1050 átomos e dois poros. (c) Histograma exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 1. (d) Histograma exibindo as ocorrências nas distâncias de primeiros à quintos vizinhos para o Sistema 2.

Capítulo 4

Stess-Strain

4.1 Stress

O *stress* é definido como o valor da distribuição de forças por unidade de área ao redor de um ponto material no interior de um corpo. Na mecânica, onde estuda-se a inércia dos corpos, o *stress* é uma medida da intensidade das forças internas agindo entre as partículas de uma seção transversal imaginária de um corpo deformável [11]. Essas forças internas reagem com as forças externas aplicadas no corpo. As forças externas podem ser forças de superfície (quaisquer forças aplicadas nas bordas do corpo), ou forças de campo (como as originadas devido a presença de um campo magnético ou elétrico).

Como pode-se observar, o *stress* possui a mesma unidade da pressão e, de fato, a pressão é um caso particular de *stress*. Ao contrário da pressão, o *stress* varia com a direção e com a superfície em que está agindo. O *stress* pode ser definido como de tensão, onde o mesmo age de modo a alongar o sistema. Também há o *stress* de compressão, onde o sistema é comprimido. Além das definições anteriores, o *stress* também pode ser rotulado como normal ou de cisalhamento. O *stress* normal, age perpendicularmente a uma superfície. Já o *stress* de cisalhamento age paralelo a uma

superfície, de modo a alterar os ângulos de um objeto [12].

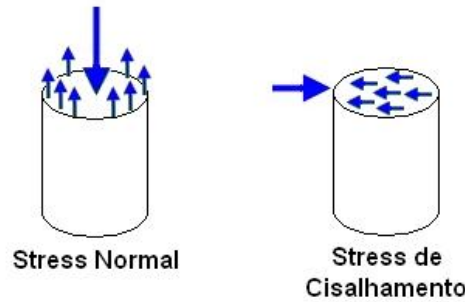


Figura 4.1: Stress Normal e de cisalhamento

Um caso específico de *stress* é o *stress* uniaxial, estudado neste trabalho, que define-se em uma situação onde uma força qualquer é aplicada de maneira uniforme sobre uma certa área. Nesse caso o *stress* uniaxial é representado por um escalar designado com a letra grega σ e é dado por:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.1)$$

Na equação 4.1, F é a força aplicada na superfície, e A é a área dessa mesma superfície. O exemplo anterior pode ser generalizado para situações onde as forças são distribuídas de maneira não uniforme no interior de um corpo. Nesse caso o *stress* não pode ser representado por um escalar, mas por um tensor de *stress*, onde:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Assim, de acordo com a equação 4.2, o *stress* uniaxial utilizado neste trabalho é o σ_{yy} , pelos fatos das estruturas estarem organizadas nessa direção e esta ser a direção de crescimento das estruturas bem como do eixo dos poros.

4.2 Conceito de Strain

Similar ao *stress*, o *strain* é definido como a quantidade de deformação que um sistema experimenta comparado com sua dimensão inicial. Vale lembrar que o *strain* é uma quantidade adimensional. O *strain* pode ser longitudinal (ou linear) e de cisalhamento. A variedade longitudinal altera o comprimento de uma linha sem alterar sua direção, e pode ser de tensão ou de compressão. O *strain* longitudinal tênsil alonga a linha, o de compressão diminui a linha. Por outro lado o *strain* de cisalhamento causa rotações numa linha. Além destes quatro tipos, o *strain* pode ser infinitesimal, finito, homogêneo e não-homogêneo. [12]

4.3 Implementação

A análise estrutural dos poros será feita através do estudo da curva de *stress-strain*. Esta curva é obtida através de um plano cartesiano, onde o *stress* é posto no eixo das ordenadas, e o *strain* no eixo das abscissas. A inclinação da reta resultante, enquanto no regime elástico (regime no qual os sistemas resistem às tensões e compressões sem sofrerem deformações permanentes), é conhecida como Módulo de Elasticidade do material, que é a deformação sofrida por unidade de força suportada e absorvida. O Módulo de Elasticidade é a rigidez do material, outra de suas medidas de resistência [12].

Os materiais normalmente suportam bem o *stress* de compressão, um pouco menos ao *stress* de cisalhamento e são de pouca resistência ao *stress* de tensão. Um exemplo da grande diferença entre os tipos de resistências, basta notar que a matéria do núcleo dos planetas suporta o peso do astro absorvendo apenas *stress* de compressão. O *stress* uniaxial causa deformações diferenciais que geram outras forças internas causando o rompimento por forças de tração ou cisalhamento.

Para gerar a curva de *stress-strain*, foi utilizado um processo inverso ao convencional. Ao invés de aplicar uma certa força no sistema e então medir a deformação que esta força

provaca, foi definido uma deformação fixa e então, assim que o sistema é deformado, mede-se a força resultante. A deformação foi fixada em $0,001nm$, pois este foi o limite encontrado para a estrutura passar por algumas poucas deformações antes de sair do regime elástico. Após realizar uma deformação calcula-se a força resultante interna no sistema, que é otimizado antes de se realizar uma nova deformação. As deformações foram aplicadas sequencialmente até que o sistema sofresse uma deformação tal que o poro deixasse de existir. Esta deformação fixa, pode ser aplicada de duas maneiras distintas aos sistemas.

Afim de realizar a deformação, foram congelados dois blocos de cada um dos sistemas. Como dito em 2.1 os clusters estão ordenados no eixo y . Para congelar os blocos dos clusters nas direções $[1\ 0\ 0]$ e $[1\ 1\ 0]$ foram selecionadas as duas primeiras e duas últimas camadas de átomos presentes no eixo y . No cluster com a direção $[1\ 1\ 1]$ foram selecionadas as três primeiras e três últimas camadas. A escolha entre duas e três camadas congeladas se deve simplesmente à repetição de camadas, nas direções $[1\ 0\ 0]$ e $[1\ 1\ 0]$ elas se repetem a cada par de camadas, na direção $[1\ 1\ 1]$ se repetem a cada três camadas. Com ambos os blocos congelados, pode-se escolher entre mover um único bloco no valor da deformação fixada ou mover ambos os blocos no valor de metade da deformação fixada. Como não é convencional traçar a curva de *stress-strain* com dois blocos se deslocando, este trabalho se resume às curvas de um único bloco sendo deslocado.

4.4 Resultados

Nas figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13, constam as curvas de Stress-Strain, computado para todo o sistema, para o deslocamento de um único bloco congelado numa temperatura $T = 0K$.

Estas curvas exibem o comportamento dos *clusters* sob ação de dois tipos de strain,

tanto tensional quanto compressional. Os picos mais proeminentes são deformações permanentes na estrutura dos sistemas, que caracterizam uma fissura (ruptura), ou colapsamento do poro. A ruptura ocorre apenas quando o strain é tênsil. Após a ruptura, ao observar o sistema, pode-se notar que o poro deixa de existir e o *cluster* fica deformado na região da fissura. Quanto ao colapsamento, este ocorre em ambos os casos de strain. Para este caso, o sistema tende a preencher o poro a medida que o *cluster* é comprimido, caso o *strain* seja de compressão. Se o *strain* for de tensão, pode-se observar um acinturamento nas estruturas a medida que o sistema é tensionado. Este acinturamento torna as paredes internas do poro cada vez mais próximas. Devido a esta proximidade muito grande, novas ligações entre os átomos surgem a medida que o sistema é otimizado e sofre novos *strains*. Nas curvas de *stress-strain* dos sistemas otimizados observa-se o surgimento de um *stress* negativo. Isto ocorre devido ao modo como o cálculo é realizado. Aplica-se um *strain* e então calcula-se o *stress* provocado no sistema através da força resultante interna do *cluster* dividida pela área média ocupada pelos átomos de Au em um corte radial ao poro. Quando o *stress* é negativo, há uma força interna no sistema contra a deformação causada pelo *strain*. Comparando as curvas de *stress-strain* para os sistemas otimizados e não otimizados, há uma diferença muito grande na ordem de grandeza do *stress*. Isto ocorre devido às forças internas presentes nos blocos congelados. Para os sistemas não otimizados há uma força resultante em ambos os blocos congelados da ordem de $10^{-7}N$, que é muito maior que a resultante nos blocos congelados do sistema otimizado, que é da ordem de $10^{-22}N$. Segue adiante alguns cortes dos sistemas estudados ao sofrerem os diferentes *strain* propostos. É possível observar grandes alterações nas estruturas em alguns casos e em outros casos a estrutura se mantém em algumas regiões e colapsa apenas em pequenas porções de seu corpo.

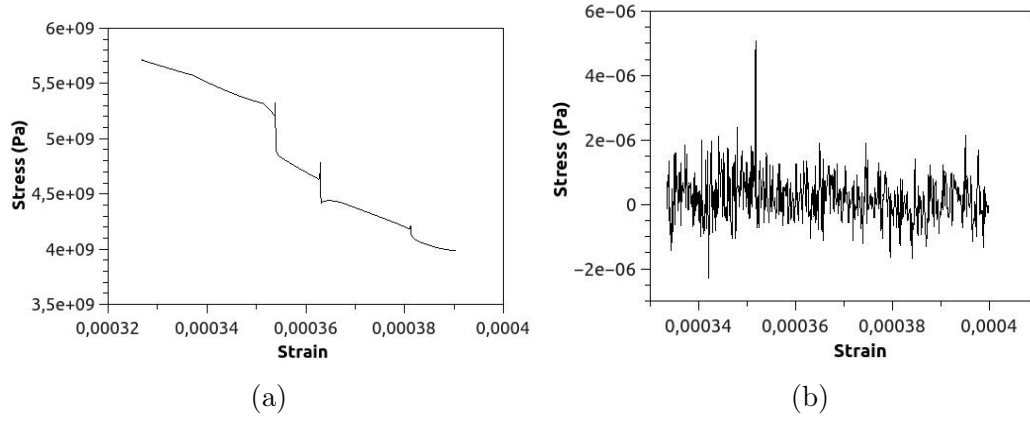


Figura 4.2: Curvas de *Stress-Strain* de compressão para o sistema 1 do cluster de Au [1 0 0]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

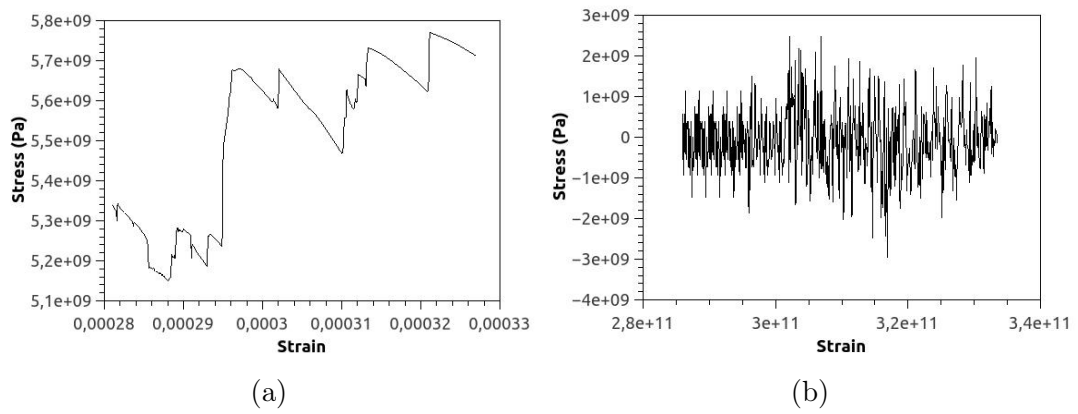


Figura 4.3: Curvas de *Stress-Strain* de tensão para o sistema 1 do cluster de Au [1 0 0]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

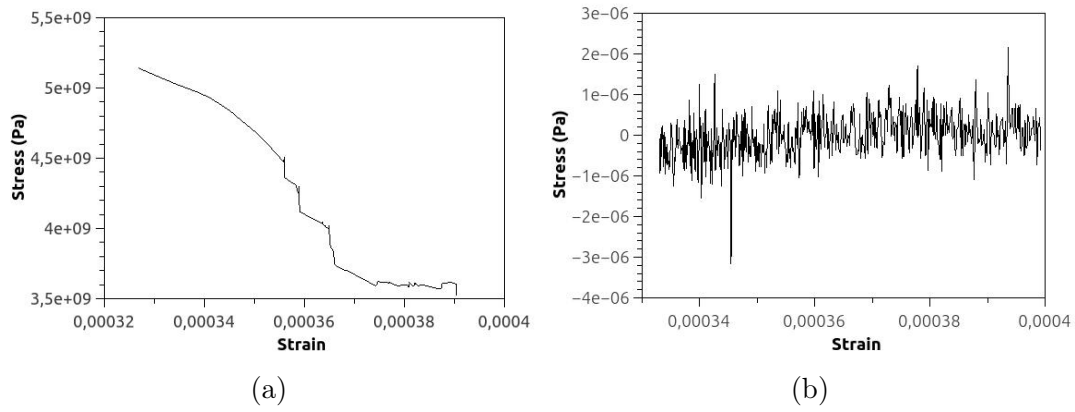


Figura 4.4: Curvas de *Stress-Strain* de compressão para o sistema 2 do cluster de Au [1 0 0]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

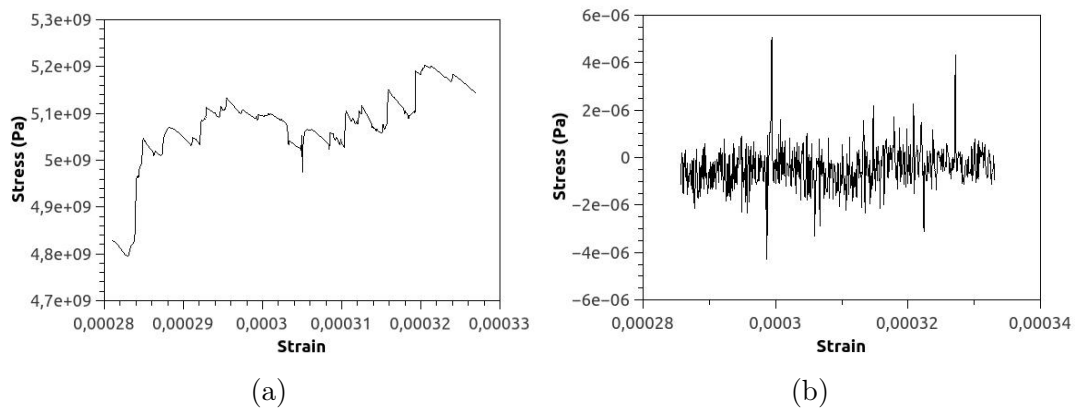


Figura 4.5: Curvas de *Stress-Strain* de tensão para o sistema 2 do cluster de Au [1 0 0]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

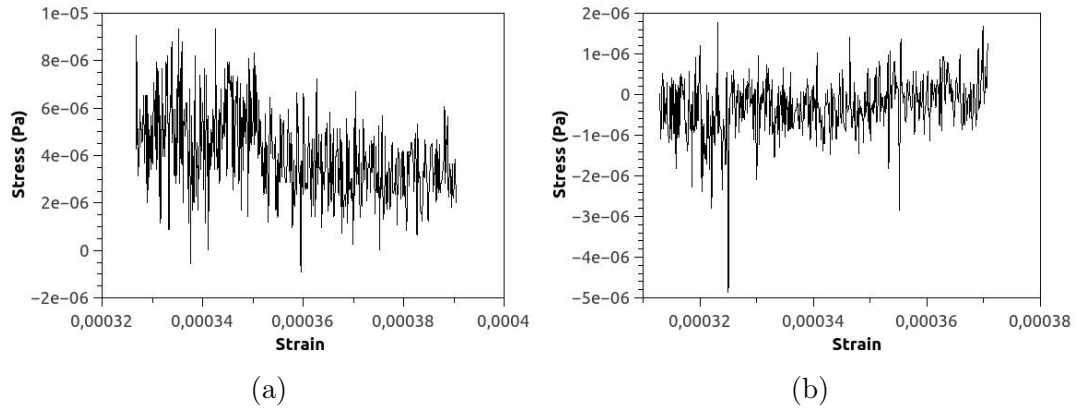


Figura 4.6: Curvas de *Stress-Strain* de compressão para o sistema 1 do cluster de Au [1 1 0]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

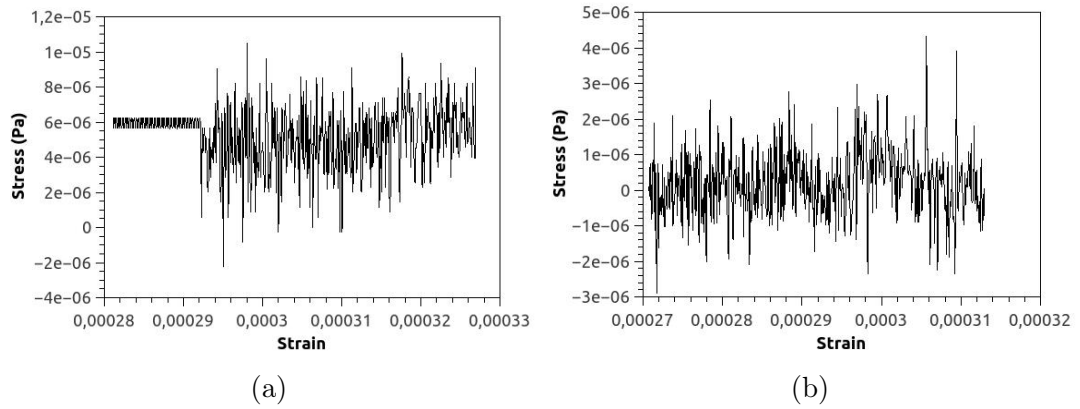


Figura 4.7: Curvas de *Stress-Strain* de tensão para o sistema 1 do cluster de Au [1 1 0]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

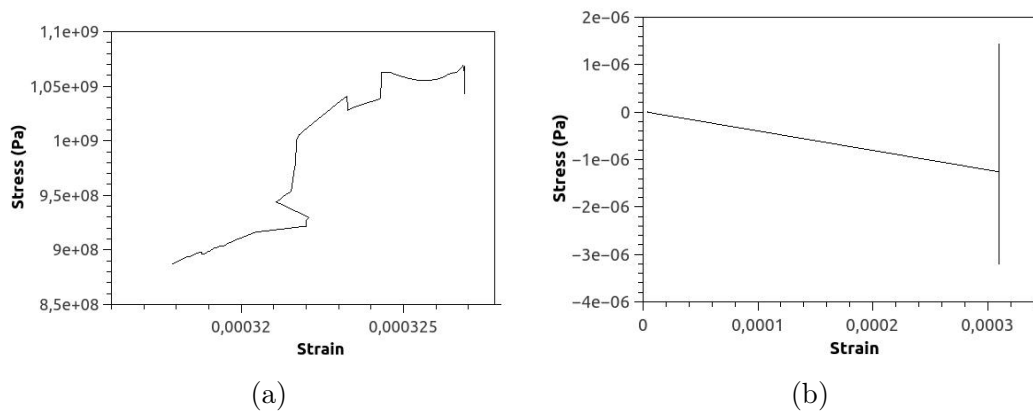


Figura 4.8: Curvas de *Stress-Strain* de compressão para o sistema 2 do cluster de Au [1 1 0]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

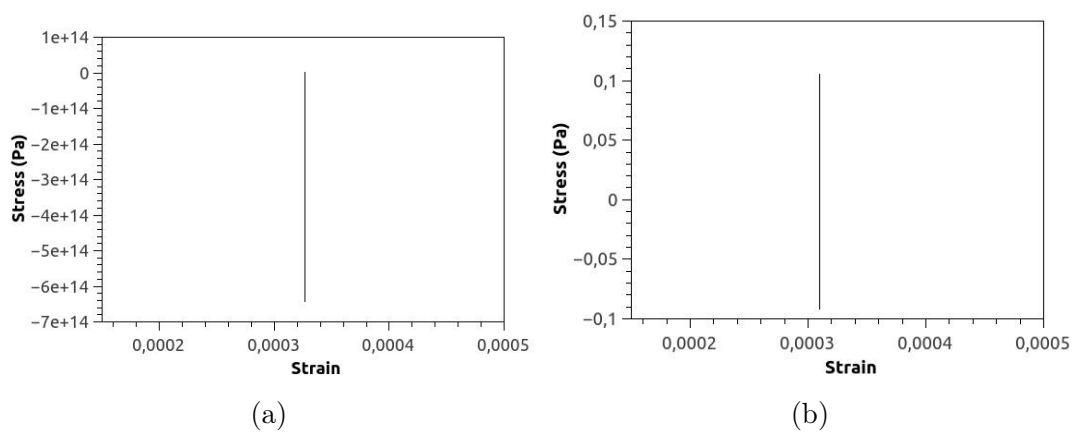


Figura 4.9: Curvas de *Stress-Strain* de tensão para o sistema 2 do cluster de Au [1 1 0]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

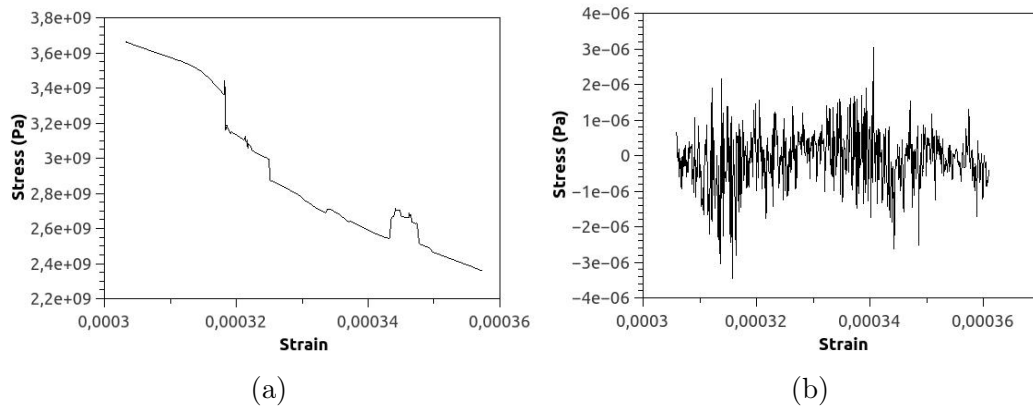


Figura 4.10: Curvas de *Stress-Strain* de compressão para o sistema 1 do cluster de Au [1 1 1]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

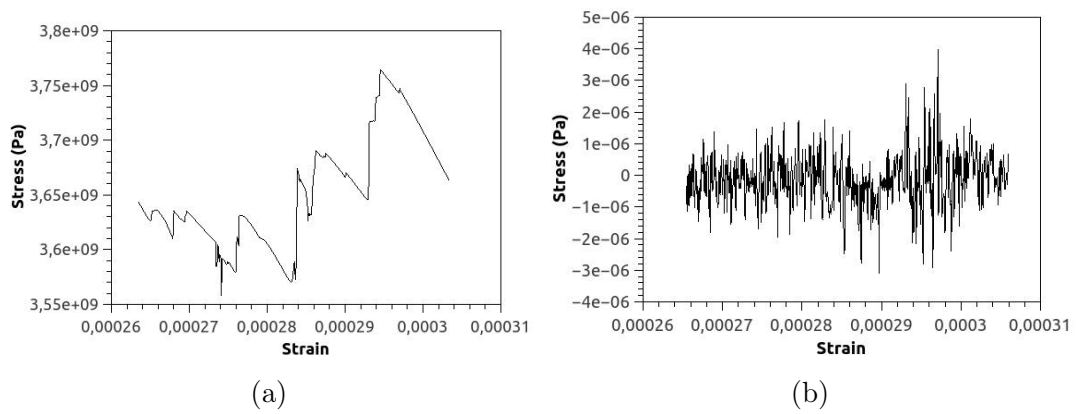


Figura 4.11: Curvas de *Stress-Strain* de tensão para o sistema 1 do cluster de Au [1 1 1]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

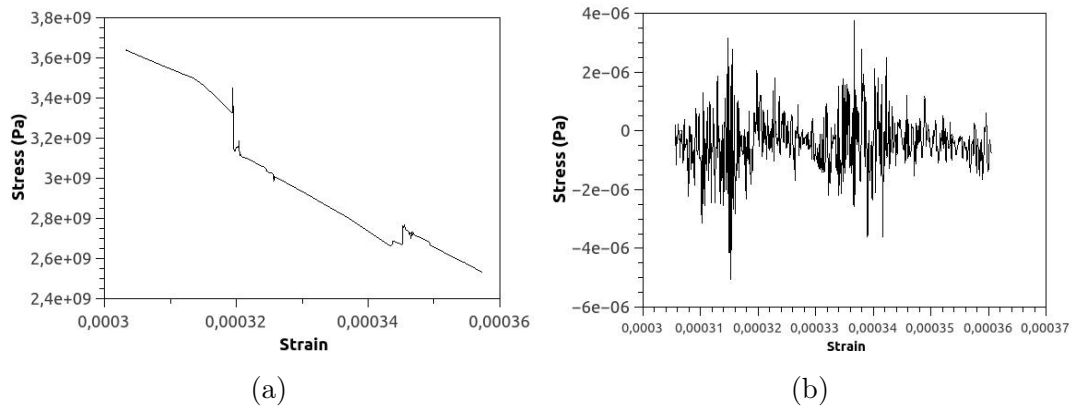


Figura 4.12: Curvas de *Stress-Strain* de compressão para o sistema 2 do cluster de Au [1 1 1]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

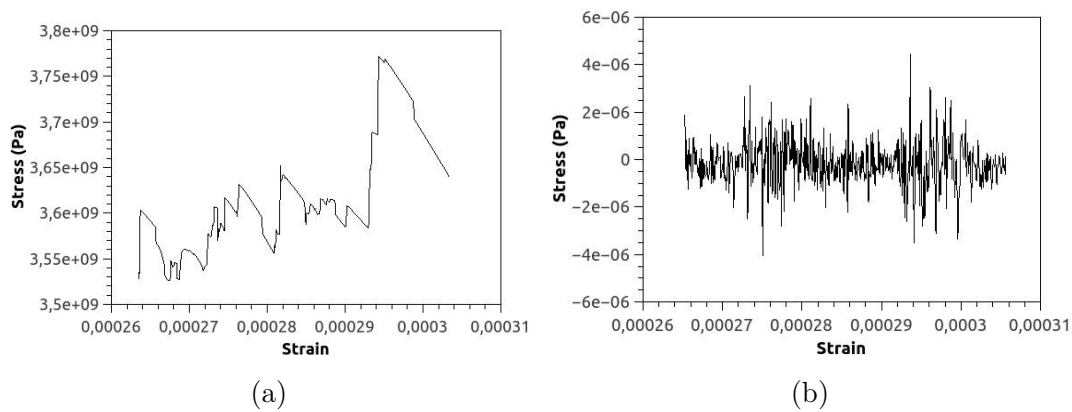


Figura 4.13: Curvas de *Stress-Strain* de tensão para o sistema 2 do cluster de Au [1 1 1]. (a) Sistema não-otimizado. (b) Sistema otimizado.

Capítulo 5

Considerações Finais

5.1 Conclusões

Este trabalho tratou da otimização, via o método do gradiente conjugado não-linear, de seis tipos diferentes de *clusters* de Au. Observa-se que o método é eficiente e otimiza os sistemas em poucos passos. Como esperado os sistemas sofrem uma leve deformação em suas bordas. A energia dos sistemas otimizados está de acordo com a energia de formação. O código implementado está pronto para tratar outros metais de transição e inclusive algumas ligas metálicas.

Ao analisar o comportamento da curva de *stress-strain* é possível verificar vários picos, nos quais os sistemas sofrem deformações permanentes. Estes picos indicam uma tensão e uma compressão máxima que os sistemas podem ser submetidos sem comprometer sua estrutura. Especialmente para o caso da direção cristalina $1\ 1\ 0$, as curvas não foram satisfatórias pois apresentam pontos incoerentes. É possível que estas curvas foram afetadas pela grande distância entre os planos desses *clusters*.

5.2 Perspectivas Futuras

Futuramente espera-se calcular todo o tensor de *stress-strain*, e não apenas sua porção uniaxial. A informação completa desse tensor permitirá um esclarecimento maior para o caso da direção $[1\ 1\ 0]$. Também será realizada uma dinâmica molecular para os sistemas no estado em que a deformação é próxima da permanente, afim de determinar com maior precisão qual é a deformação máxima suportada por estes *clusters*. Além do tensor de *stress-strain*, é esperado o cálculo da configuração eletrônica das estruturas otimizadas.

Referências Bibliográficas

- [1] Alex Hamza. Synthesis and Characterization of Nanoporous Metal Foam, 2005. [Internet; baixado 2-novembro-2012; https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-materials-metal_foam].
- [2] F. Cleri and V. Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48(1):22–33, 1993.
- [3] Denis C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004. [ISBN-10: 0521825687 | ISBN-13: 978-0521825689].
- [4] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976. [ISBN-10: 0030839939 | ISBN-13: 978-0030839931].
- [5] Jonathan Richard Shewchuk. An Introduction to the Conjugate Gradient Method Without the Agonizing Pain, 1994. [<http://www.cs.cmu.edu/~jrs/jrspapers.html>].
- [6] Poul Erik Frandsen, Kristian Jonasson, Hans Bruun Nielsen, Ole Tingleff. Unconstrained Optimization, 2004. [www.imm.dtu.dk/documents/ftp/publllec/lec2_99.pdf].
- [7] R. Fletcher and C. M. Reeves. Function Minimization by Conjugate Gradients. *Computer Journal*, 7:149–154, 1964.

- [8] P. Wolfe. Convergence Conditions for Ascent Methods. *SIAM*, 11:226–235, 1969.
- [9] P. Wolfe. Convergence Conditions for Ascent Methods II: Some Corrections. *SIAM*, 13:185–188, 1971.
- [10] Neculai Andrei. Conjugate Gradient Algorithms for Molecular Formation under pairwise Potential Minimization, 2006. Proceedings of the Fifth workshop on Mathematical Modeling of Environmental and Life Sciences Problems, Constanța, Romania, September 2006, pp 7-25.
- [11] D. Hillel. *Fundamentals of soil physics*. Academic Press, Inc. (London) Ltd., 1980. [ISBN-10: 0123485606 | ISBN-13: 978-0123485601].
- [12] Richard G. Budynas Warren C. Young. *Roark's Formulas for Stress and Strain*. McGraw-Hill, 2002. [ISBN-10: 0071742476 | ISBN-13: 978-0071742474].

Apêndice A

Diagrama de Blocos do Código de Otimização

A seguir é apresentado o diagrama de blocos, ou fluxograma, para o código de otimização final. Este programa consiste em uma otimização com o método CG seguida por uma otimização SD. Mesmo que as forças internas sejam drasticamente reduzidas pelo método CG, a utilização do método SD na sequência é realizada como um ajuste fino no processo de otimização.

Vale ressaltar que o passo no código representado pela figura [A.1](#), e o valor da diferença de energia, são limitados, assim como no caso SD e CG. O motivo pelo qual estes valores estarem fixos, é evitar oscilações em torno de um mínimo. Dependendo do sistema este valor deve ser alterado devido aos diversos valores que a energia pode assumir em vista das distâncias dos vizinhos e do tipo de átomo que compõe o sistema. O fato de tanto o passo estar limitado quanto a variação da energia, permite controlar a quantidade de iterações necessárias para ocorrer a otimização. Quanto mais próximo de zero forem estes valores, o código necessitará de mais iterações.

O código para o cálculo da RDF é bem simples, como pode ser observado em [A.2](#). É importante ressaltar que, para o fluxograma apresentado, escolhe-se apenas uma única

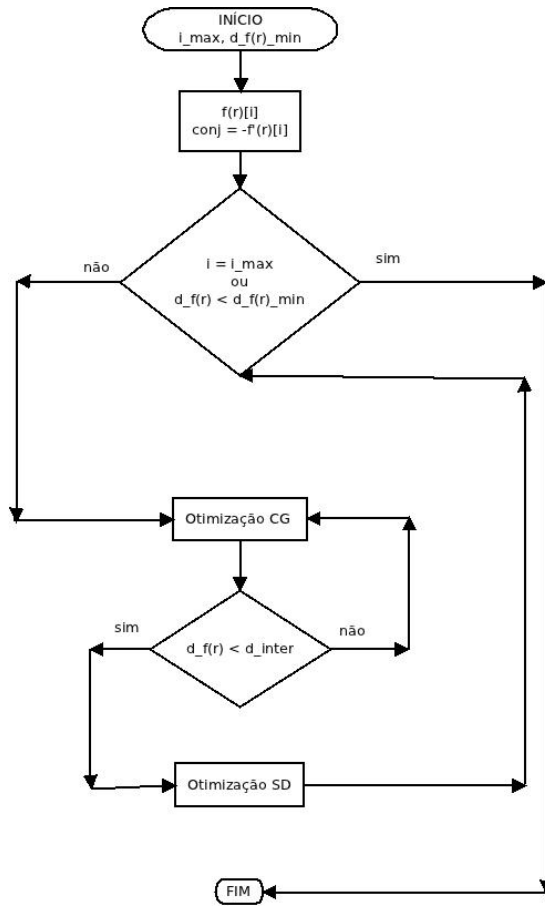


Figura A.1: Diagrama de blocos para o programa de otimização final, onde utiliza-se ambos os métodos CG e SD respectivamente.

partícula referência. Caso seja necessário percorrer todas as partículas do sistema, basta realizar um novo laço para a troca da partícula referência. Os resultados apresentados neste trabalho para a RDF foram obtidos levando-se em consideração todos os átomos de cada *cluster*. Os parâmetros fixos para este código são apenas o raio inicial e final das cascas esféricas e a distância entre cada uma delas.

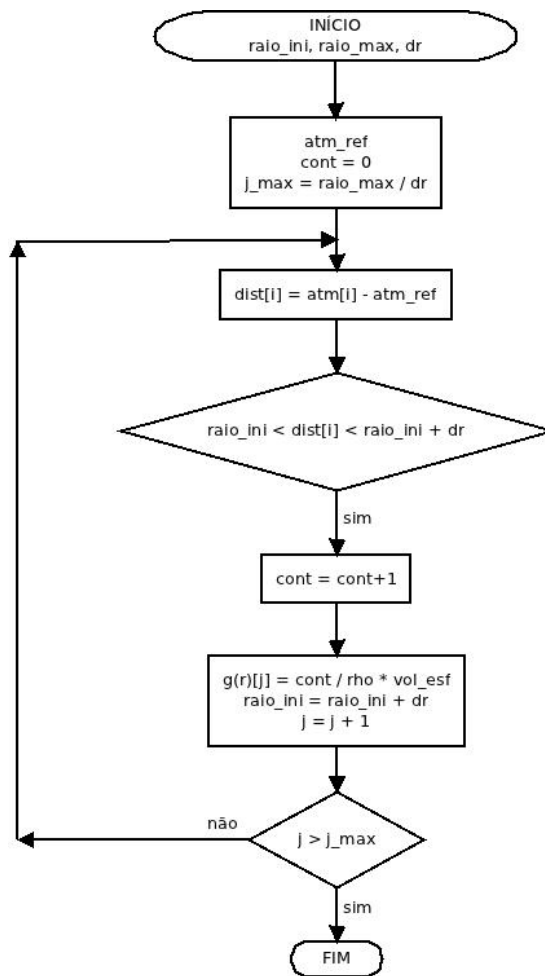


Figura A.2: Diagrama de blocos para o programa que determina RDF.

Apêndice B

Imagens dos Sistemas Deformados

Doravante seguem os cortes radiais e axiais para a compressão e tensão dos sistemas estudados.

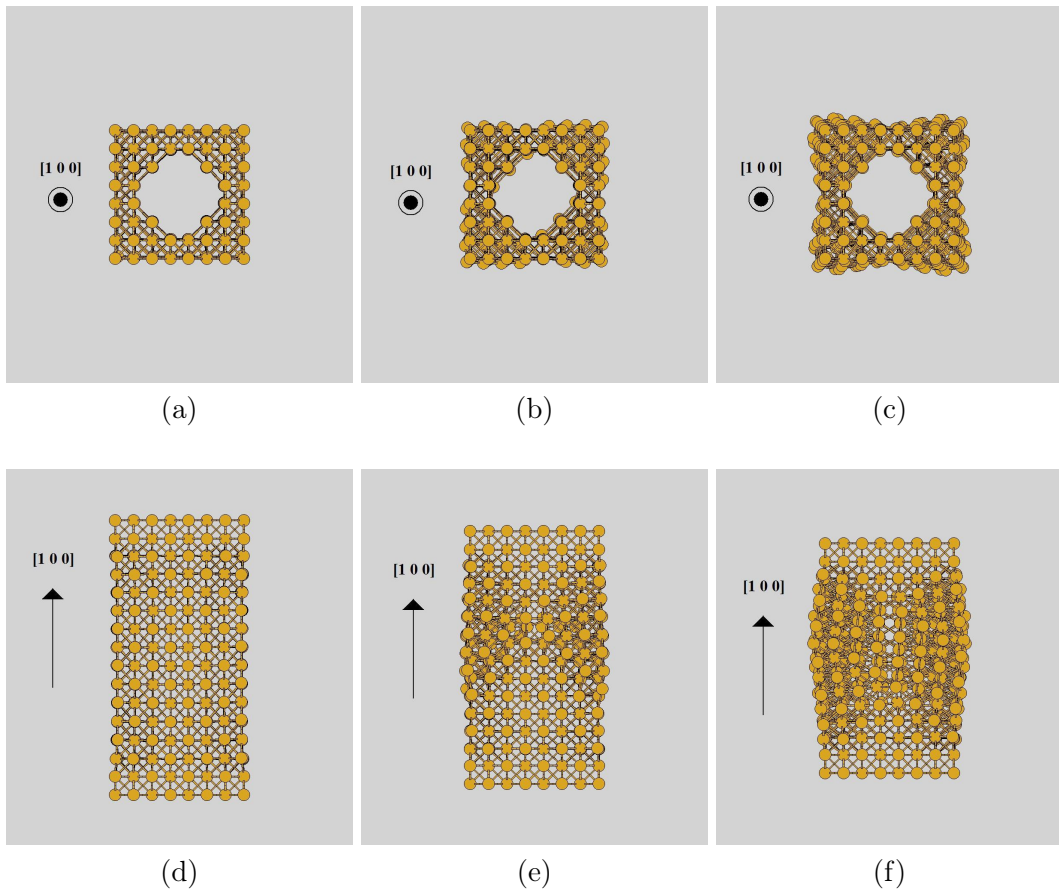


Figura B.1: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au $[100]$, não otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

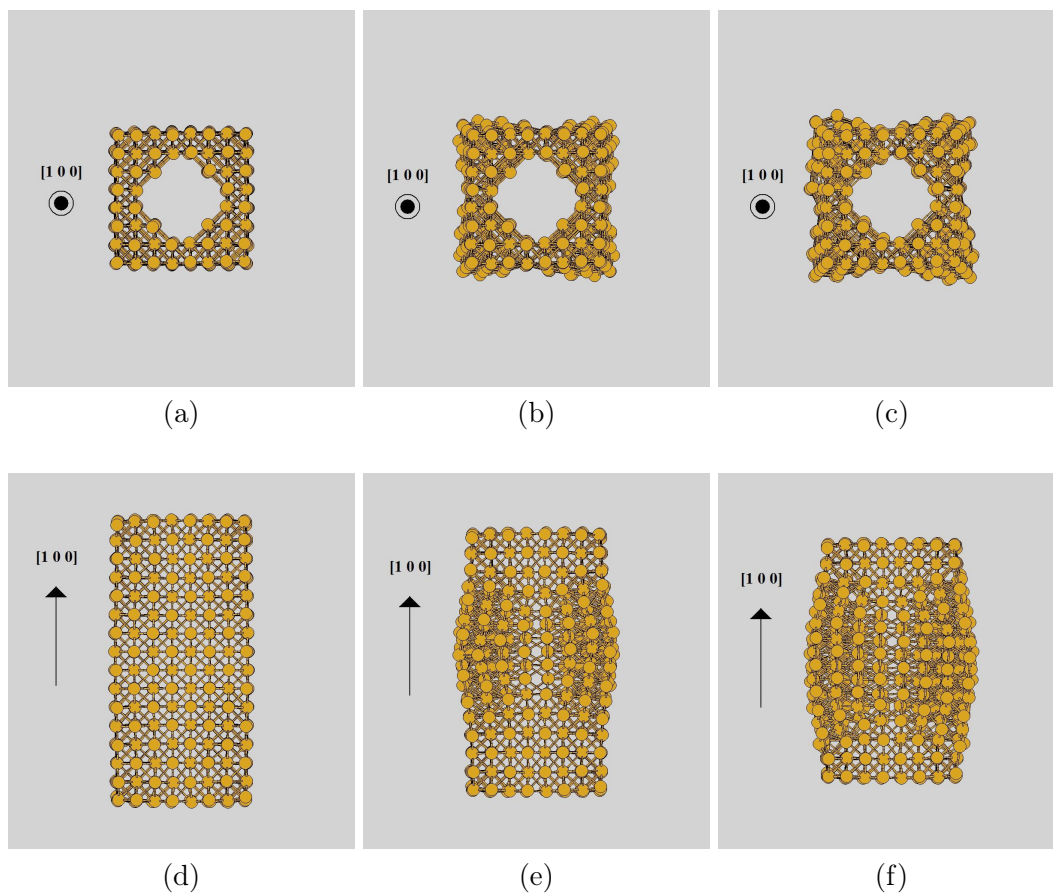


Figura B.2: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au [1 0 0], otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

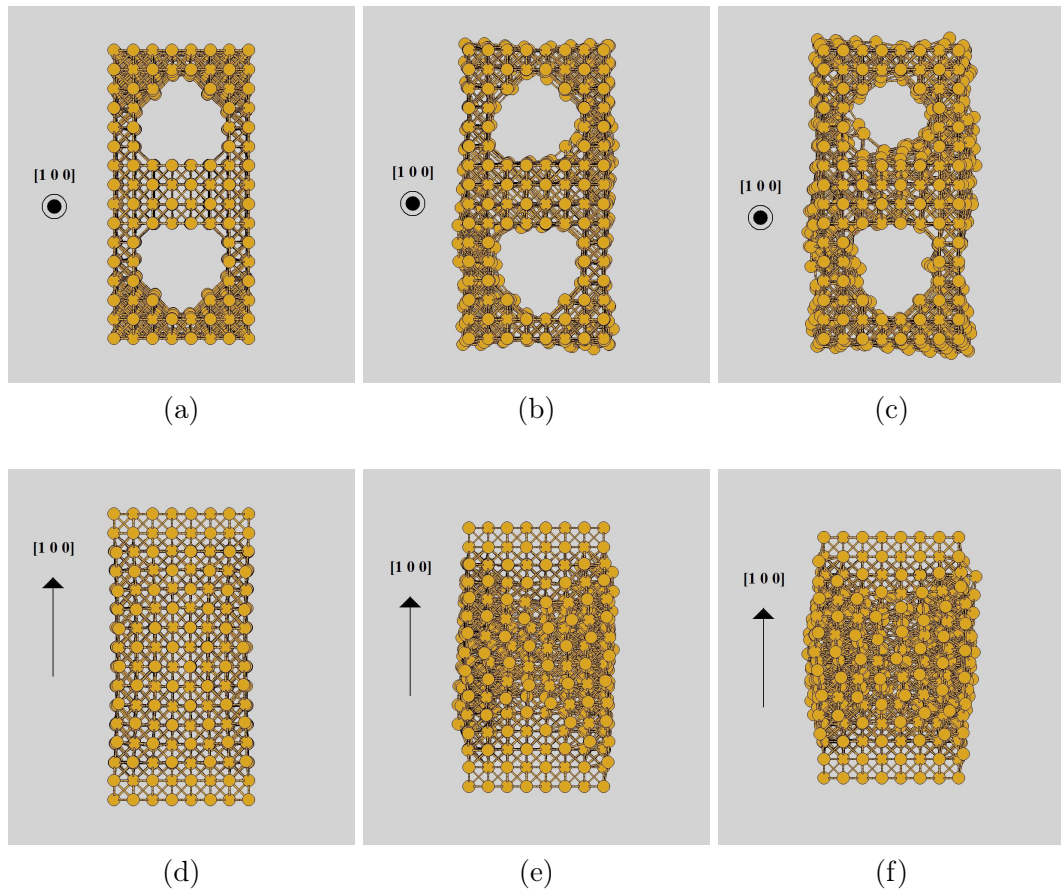


Figura B.3: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au $[1\ 0\ 0]$, não otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

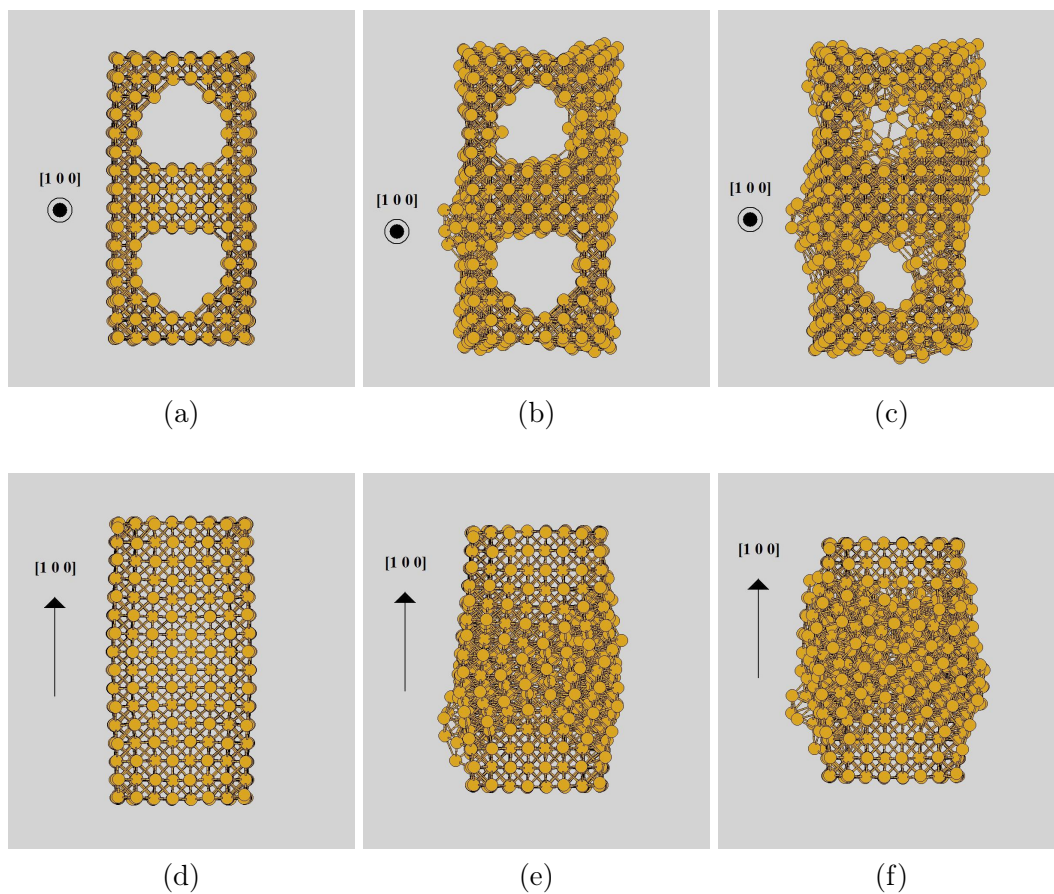


Figura B.4: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au $[100]$, otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

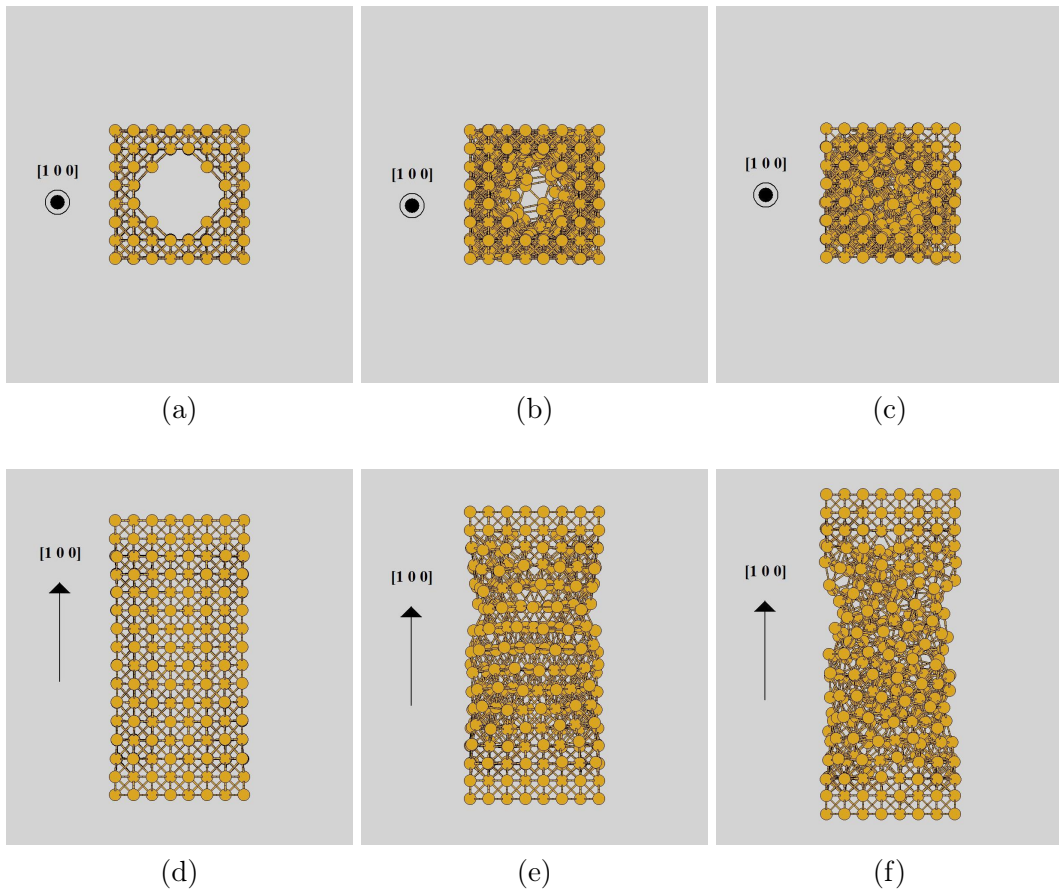


Figura B.5: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au $[100]$, não otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

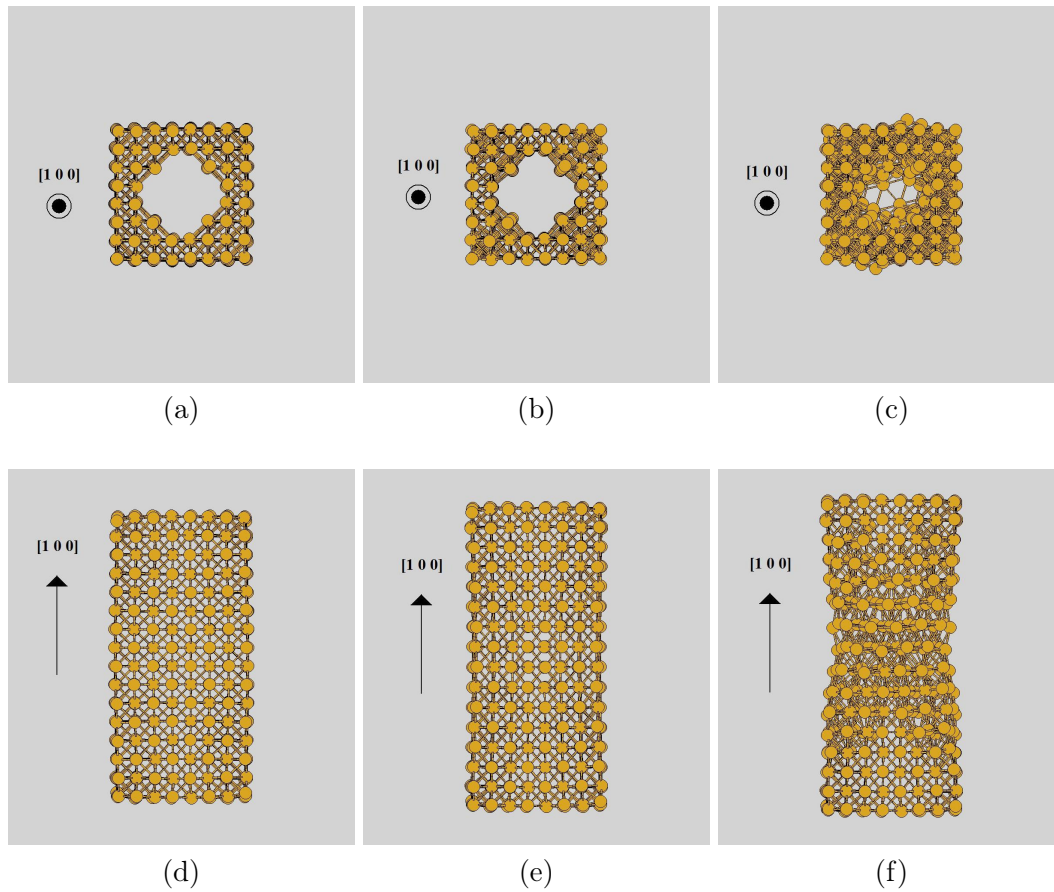


Figura B.6: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au $[1\ 0\ 0]$, otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

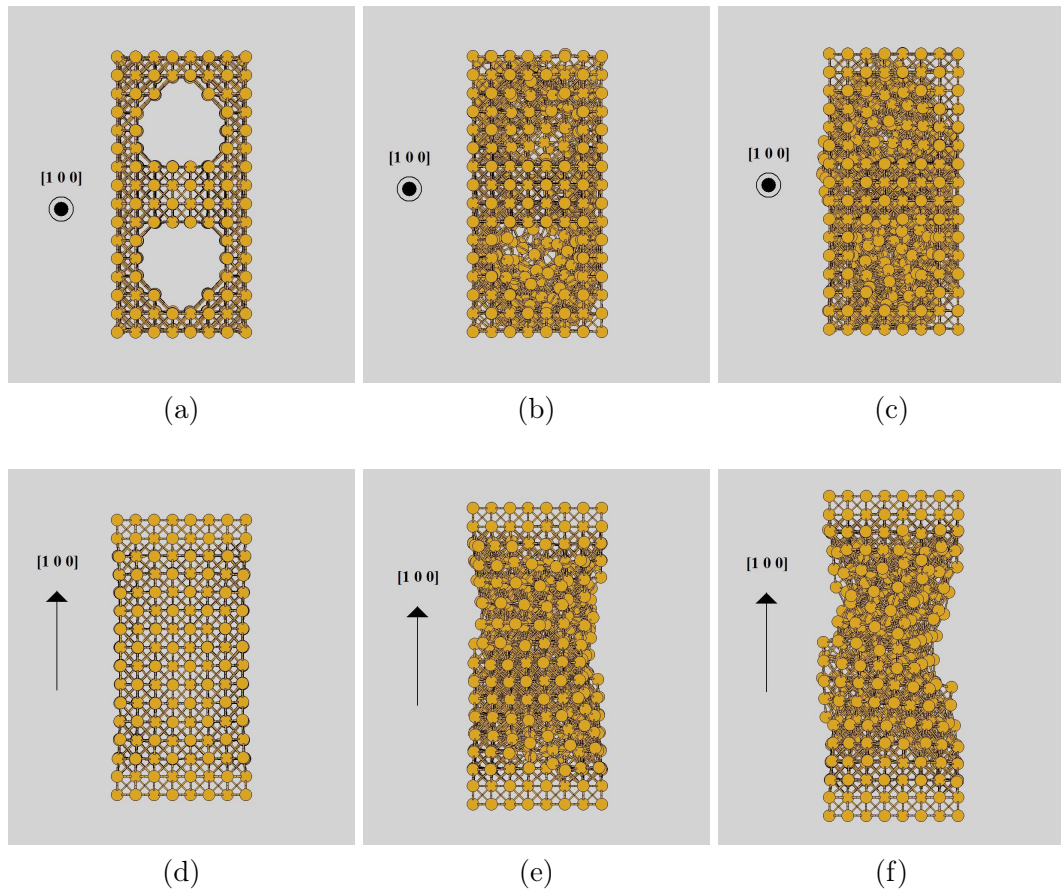


Figura B.7: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au $[100]$, não otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

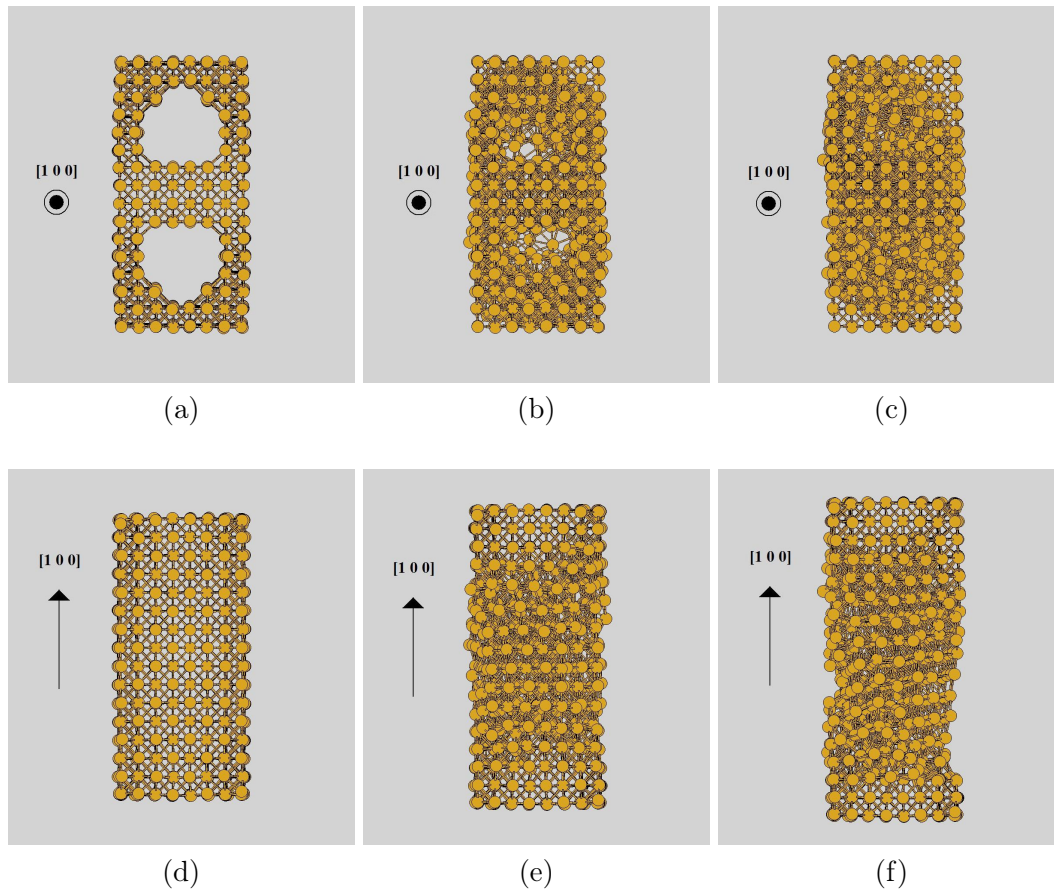


Figura B.8: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au $[100]$, otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

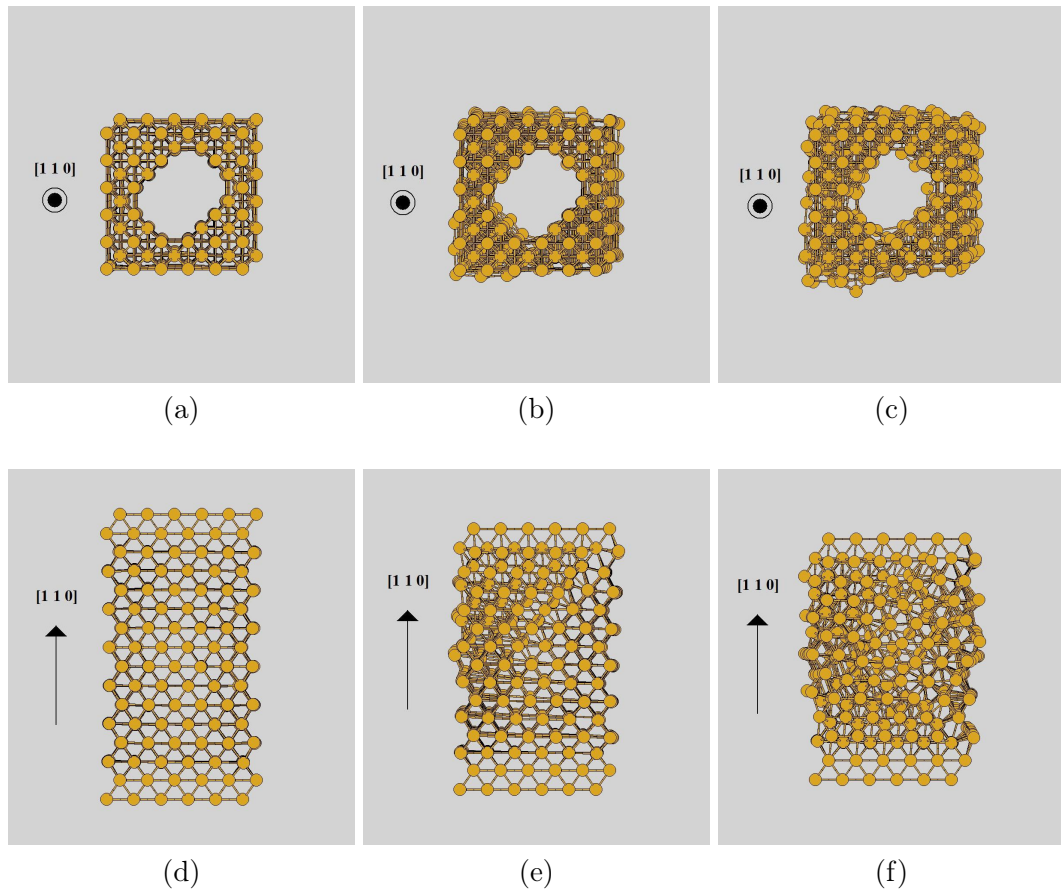


Figura B.9: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au $[1\ 1\ 0]$, não otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

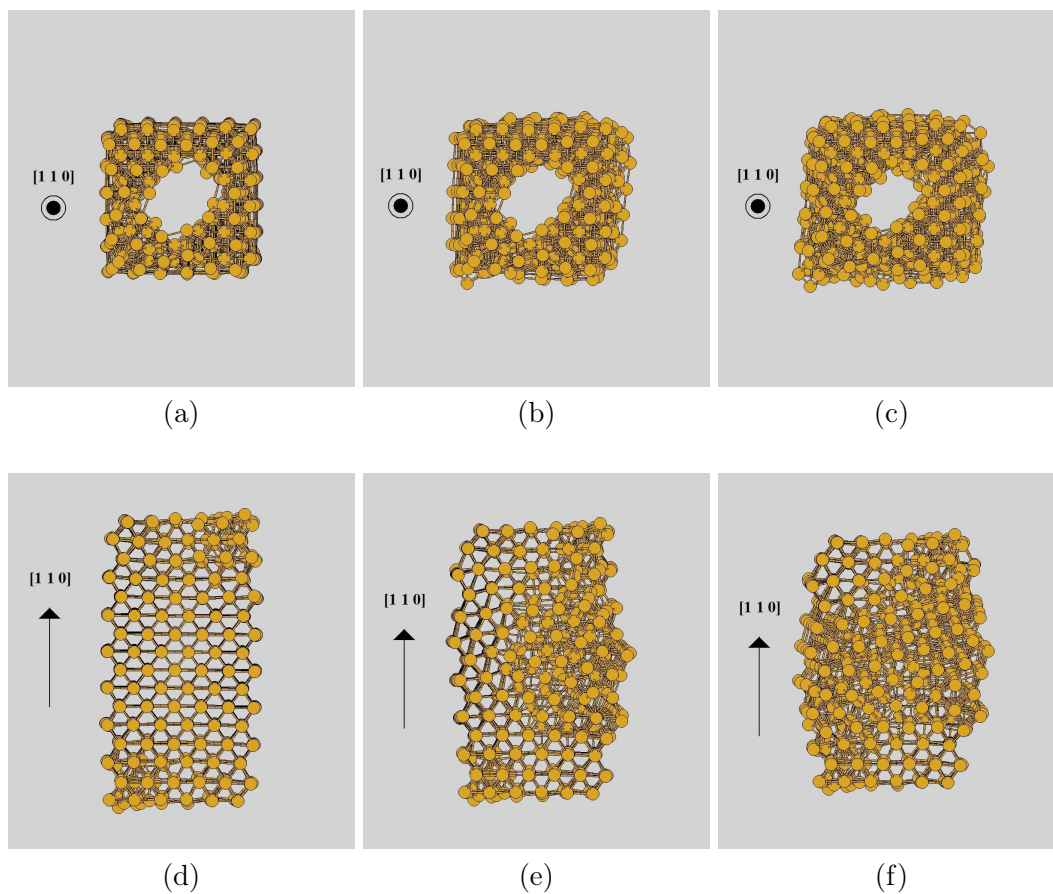


Figura B.10: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au $[1\ 1\ 0]$, otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

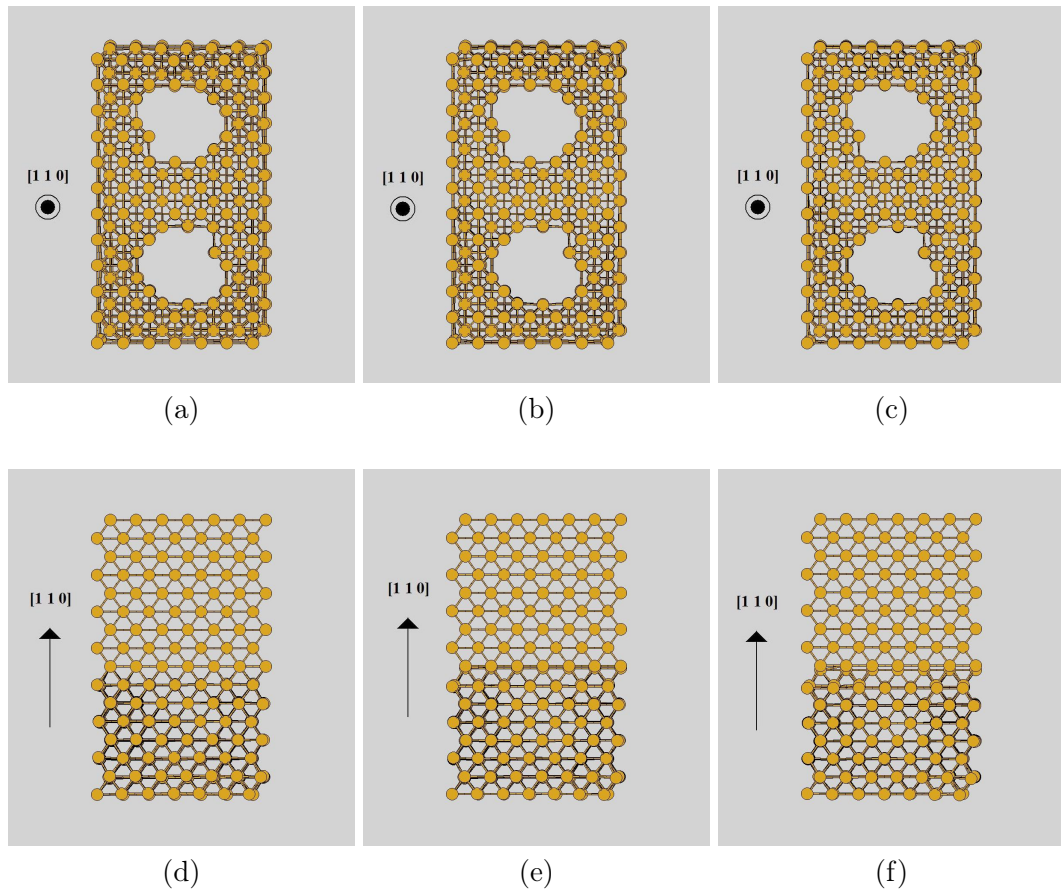


Figura B.11: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au $[1\ 1\ 0]$, não otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

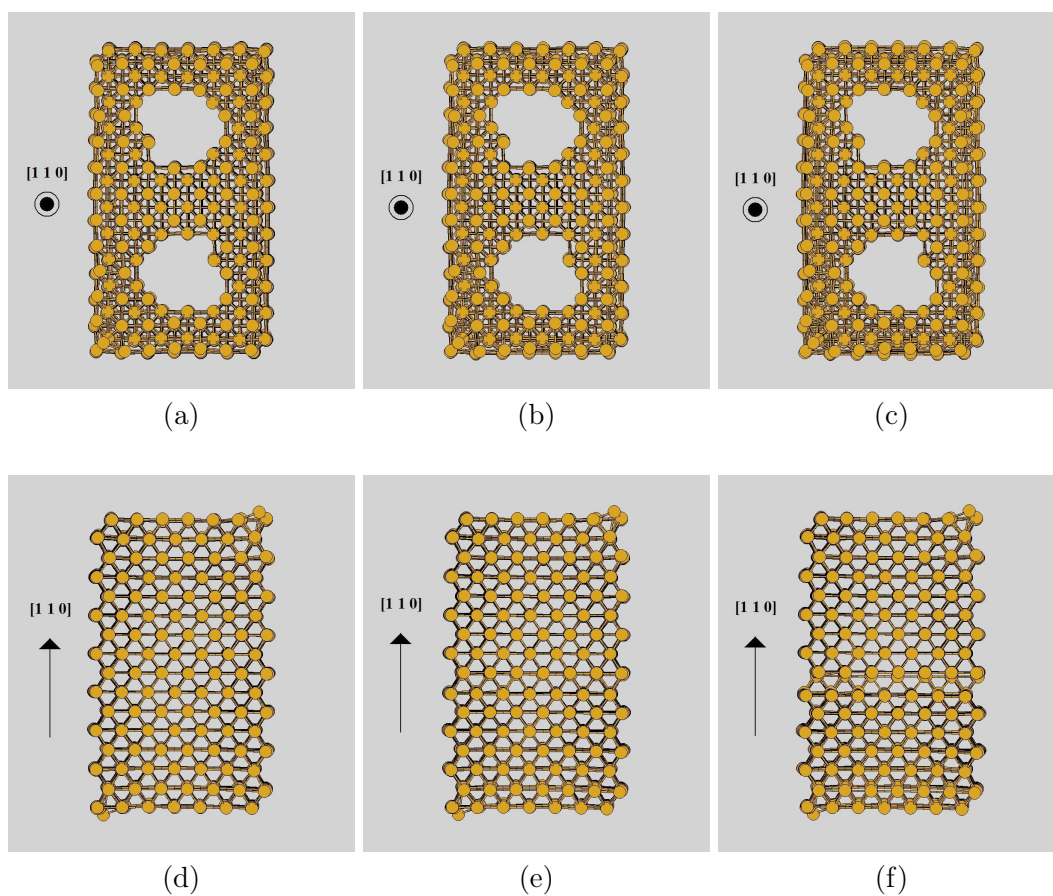


Figura B.12: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au $[1\ 1\ 0]$, otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

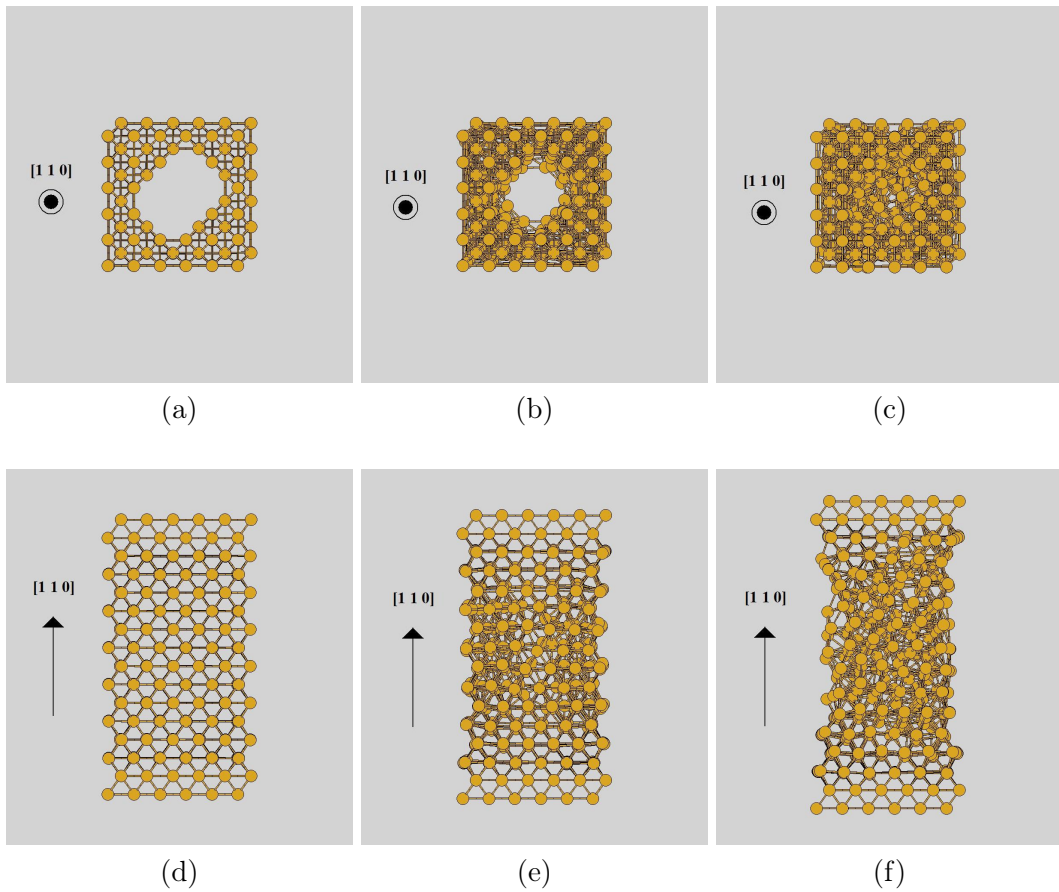


Figura B.13: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au $[110]$, não otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

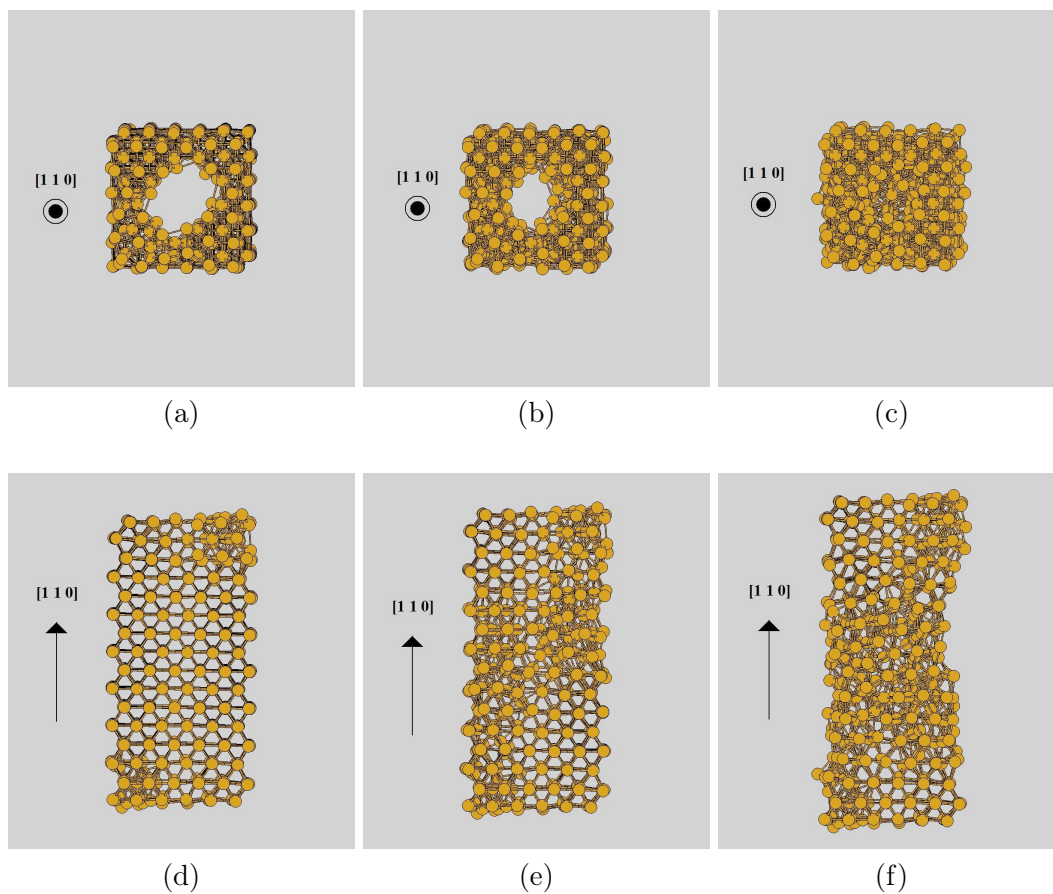


Figura B.14: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au $[110]$, otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

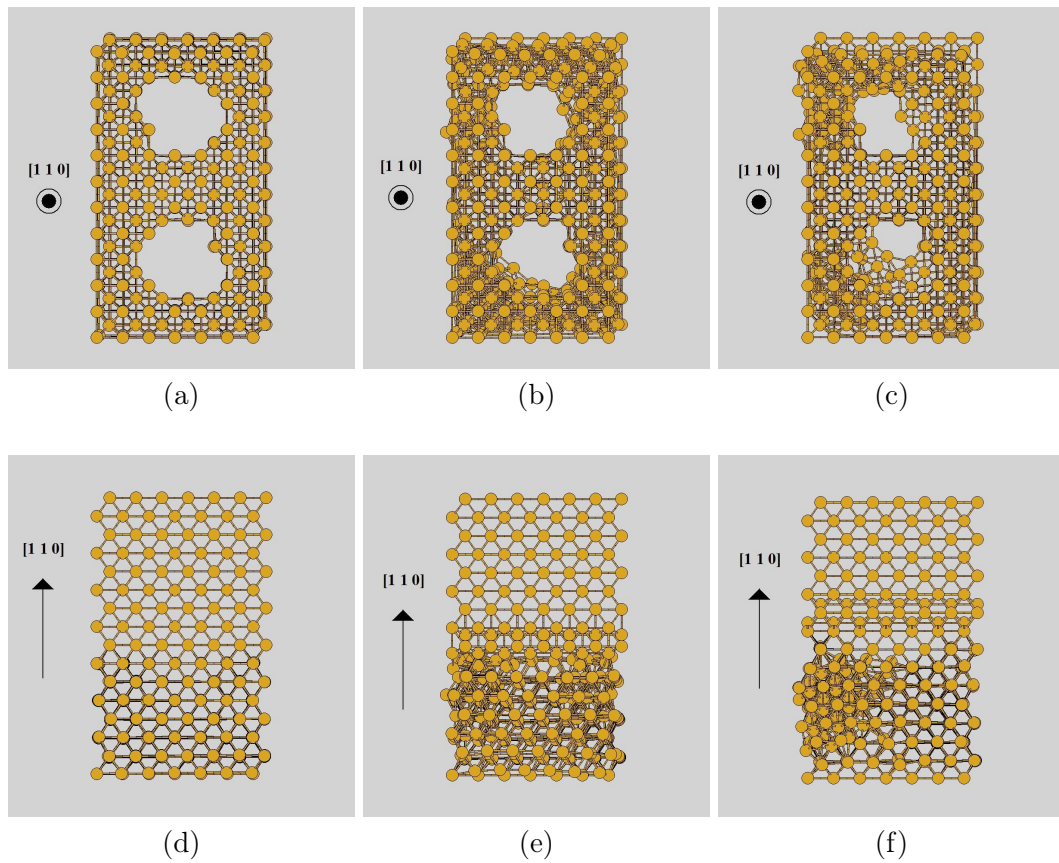


Figura B.15: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au $[110]$, não otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

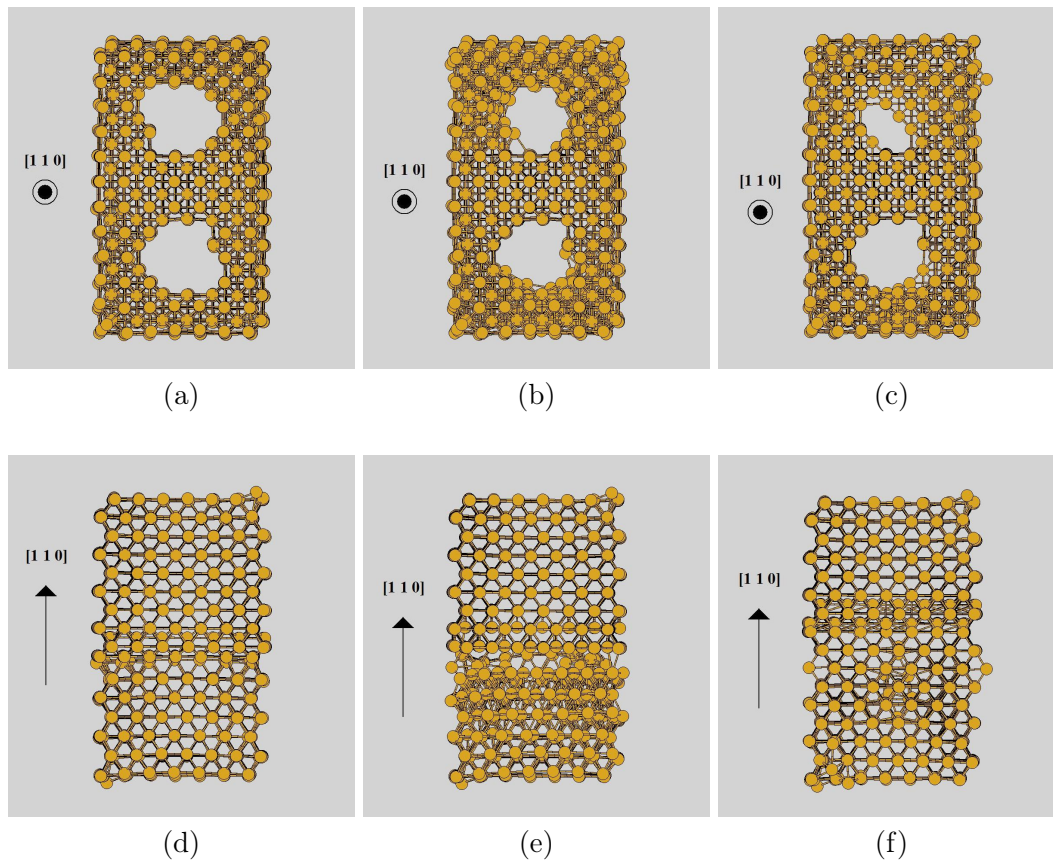


Figura B.16: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au $[110]$, otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

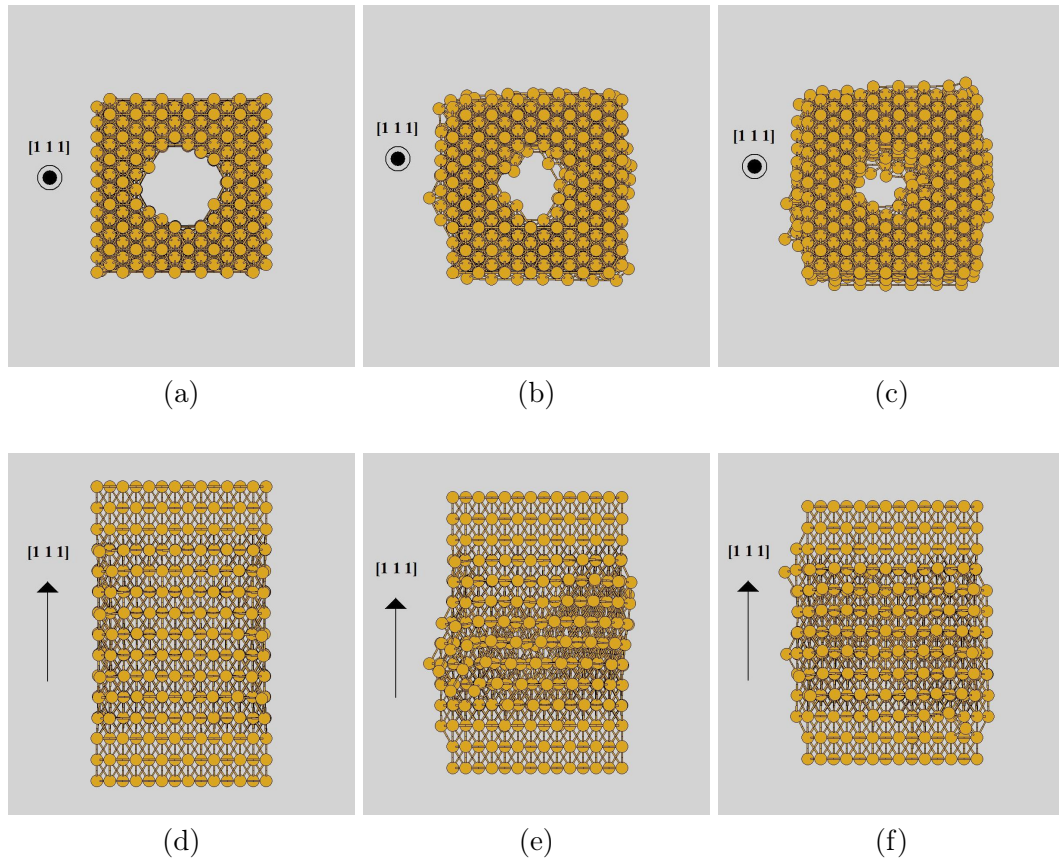


Figura B.17: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au $[111]$, não otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

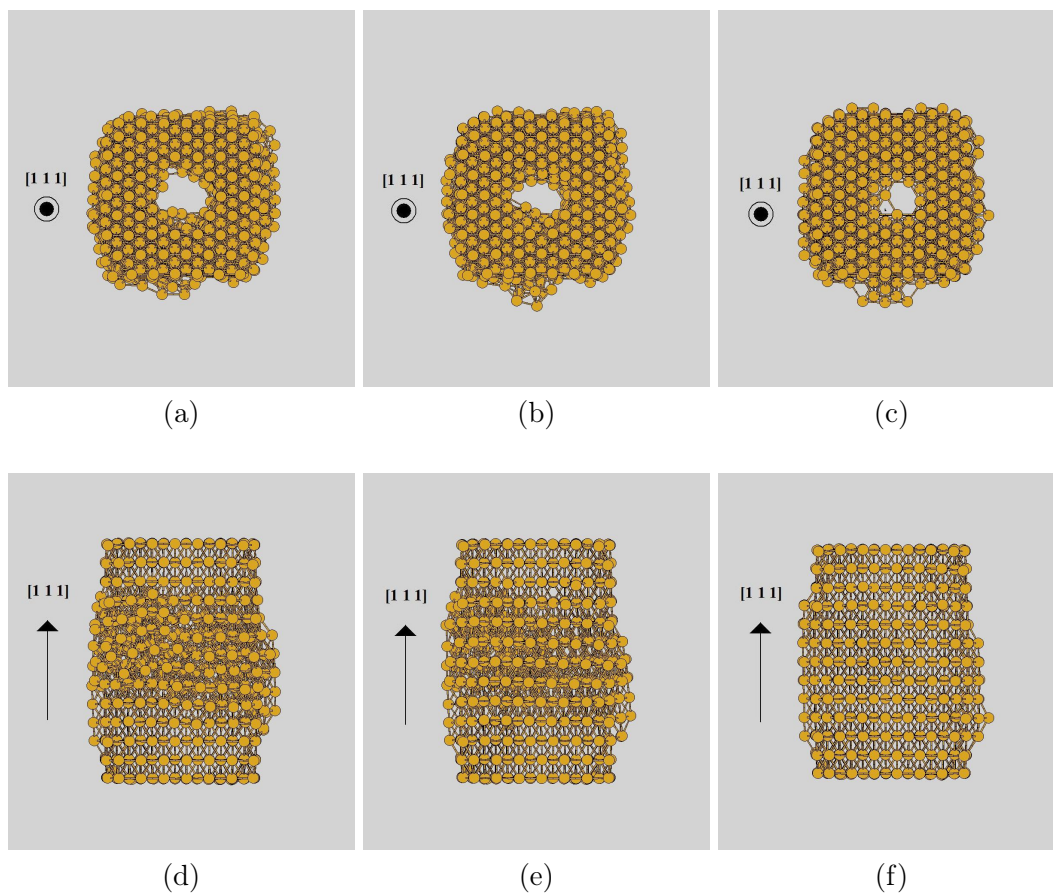


Figura B.18: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au $[111]$, otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

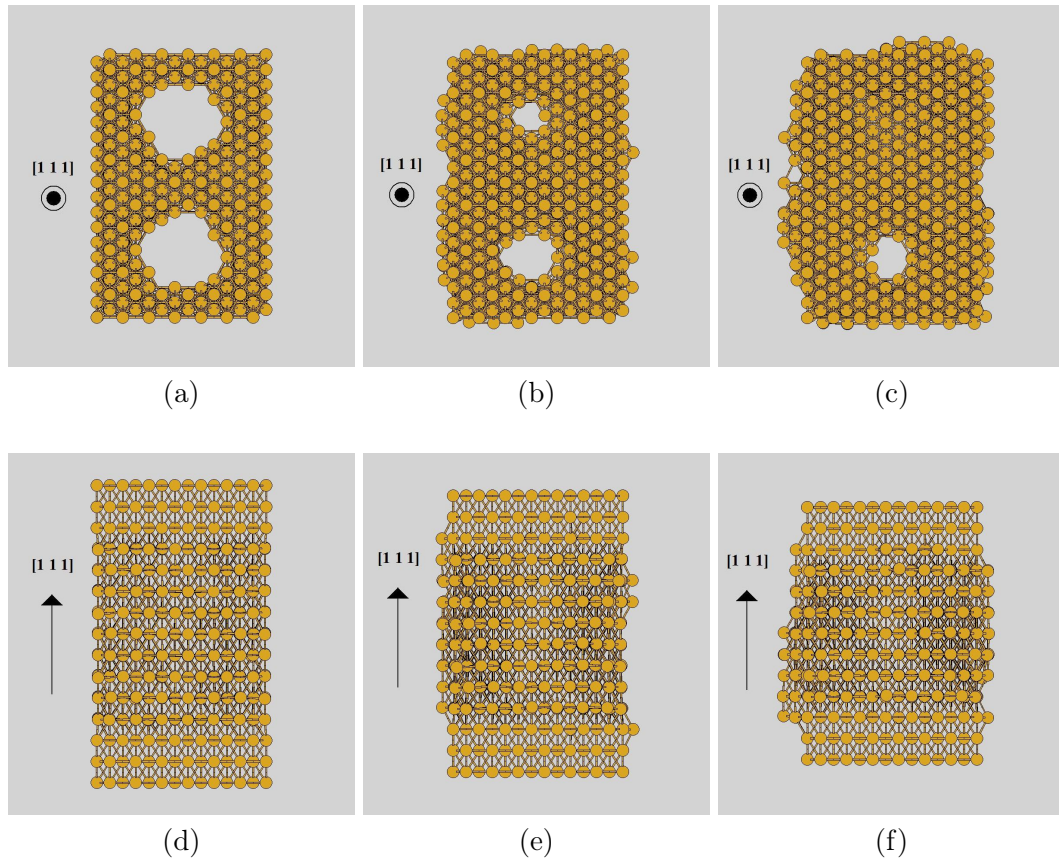


Figura B.19: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au $[111]$, não otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

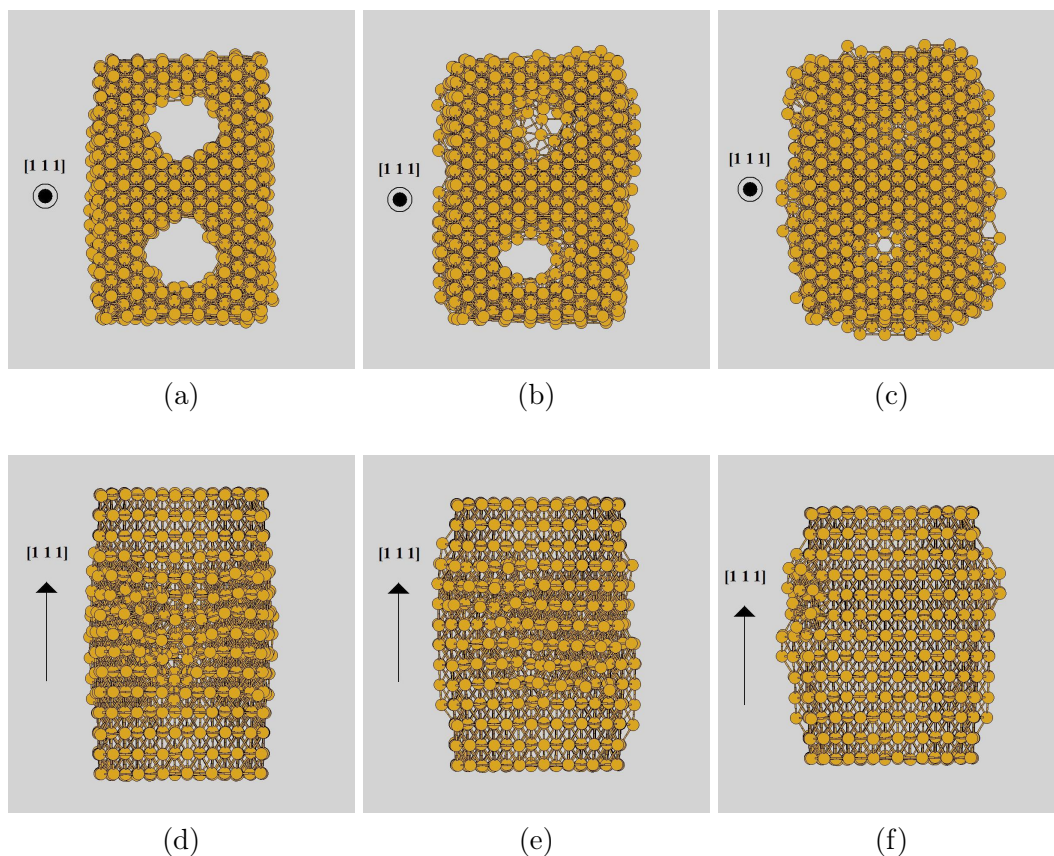


Figura B.20: Cortes axiais e radiais para a compressão do cluster de Au $[1\ 1\ 1]$, otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

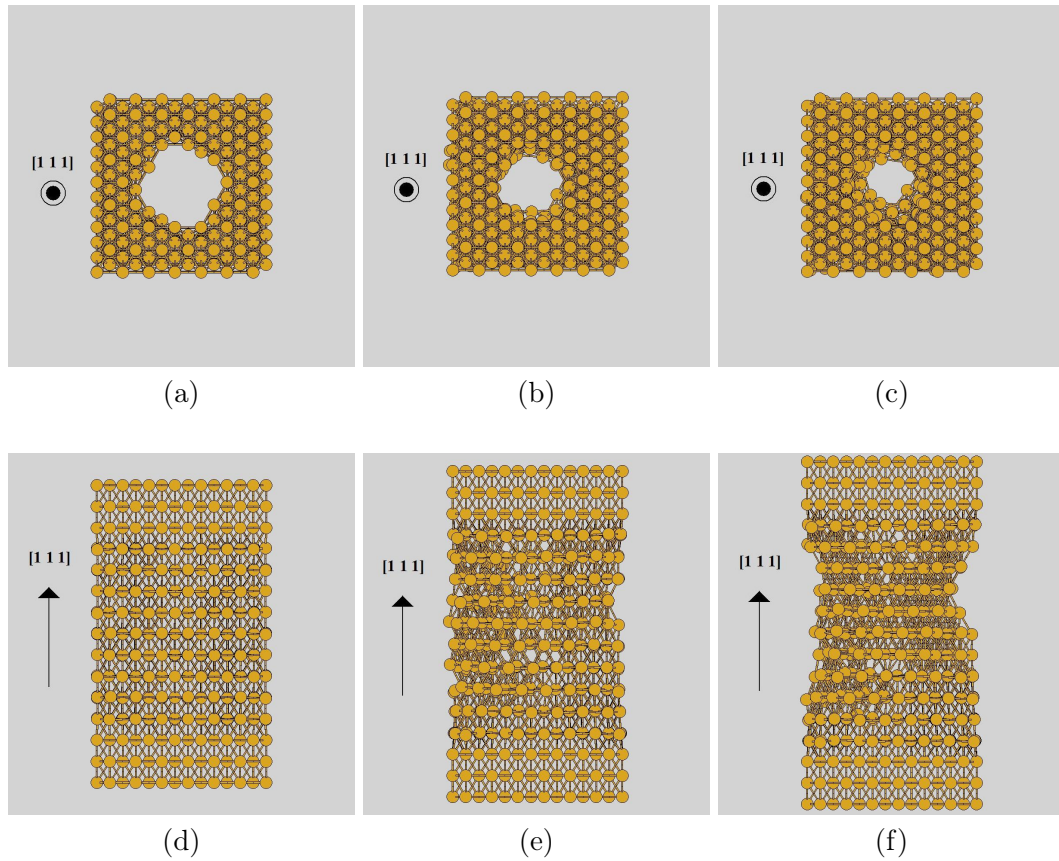


Figura B.21: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au $[111]$, não otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

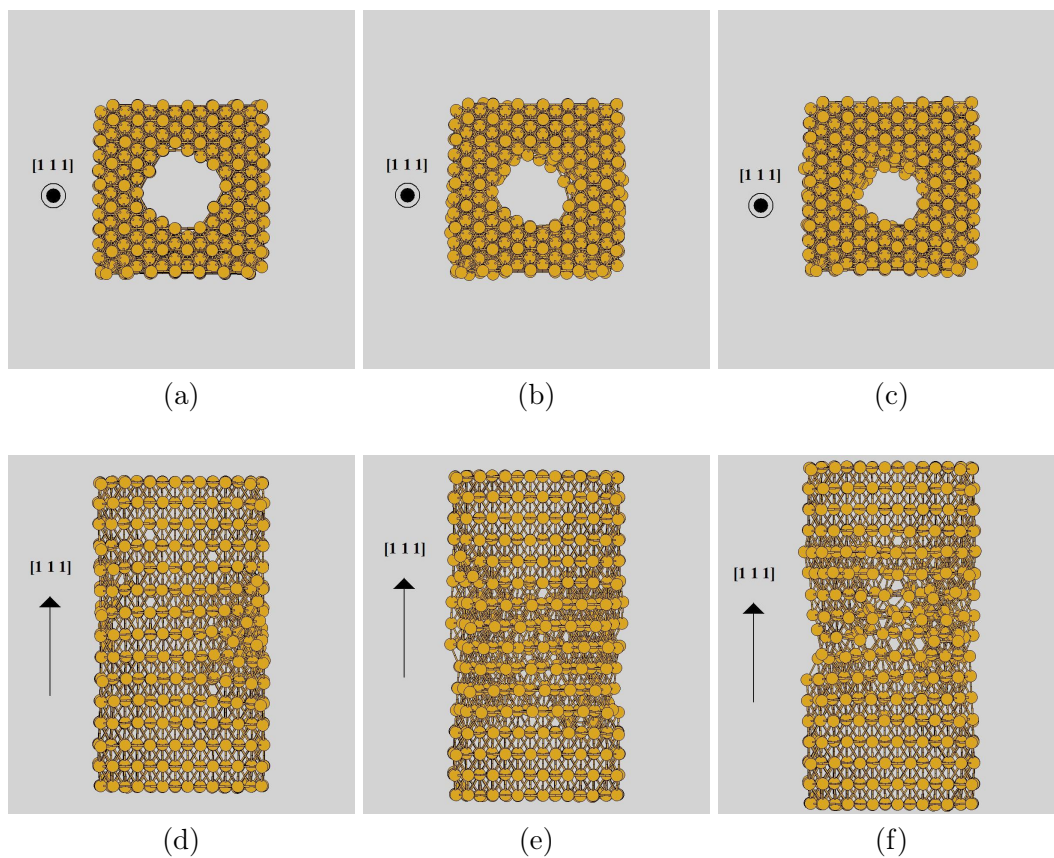


Figura B.22: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au $[1\ 1\ 1]$, otimizado, com um poro. (a) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo o poro nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

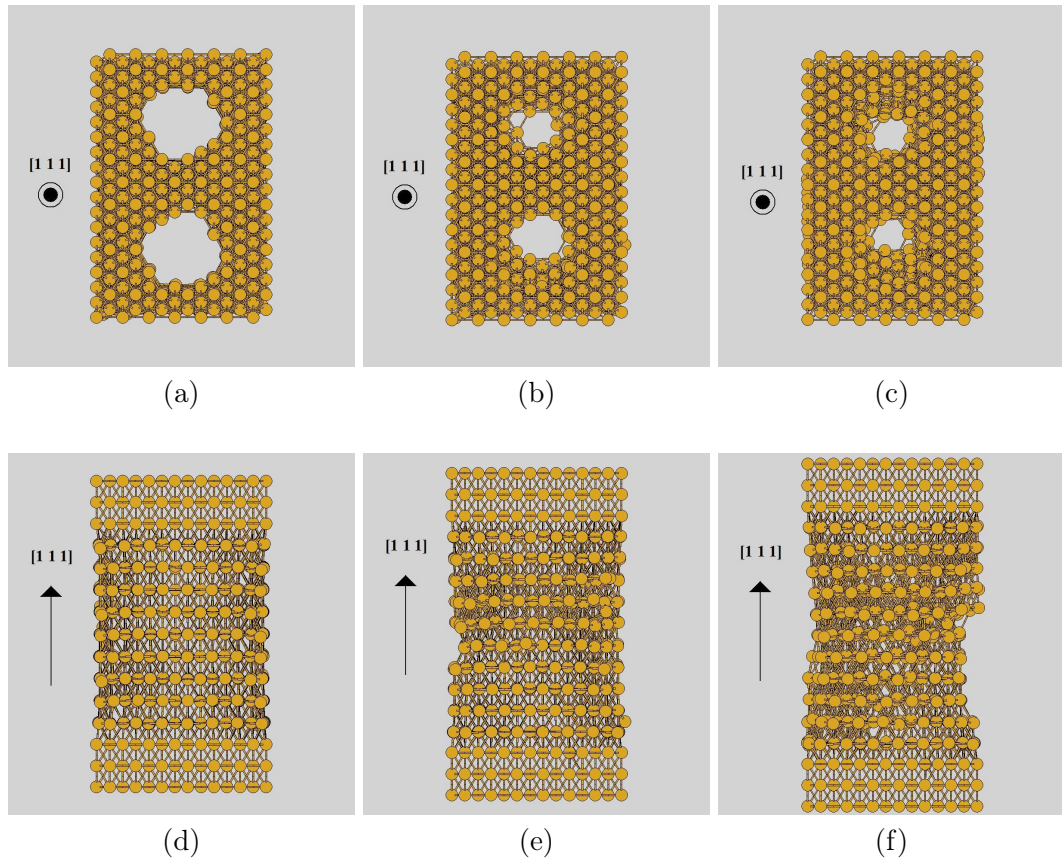


Figura B.23: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au $[1\ 1\ 1]$, não otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.

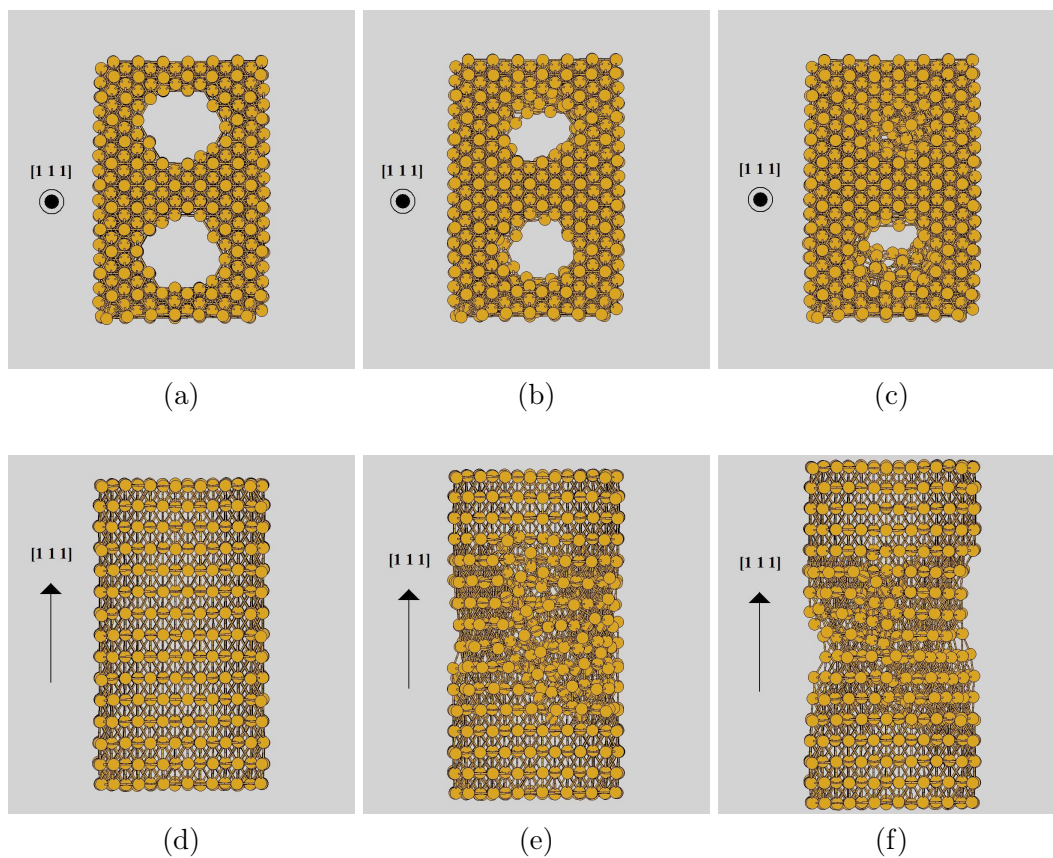


Figura B.24: Cortes axiais e radiais para a tensão do cluster de Au [1 1 1], otimizado, com dois poros. (a) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações iniciais. (b) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações intermediárias. (c) Corte axial do cluster exibindo os poros nas iterações finais. (d) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações iniciais. (e) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações intermediárias. (f) Corte radial do cluster exibindo a lateral nas iterações finais.