

João Paulo Almeida de Mendonça

Técnicas Tradicionais e Modernas para Simulação em Física

Juiz de Fora
Fevereiro de 2020

João Paulo Almeida de Mendonça

Técnicas Tradicionais e Modernas para Simulação em Física

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como parte das exigências para obtenção do título de doutor.

Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Fernando Sato

Juiz de Fora

Fevereiro de 2020

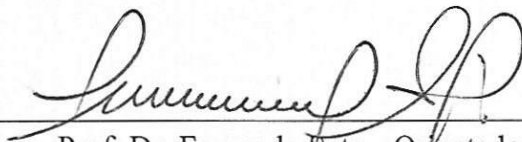
João Paulo Almeida de Mendonça

"Técnicas Tradicionais e Modernas para Simulação em Física".

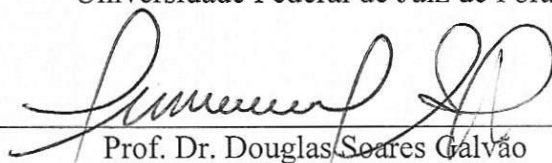
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Doutor em Física. Área de Concentração: Física.

Aprovada em 18 de fevereiro de 2020.

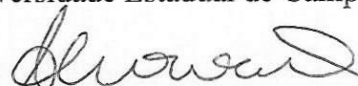
BANCA EXAMINADORA



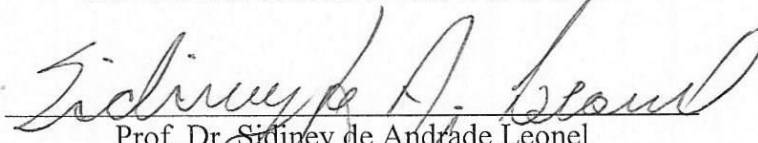
Prof. Dr. Fernando Sato - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora




Prof. Dr. Douglas Soares Galvão
Universidade Estadual de Campinas



Prof.ª Dr.ª Ana Cláudia Monteiro Carvalho
Universidade Federal de São João Del-Rei



Prof. Dr. Sidiney de Andrade Leonel
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Welber Gianini Quirino
Universidade Federal de Juiz de Fora

Agradecimentos

Tem uma frase, por vezes atribuída ao escritor Oscar Wilde, que ouvi ressoar de um personagem aleatório num jogo de computador, e gostaria de começar esse agradecimento com ela: *“Everything in moderation, including moderation”*. Estas palavras resumem muito bem o que talvez tenha sido a mais importante lição que aprendi nesse processo que foi o meu doutorado. Por vezes me vi empolgado com coisas mil, e manter o foco sempre foi um desafio. Por vezes me ví com medo de escolher sem saber as consequências. Ansiedade e a sensação de não merecer estar onde está (a tão famosa síndrome do impostar). Superar todas essas coisas foi uma tarefa que culmina com a defesa desta tese. Mais do que nunca, moderação me foi fundamental. Moderar no que como, no que penso, no que faço... E, acima de tudo, moderar essa moderação, para que não deixasse de viver esse período com tudo que ele poderia me oferecer.

Os últimos anos foram incriáveis. Aprendi mais que em toda a minha vida e em todos os aspectos. Me vi pela primeira vez como um adulto que mora “longe” dos pais, com a pessoa que escolheu passar o resto da vida junto. Me vi responsável pelos meus próprios sucessos e fracassos. Me vi responsável pela minha pesquisa e forçado a administrar minha agenda e responsabilidades com pesquisa. Não há um curso eficiente para todas essas coisas.

Toda essa jornada só foi possível graças à presença de amigos, familiares e amores que se somaram aos montes ao meu redor. Se fosse listar todos que me ajudaram seria impossível, pois a cada dia me surpreendo mais em notar como pessoas aleatórias podem passar pela sua vida e marcar tanto, mesmo que em pouco tempo. Apesar disso, com ‘moderada moderação’, gostaria de deixar alguns agradecimentos especiais para algumas das peças fundamentais para que esse texto esteja pronto hoje. Esses agradecimentos estão aqui listados sem nenhuma ordem de prioridade.

- Há alguma coisa aí fora, que de alguma forma mantém o universo funcionando. Da maneira mais respeitosa que acho que posso dizer isso sendo um físico deísta: Deus, se o senhor estiver por aí, muito obrigado mesmo! Por tudo.
- Ao meu orientador, o **Prof. Dr. Fernando Sato**, que me acolheu como aluno a quase dez anos atrás e praticamente me alfabetizou em ciência. Espero que seu investimento em tempo e paciência comigo hoje esteja valendo a pena, pois pra mim fizeram toda a diferença.
- Aos amigos e companheiros do **Laboratório de Simulação Computacional** do Dep. de Física da UFJF. Este, que foi meu “Lar doce labs”, me deu uma família

especial e mutante, onde não só aprendi como ensinei (que é a forma mais nobre de aprender).

- Aos colaboradores dos demais laboratórios do nosso departamento, em especial os do **Grupo de Nanociências e Nanotecnologia**, do **Centro de Pesquisa, Ensino e Inovação em Materiais** e do **Laboratório de Física Aplicada**. Estes colegas, junto à alguns do meu próprio laboratório, me possibilitaram a oportunidade de usar o que sei pra contribuir com o trabalho de tanta qualidade que desenvolvem. Sem eles, boa parte dos resultados que mostro aqui não existiriam.
- Aos **funcionários e professores do Departamento de Física**, pelas incríveis experiencias, pelas pausas de café e pelas conversas sem objetivo que tornaram minha vida mais leve.
- Aos amigos velhos de graduação, com destaque à **Francisco, Maxwel, Isis e Ronaro**. Espero poder me encontrar com vocês ao longo dos anos que se seguem, podendo lembrar de tudo e rir, agora que já passou.
- Aos personagens cuja historia tive o prazer de narrar e às incríveis pessoas por trás deles: **Murrah, Nash, Gunner, Alyssa, Cecília, Kosarado, Pandora e Zorok**.
- Aos irmãos de **alcateia**, aos companheiros de **'rolê'** e aos **de π , de games e de elfos...**
- Aos meus **pais, Marcos e Diane**, que só podiam me ver aos fins de semana e que por vezes tiveram que me ouvir falando de meus problemas nas poucas horas que passamos juntos. Amo muito vocês e jamais poderei os pagar por tudo que fizeram por mim. Espero estar me saindo bem na vida que vocês me deram e que possam se orgulhar de mim.
- Obrigado, **Lohan**. Primeiro por ter lido esta tese completa, escrita por alguém que sofre de disortografia grave e não sabe quantos *s* têm na palavra *consessão*. Segundo, e mais importante, por significar tudo que significa na minha vida e ter estado a cada dia do meu lado nesses últimos quatro anos. Te amo.
- Aos **membros da banca avaliadora** à qual submeto essa tese. Sei que é grande a responsabilidade que pesa sobre os ombros de vocês avaliando esse trabalho. Confio completamente no julgamento de cada um e espero estar à altura do título de Doutor. Obrigado desde já pelo tempo que estão investindo. Desejo que a leitura seja fácil e agradável.

“Chi poco pensa, molto erra.”

*Quem pouco pensa, muito erra.
Leonardo di ser Piero da Vinci*

Declaração

Este documento inclui versões publicadas de artigos de várias editoras. Para os artigos ainda em embargo, foram requisitadas permissões para o uso dos mesmo. Agradeço aos editores pela autorização.

Caso parte dessa tese venha a ser usada para algum fim, crédito deve ser dado aos artigos relacionados.

Resumo

A física computacional surgiu no contexto geral de física como uma nova maneira de pensar e construir modelos sobre a natureza, que toma seu lugar não como parte, mas sim ao lado das já tradicionais física teórica e física experimental. Esse “terceiro caminho” tem avançado de maneira surpreendente nas últimas décadas, devido ao avanço da computação e das tecnologias a ela associadas.

É cada vez mais comum o uso de técnicas não convencionais em física (geralmente advindas de computação ou matemática) no desenvolvimento de metodologias para física computacional. Geralmente, a ideia por trás dessas técnicas é resolver os problemas usando técnicas tradicionais adaptadas para arquiteturas que visam alto desempenho (como clusters ou placas de vídeo). Porém, tem surgido pouco a pouco espaço para que outras técnicas sejam usadas no tratamento de sistemas físicos, técnicas tais como os algoritmos bioinspirados ou a modelagem via sistemas dinâmicos.

Nessa tese, vamos rever algumas das mais tradicionais técnicas em física computacional e introduzir algumas outras relativamente novas nessa área. Revisaremos os conceitos de modelagem molecular e de sistemas micromagnéticos, depois partiremos para o estudo dos sistemas dinâmicos e de alguns algoritmos de otimização bioinspirada. Apresentada a metodologia, introduziremos alguns dos vários trabalhos realizados em paralelo a elaboração desta tese, que ilustram a aplicação destas técnicas em sistemas dentro e fora do escopo comum em física computacional.

Palavras-chaves: Física Computacional, Algoritmos Bioinspirados, Sistemas Dinâmicos, Modelagem Molecular, Micromagnetismo

Abstract

Computational physics emerged in the general context of physics as a new way of thinking and building models about nature, which takes its place not as a part, but alongside the already traditional theoretical and experimental physics. This third way has surprisingly advanced in recent decades, due to the developments of computing and the technologies associated with it.

Nowadays, the use of alternative methods in physics (frequently the ones coming from computation or mathematics) in the development of methodologies for computational physics is getting common. The most common idea behind these methods is solving problems using traditional techniques adapted for high-performance architectures (such as clusters or video cards). However, space has gradually emerged for other techniques to be used in the treatment of physical systems, techniques such as bioinspired algorithms or modeling via dynamic systems.

In this thesis, we will review some of the more traditional techniques in computational physics and introduce some relatively new ones. We will review the concepts of molecular modeling and micromagnetic systems, then move on to the study of dynamic systems and some bioinspired optimization algorithms. After the methodology, we will introduce some of the several works carried out in parallel to the writing of this thesis. They demonstrate the applicability of our proposed methods inside and outside the normal scope of computational physics.

Key-words: Computational Physics, Bioinspired Algorithms, Dynamical Systems, Molecular Modeling, Micromagnetism

Résumé

La physique numérique est apparue dans le contexte général de la physique comme une nouvelle façon de penser et de construire des modèles sur la nature, qui prend sa place non pas en tant que partie, mais aux côtés de la physique théorique et expérimentale déjà traditionnelle. Cette troisième voie a étonnamment progressé au cours des dernières décennies, en raison des développements de l'informatique et des techniques qui lui sont associés.

Aujourd'hui, l'utilisation de méthodes alternatives en physique (souvent celles issues du calcul ou des mathématiques) dans le développement de méthodologies pour la physique des calculs devient courante. L'idée la plus courante derrière ces méthodes est de résoudre des problèmes en utilisant des techniques traditionnelles adaptées aux architectures hautes performances (comme les clusters ou les cartes vidéo). Cependant, d'autres techniques ont progressivement émergé pour être utilisées dans le traitement des systèmes physiques, des techniques telles que les algorithmes bio-inspirés ou la modélisation via des systèmes dynamiques.

Dans cette thèse, nous passerons en revue certaines des techniques les plus traditionnelles en physique computationnelle et en introduirons des relativement nouvelles. Nous passerons en revue les concepts de la modélisation moléculaire et des systèmes micromagnétiques, puis passerons à l'étude des systèmes dynamiques et de quelques algorithmes d'optimisation bioinspirés. Après la méthodologie, nous présenterons quelques-uns des nombreux travaux réalisés en parallèle à la rédaction de cette thèse. Ils démontrent l'applicabilité de nos méthodes proposées à l'intérieur et à l'extérieur du cadre normal de la physique computationnelle.

Mots-clés : Physique Numérique, Algorithmes Bioinspirés, Systèmes Dynamiques, Modélisation Moléculaire, Micromagnétisme

Sumário

I	Introdução	13
1	Física Computacional: Contextualização	14
1.1	O advento e evolução da física computacional	14
1.2	Técnicas para o avanço em física computacional	16
1.3	Uma nova abordagem para problemas antigos	18
II	Metodologia	21
2	Métodos atomísticos	22
2.1	Modelagem Molecular	22
2.2	Potenciais de Interação e Mecânica Molecular	24
2.3	Métodos <i>ab initio</i> e semi-empíricos	26
3	Micromagnetismo	28
3.1	Uma breve introdução à teoria do micromagnetismo	28
3.2	O tratamento numérico de sistemas micromagnéticos	30
4	Sistemas Dinâmicos	32
4.1	A versão contínua da Equação de Logística	33
4.2	A versão discreta da Equação de Logística	34
4.3	Sistema Predador-Presa	35
5	Algoritmos Bioinspirados	38
5.1	Otimização Bioinspirada	38
5.1.1	Otimização por Enxame de Partículas	40
5.1.2	Método dos Sapos	42
5.1.3	Algoritmos Genéticos	45
III	Resultados	47
6	Estudo do Óxido de Grafeno	48
6.1	Óxido de Grafeno e a Colaboração com o grupo NANO-UFJF	48
6.2	Construindo um modelo molecular para o Óxido de Grafeno	49
6.3	Estudo dos processos ocorrentes na síntese do GO	60
7	Estudos teóricos de sistemas nanoestruturados	71

7.1	Osciladores baseados em nano-grafeno	71
8	Novas metodologias aplicadas a problemas tradicionais em física	79
8.1	Modelagem atomística do crescimento CVD	79
8.2	Construção de fullerenos de formas exóticas	89
8.3	Algoritmo dos Sapos aplicado ao estudo de skyrmions	98
9	Física em sistemas não convencionais	129
9.1	Estudo da interação Microbiota-hospedeiro via sistemas dinâmicos	129
	IV Conclusões Gerais	144
10	Conclusão	145
10.1	Recapitulação	145
10.2	Lista completa de publicações	147
10.3	Considerações pessoais e Perspectivas	151
	Referências	153
	Apêndices	159
	APÊNDICE A Tópicos em Sistemas Dinâmicos	160
A.1	Construindo passo a passo uma definição mais rigorosa de SD	160
	APÊNDICE B Comparação entre soluções de diferentes métodos	166

Parte I

Introdução

1 Física Computacional: Contextualização

1.1 O advento e evolução da física computacional

A física é a ciência que toma cargo de entender e tentar explicar/modelar o que vemos na natureza. Não é atoa que ela tem esse nome, uma vez que sua origem vem do grego *φυσική*, que pode ser traduzido como "conhecimento sobre a natureza". Essa definição, embora antiga, se adéqua muito bem ao que vemos hoje em dia, onde física tem tomado proporções cada vez mais interdisciplinares.

Na década de 1960, Richard Feynman já destacava a interdisciplinaridade que a física tinha desenvolvido até seu tempo. No capítulo 3 do primeiro volume da famosa série de livros *Feynman Lectures on Physics* [1], o autor já introduz ao leitor ideias como “*Physics is the most fundamental and all-inclusive of the sciences, and has had a profound effect on all scientific development.*”. Neste mesmo capítulo, são apresentados exemplos de aplicação de física em biologia, química, astronomia, geologia e psicologia. E esse número de campos só tem aumentado com o surgimento de domínios tais como o da física médica e a econofísica.

Mas como a física chegou a esse ponto? Uma possível explicação está justamente na necessidade de modelar a natureza e fazer previsões. Tomando como ponto de partida uma visão mais filosófica, é importante notar que a física não pode responder perguntas diretas sobre a natureza. Em física, a natureza é estudada através de versões simplificadas da realidade, as quais chamamos modelos. Por exemplo, perguntar a um físico o efeito de uma droga em paciente demanda que o mesmo faça considerações sobre a natureza dos fenômenos associados à tal remédio e sobre o tipo de efeito a ser estudado. Ele pode modelar o indivíduo como conjunto de variáveis que evoluem com o tempo, ou até mesmo como uma simples molécula que vai reagir com o princípio ativo do medicamento. Modelagem é, em essência, uma arte onde nós físicos expressamos nossa percepção da realidade, e a física e a matemática são a linguagem na qual expressamos essa arte. Assim como a arte gera impressões no interlocutor que podem mudar sua percepção ou opinião sobre a realidade, nossos modelos geram previsões que podem ser usadas para inferir sobre a realidade que nos inspirou na construção dos mesmos.

Até o século XIX, tipicamente os físicos (ou filósofos naturais) adotavam três linhas de modelagem da natureza: A primeira era mais comum nas escolas gregas, e era a de expressar a natureza com o uso de lógica, ou seja, da epistemologia e da filosofia [2, 3]. Hoje em dia é comum esquecermos desse tipo de visão da natureza, dada uma pressão imediatista e a demanda de resultados, mas ela ainda é uma abordagem que se desenvolve

em física, mesmo que a passos lentos.

A segunda linha de modelagem é a descrição da natureza usando matemática. Essa sem dúvida é a frente mais comumente pensada quando falamos de modelar um problema natural. A matemática traz à física todo um ferramental e um modo de pensar a natureza, com o uso de fórmulas e equações que aterrorizam nossos alunos de ensino em todos os níveis. Contudo, é inegável que essas mesmas fórmulas introduziram à física uma habilidade preditiva que o uso direto de lógica descritiva muitas vezes não nos permitia. Para modelos simplistas, as equações podem por vezes ser resolvidas, gerando valores e comportamentos que podem tanto confirmar a validade dos modelos quanto expor novos comportamentos que possam ser presenciados na natureza no futuro.

A terceira frente de modelagem, a física experimental, é por vezes não tratada como tal. Em nossos laboratórios não conseguimos fazer tudo que vemos na natureza, o que fazemos são cópias em escala diferente, monitorando e controlando variáveis de interesse e usando os resultados de nossos testes para inferir sobre o sistema que realmente nos interessa. Por vezes ainda, o sistema natural é perigoso ou complexo demais para ser reproduzido em laboratório, então podemos optar por construir um sistema com comportamento parecido mas de execução mais simples (como é o caso do belíssimo trabalho do prof. Jeff Steinhauer em sistemas análogos à buracos negros[4]). De toda forma, tratar a física experimental como a simples observação da natureza não captura todo o trabalho por trás da execução e do planejamento de um experimento.

Restrinjo as três frentes anteriores como até o século XIX, pois no século XX tivemos uma série de avanços na tecnologia que acabaram por criar uma nova maneira de modelar, e até mesmo de encarar, a natureza. Esse novo jeito de ver a física nasce com o surgimento dos primeiros computadores, como o construído por Alan Turing durante a segunda guerra mundial [5] ou o computador de Atanasoff-Berry alguns anos antes [6]. A possibilidade de uma máquina capaz de realizar comparações e cálculos numéricos numa velocidade antes inimaginável à mão foi o que fomentou grandes mentes do período a começar a modelar o mundo ao seu redor com o que hoje chamamos de Física Computacional.

Na década de 1940, grandes nomes como Stanisław M. Ulam e John von Neumann começam a desenvolver modelos da natureza pensados e planejados para implementação computacional. Entre eles já destacam-se o Método de Monte Carlo [7], o algoritmo de Metrópoles [8] e os automatas celulares [9]. Na década seguinte Alder e Wainwright introduzem a ideia de dinâmica molecular [10].

Daí em diante esse campo cresceu, levando vantagem do surgimento dos computadores programáveis e mais tarde dos computadores pessoais. É importante notar aqui que embora os modelos computacionais sejam no fundo modelos matemáticos adaptados para cálculos em máquina, comparar o tempo que uma máquina leva para fazer os cálculos do

modelo ao que uma pessoa gastaria é infundado, podendo por vezes gerar razões da ordem de milhares de anos humanos contra segundos de máquina. Além disso, o uso de computadores trás a complexidade das aproximações numéricas a um outro nível, onde precisamos nos preocupar com as características não só dos modelos matemáticos, mas também dos tratamentos que eles recebem e de como a máquina usada manipula os números.

Em frente a tudo isso, a física computacional pode ser encarada como um novo caminho para a física, que não substitui nem pertence a nenhum dos anteriores. Assim como no passado, experimento, teoria e dialética dialogavam para o avanço da ciência física como um todo, agora a física computacional se junta a esse conjunto, trazendo suas características e suas novas visões sobre a natureza. Seria desonesto tratar a física computacional como apenas mais uma ferramenta no bolso dos físicos, uma vez que a implementação dos algoritmos que tipicamente usamos nela exigem uma abstração muito maior da natureza do que a escrita de uma equação ou de fazer uma descrição narrativa de um processo. Não digo com isso que não veremos equações e descrições em artigos de física computacional, mas que também veremos fluxogramas, pseudocódigos e análises de eficiência de algoritmos. Até mesmo um físico veterano nesta área pode passar por dificuldades para expressar conceitos de física computacional sem o uso de alguma representação algorítmica.

Hoje em dia, a física computacional também é importante por estabelecer uma ponte entre a física, a ciência da computação e a matemática (de onde a ciência da computação de fato se originou). Através dessa ponte, dia após dia as técnicas desenvolvidas em outras áreas da ciência vão sendo incorporadas e se tornam úteis para estudarmos e compreendermos a natureza. Discutiremos esse avanços e seus impactos na próxima seção.

1.2 Técnicas para o avanço em física computacional

A física computacional como ciência colhe os frutos indiretos da constante luta por melhoramento do potencial de computação. Nos últimos anos quebramos incontáveis recordes no que diz respeito a capacidade de computação. Apenas a título de ilustração, hoje sabemos que $2^{82.589.933} - 1$ é um primo graças aos esforços do projeto GIMPS[11]. Para tal resultado, teve-se que computar esse número (que tem 24.862.048 dígitos) e testar se o mesmo é primo. Resultados como esses só são possíveis graças a uma série de avanços tecnológicos que vão desde hardware até estratégias inteligentes aplicadas a software.

Um termo chave no que diz respeito a novas técnicas em computação é a sigla HPC, que vem do inglês *High-performance computing*. Sobre esse termo recaem várias outras subcategorias. A mais simples entre elas é a computação em paralelo, que consiste na elaboração de códigos para a execução em sistemas com vários núcleos de processamento. Esses núcleos tipicamente são processadores de uma mesma máquina ou placa gráfica.

Esse conceito pode ser estendido ainda mais, incluindo abordagens tais como computação em rede, computação em nuvem ou ainda *jungle computing* (nome dado à combinação das técnicas anteriores em um sistema mais geral).

Apesar da implementação em HPC parecer tentadora, ela também é desafiadora. Programar para uma máquina simples, como um cluster local, para aproveitar o número de processadores que houver disponível envolve aprender ferramentas tais como OpenMP [12], MPI [13, 14] ou CUDA [15, 16, 17]. Passar desse limite e programar para supercomputadores pode chegar até a exigir programação em linguagens de baixo nível (próximas a linguagem de máquina), que recebem o nome de ASSEMBLY.

Entre resultados recentes obtidos com o auxílio de HPC, podemos destacar a simulação completa de um computador quântico aleatório de 64qbits [18], concretizado em algumas horas com a ajuda de HCP. Outro bom exemplo é o cálculo de dinâmica molecular em sistemas da escala de centenas de nanômetros, tais como organelas celulares e vírus [19].

Apesar de muito promissora, a tecnologia de HPC nem sempre é a solução para os problemas no tratamento numérico de problemas físicos. Isso se dá principalmente por dois motivos: O primeiro é que nem todo problema físico é de fato paralelizável, embora a maioria dos sistemas seja. Isso parece anti intuitivo, e muitas pessoas pensam que qualquer problema computacional pode ser dividido entre várias máquinas e acelerado. Contudo, exemplos simples como calcular valores de torres (*i.e.*, calcular ${}^n a := a^{\wedge(a^{\wedge(\dots)^{\wedge(a^{\wedge a})})})}$ onde a aparece n vezes do lado direito da equação) não podem ser paralelizado da mesma forma que um produto ou somatório seria. Pensando em problemas de física, passos da evolução temporal de uma única partícula ou de uma única cadeia de Markov [??] não podem ser calculados em paralelo, uma vez que cada passo depende do anterior. Nesse tipo de sistema, tipicamente nos valem de que essas contas teriam de ser calculadas várias vezes para sistemas distintos e paralelizamos os cálculos nos sistemas.

O segundo motivo, e o mais difícil de ser contornado, é que alguns problemas caem numa classe especial que chamamos de problemas de tempo polinomial não determinístico (NP). Quando um problema é NP, não há um algoritmo geral que trate o problema de forma que o número de operações possa ser previsto como um polinômio no número de *bits* da entrada, tipicamente tratado por n . Um código que imprime na tela todos os números inteiros positivos menores que um número positivo dado, por exemplo, seria um código cujo tempo de execução cresceria linearmente com n , em termos técnicos, um algoritmo $\mathcal{O}(n)$. Porém, um código para encontrar os fatores primos de um número x dado no mínimo seria $\mathcal{O}(2^n)$, por conta dos testes de divisibilidade de x por um hipotético fator f e o teste quanto a f ser primo.

Apesar do exemplo acima ser matemático, é importante citar que vários problemas de busca em espaços contínuos (*e.g.*, encontrar a configuração de equilíbrio de uma distri-

buição de cargas ou achar o mínimo global de uma superfície de potencial) é em essência o que chamamos de NP-completo [20], que pode ser entendido de maneira simplista como a classe mais complexa de problemas NP. Esses códigos são impraticáveis como são, e é bom que sejam assim. Se um problema NP-completo for solucionado em tempo polinomial, apesar de academicamente interessante, isso poderia significar um colapso em várias tecnologias. Esse é o caso de nossa atual criptografia, que demandaria um algoritmo NP para ser de-criptografada uma vez que se baseia em fatoração.

Apesar de $P=NP$ ainda ser um problema em aberto [21], ainda é interessante buscar técnicas que permitam nos aproximar da solução de problemas NP, pois queremos ser capazes de tratá-los razoavelmente quando eles aparecem na modelagem de sistemas de interesse físico. A solução tipicamente adotada para tentar solucionar problemas NP é o uso de heurísticas alternativas que minimizam o problema a uma busca orientada no espaço de configuração (no caso dos exemplos dados acima) ou outra estratégia qualquer que seja capaz de, iterativamente, se aproximar de boas soluções. Na próxima seção trataremos de como novas heurísticas voltadas para problemas computacionais de elevada complexidade tem ajudado a entender e estudar problemas tradicionais em física.

1.3 Uma nova abordagem para problemas antigos

Algoritmos tradicionais em física têm seu mérito já garantido por conta de todo o avanço que já proporcionaram à física computacional. O já citado método de Monte Carlo é um belíssimo exemplo de solução que nós físicos tradicionalmente usamos para um problema que a priori seria NP. Encontrar o mínimo global da energia no modelo de Ising [22] bidimensional ($N \times N$) seria, por exemplo, um problema $\mathcal{O}(2^n)$ onde cada ponto do espaço de configuração do sistema seria avaliado e no fim uma comparação diria qual ou quais são as configurações de menor energia. O método de Monte Carlo permite uma aproximação iterativa para o problema no qual se testam pontos aleatórios de maneira controlada dentro do espaço de configuração e toma-se como solução a melhor resposta encontrada até o momento. Isso, em suma, já é uma mudança na heurística do problema apesar de ser um método já consolidado.

No entanto, algumas outras técnicas têm surgido e ganhado destaque no que diz respeito à mudar nosso tratamento de problemas computacionais e obter respostas mais precisas com menor custo computacional. Tais técnicas tipicamente começam a surgir e ser utilizadas em ciência da computação, estatística e matemática (*i.e.*, nas ditas “ciências de dados”), e a física as aproveita como ferramenta para nossos estudos já tradicionais e como viabilizadores de novos campos de estudo.

Dentre as técnicas que surgiram com a matemática pura, destacamos aqui o uso de resultados com Sistemas Dinâmicos que tem paralelo com sistemas físicos. Sem entrar

aqui em rigorosas definições matemáticas, é possível descrever classes de similaridade (tecnicamente, homomorfismos) entre alguns problemas já conhecidos na área de sistemas dinâmicos com certos problemas do mundo real e da física, sendo possível usar todo o ferramental já desenvolvido para eles em matemática pura para tratar os problemas homomorfos na física. Dentre essas técnicas figuram diagramas, métodos iterativos de solução e até mesmo testes qualitativos quanto à natureza das soluções sem mesmo as conhecer. No capítulo 4 (mais voltado para a aplicação) e no apêndice A (mais voltado para os aspectos matemáticos) discutiremos com o devido detalhamento o que são sistemas dinâmicos e como se dão suas aplicações no mundo real.

No que diz respeito às técnicas advindas da ciência da computação, as que têm ganho maior destaque são as ditas técnicas bioinspiradas, que são meta-eurísticas baseadas em sistemas biológicos e/ou naturais para os tradicionais processos de busca, ordenação, otimização e avaliação de funções. Nesses métodos, problemas como minimizar o caminho entre dois pontos podem ser resolvidos por algoritmos que imitam o padrão de comunicação e locomoção de formigas, por exemplo. Uma busca por uma certa entrada numa lista pode ser feita imitando o comportamento de uma águia caçando ou até a tomada de decisões que envolva vários graus de liberdade pode ser feita por algoritmos que simulam como nossos cérebros tomam decisões. O surgimento destes métodos (e a flexibilidade que eles apresentam para tratar problemas NP) tem gerado uma gama de aplicações em ciência e no nosso dia a dia, onde termos tais como “redes neurais” são cada vez mais presentes. No capítulo 5 e no apêndice B, discutiremos o caso específico da otimização baseada em algoritmos bioinspirados, ilustrando com algumas técnicas e explicando mais sobre a nomenclatura e a teoria por trás de cada uma delas.

Nessa tese, nosso foco é mostrar o poder que as técnicas tradicionais em física já oferecem e ilustrar como a aplicação de algoritmos alternativos e técnicas importadas de outras áreas da ciência podem não só trazer resultados inéditos para problemas já conhecidos em física, bem como também nos dão a possibilidade de abordar uma nova gama de problemas. Na parte II deste texto, apresentamos uma série de metodologias que são de relevância para os trabalhos apresentados mais a frente no texto. Ela está dividida em quatro capítulos, sendo os dois primeiros (cap. 2 e 3) para a descrição de técnicas já tradicionais em física e os dois últimos (cap. 4 e 5) tratando de técnicas e métodos novos advindos de outras áreas.

Na parte III, apresentaremos os novos resultados obtidos ao longo desta tese a partir da combinação dos métodos descritos anteriormente. Partiremos de resultados obtidos dentro do escopo de física tradicional nos capítulos 6 e 7, onde utilizamos técnicas já tradicionais e consolidadas na literatura de física para sistemas físicos novos. No capítulo 8, mostraremos os resultados obtidos através da aplicação das técnicas alternativas já apresentadas combinadas às técnicas tradicionais, ilustrando o poder da combinação

que estamos introduzindo em nosso laboratório e defendendo frente à comunidade acadêmica. No capítulo 9, expandindo ainda mais o que fizemos anteriormente e apresentando resultados novos para uma aplicação nada tradicional no contexto de física.

Parte II

Metodologia

2 Métodos atomísticos

Nesse capítulo, vamos tratar de metodologias já consolidadas e aceitas no contexto de física computacional aplicada à matéria condensada. Em particular, trataremos de métodos que estudam a matéria em escala atômica ou molecular, sendo chamados de métodos atomísticos. Nosso objetivo geral aqui é fazer uma revisão de ideias já consolidadas na área, sem entrar em profundos detalhes matemáticos. Usaremos apenas equações para ilustrar conceitos simples, sem fazer nenhuma grande demonstração. Contudo, uma vez que os métodos não são novos e já têm seu uso difundido, referências adicionais vão ser fornecidas ao longo do texto.

Talvez tais métodos sejam ditos tradicionais justamente porque vários deles partem de problemas que são constantemente encontrados no dia a dia de um físico computacional, seja como uma proposta de solução de um problema ou como uma abordagem do mesmo.

2.1 Modelagem Molecular

A modelagem computacional de sistemas moleculares é um problema que deu origem a uma variedade de metodologias e técnicas[23]. Isso por estar intimamente relacionada a áreas tangentes à física, tais como ciência dos materiais, biofísica e a físico-química. A habilidade de fazer observações e medições sobre os sistemas moleculares em escala atomística foi um advento muito importante feito pela física computacional, mas temos sempre que lembrar que o que vemos em nossas simulações são apenas representações de soluções de modelos propostos para tais sistemas. Assim sendo, a qualidade de nossas observações está intimamente relacionada com a qualidade dos modelos adotados.

Podemos dividir os modelos mais comumente usados em modelagem molecular em três grandes grupos: O primeiro inclui os chamados cálculos *ab initio*, onde levamos diretamente em consideração fenômenos quânticos (e.g., a existência de orbitais moleculares) por meio da aplicação direta da mecânica quântica a primeiros princípios. Entre eles, figuram algumas das metodologias mais precisas que temos à disposição para descrição de sistemas em física atômica e molecular. Como as contas são feitas partindo de equações advindas diretamente da mecânica quântica, é comum esse tratamento incluir diagonalizações de grandes matrizes e integrações numéricas em espaços N-dimensionais, que são caros computacionalmente. Sendo assim, para atacar problemas de grandes moléculas ou fenômenos mais simples, o uso de tais métodos pode não ser o ideal.

Um segundo grupo apresenta metodologias que são obtidas a partir de uma série de aproximações e parametrizações aplicadas a métodos do primeiro grupo, e a ele damos

o nome de metodologias semi-empíricas. Nesse caso, ainda se usam e observam propriedades quânticas das moléculas estudadas, mas uma série de integrais e parâmetros que seriam calculados em um modelo *ab initio* são fixados com a ajuda de cálculos prévios ou resultados experimentais. Este método oferece uma segunda via para aqueles interessados em obter alguma propriedade ótica ou eletrônica de um material ou molécula, mas não podem arcar com o custo computacional tipicamente envolvido em um cálculo *ab initio*. Cálculos semi-empíricos, por serem parametrizados a partir de valores experimentais ou cálculos anteriores extremamente detalhados, podem por vezes ser mais realistas do que cálculos *ab initio* mais simples. Sendo assim, o emprego dos mesmo deve ser pensado e avaliado conforme o caso.

O terceiro grupo por sua vez abre mão da abordagem quântica e adota uma aproximação clássica do sistema, onde os átomos são considerados partículas pontuais que se movem por meio de um campo de força. Nesse modelo, todas as interações interatômicas são atribuídas a um campo de força aproximado, fazendo uso de ideias de mecânica clássica para estudar o sistema. A esse terceiro conjunto de modelos é dado o nome de Mecânica Molecular. Como agora, em vez da sofisticada matemática de operadores, estamos lidando com o problema de integrar equações de movimento, os cálculos computacionais se tornam muito mais simples e rápidos. Contudo, abrindo mão da abordagem quântica, também perdemos muita informação quanto às propriedades do sistema, tais como energias dos orbitais ou transições óticas. Ainda assim, podemos extrair propriedades termodinâmicas e mecânicas de tais modelos.

Vale enfatizar aqui que embora o terceiro grupo seja de fato o que possui aproximações mais fortes, ele traz consigo também uma série de vantagens no que diz respeito à viabilidade computacional. Como já dito, os primeiros dois modelos tipicamente geram metodologias computacionais que recaem em problemas de diagonalização, integração numérica e resolução autoconsciente de equações diferenciais parciais. Vários desses métodos têm convergência não garantida para sistemas longe do equilíbrio. Quando o número de átomos a serem estudados aumenta, essas metodologias acabam por inviabilizar o uso de modelos *ab initio*, ou até mesmo semi-empíricos, independente dos recursos computacionais acessíveis. No quesito otimização de geometria, para sistemas pequenos, usar um modelo de mecânica molecular pode ser a diferença entre rodar contas em minutos ou em semanas. Essa diferença pode escalar rapidamente quando pensamos em tempo corrido de dinâmica molecular em dias de computação.

Mesmo que o uso de modelagem molecular seja promissor e útil em muitos casos, sua boa execução parte de várias escolhas inteligentes durante a abordagem do problema estudado. Essas escolhas vão desde software (ou linguagem de programação) utilizado, técnicas de integração numéricas e potenciais, funcionais e/ou bases adotadas para o sistema. Nas próximas seções, enquanto apresentamos os conceitos básicos por trás das várias

abordagens em modelagem molecular citados, discutimos um pouco mais sobre como essas escolhas são tomadas. Apresentamos alguns aspectos fundamentais por trás dessas metodologias partindo do caso da mecânica molecular e indo até casos mais matematicamente sofisticados.

2.2 Potenciais de Interação e Mecânica Molecular

Como dito na seção anterior, quando tratamos de sistemas moleculares via mecânica molecular, usamos aproximações clássicas para poder descrever apenas o movimento atômico. Essa aproximação parte da bem estabelecida aproximação de Born-Oppenheimer [24], onde o movimento eletrônico e o do núcleo atômico podem ser separados em problemas distintos. Basicamente o que usamos é que o movimento dos núcleos atômicos é mais lento e se dá pelo potencial médio gerado pelos elétrons.

Todavia, em mecânica molecular, tipicamente trocamos o problema de obter o potencial médio gerado pelos elétrons por um potencial de interação efetivo. Nessa metodologia, tratamos as moléculas ou átomos estudados como partículas clássicas pontuais, sujeitas à equações de movimento dadas pela segunda lei de Newton, à saber:

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} = \frac{-\vec{\nabla}U_i}{m_i} \quad (2.1)$$

Onde \vec{r}_i é a posição de cada partícula do sistema, m_i sua respectiva massa. \vec{F}_i é a força resultante sobre a partícula i e U_i é dito potencial de interação efetivo sobre a partícula i . Note que como o gradiente desse potencial nos dá a força resultante, e não apenas uma componente, U_i carrega consigo a informação completa do sistema, dependendo direta ou indiretamente de qualquer fator que possa gerar força sobre as partículas do sistema.

A generalidade da mecânica molecular é tão grande que podemos estender esse mesmo raciocínio para estudar problemas de escalas muito além da molecular, apenas manipulando o potencial de interação. A escolha do potencial não é universal, e não há uma tabela ou norma padrão que uma vez tido o sistema, nos informe o melhor potencial. A escolha do potencial se dá por meio de ter em mente quais aproximações são ou não relevantes para o sistema que desejamos estudar, e quais propriedades deste sistema devem ser preservadas.

De uma maneira geral, esses potenciais são classificados pelo número máximo de partículas presentes nas interações que compõem o potencial. Explicando em mais detalhes, para fazer tal classificação, expandimos a energia total do sistema de forma que

explicitamente essas interações, como segue:

$$E_{total} = \sum_i U_i = \Phi_0 + \sum_i \Phi_1(\vec{r}_i) + \sum_{i,j} \Phi_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k} \Phi_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2.2)$$

Se um potencial só possui o termo Φ_0 , ele é dito de partícula livre, uma vez que o gradiente do potencial é nulo e não há força resultante sobre as partículas. Se apenas Φ_1 é não nulo, dizemos que o potencial é de campo externo, e descreve a situação em que a fonte do campo não se altera em função das posições das partículas do sistema (podendo ainda se alterar no tempo, por exemplo). O grupo mais comum na literatura é o dos potenciais de par, onde apenas Φ_2 é não nulo e a interação no sistema se dá com as próprias partículas do sistema, duas a duas. Ainda é possível encontrar potenciais de interação mais complicados, dependendo de três ou mais partículas. Além disso, potenciais de interação também podem apresentar vários termos adicionais, misturando essas ordens de dependência com termos extras que podem, por exemplo, considerar a velocidade ou a velocidade relativa das partículas.

Apenas a título de ilustração, entre alguns dos potenciais tipo par mais difundidos podemos encontrar o potencial massa-mola, dado por:

$$U_i = \sum_j \frac{k|\vec{r}_j - \vec{r}_i|^2}{2} \quad (2.3)$$

Onde k é constante e os j são massas “ligadas” à massa i . Outro exemplo famoso é o potencial de Lennard-Jones[25], da forma:

$$U_i = \sum_j 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

Onde ϵ e σ são constantes e $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$. Além deles, ainda há potenciais tipo par mais simples que foram responsáveis por resultados importantes em física computacional, como é o caso do potencial de esfera rígida com a modelagem e compreensão do efeito castanha do Pará [26, 27].

Quanto aos potenciais de ordem maior de interação, vários bons exemplos podem ser encontrados na literatura da área, como o caso do Potencial Universal [28], do Tersoff [29, 30], do CHARMM [31], do AMBER [32], do ReaxFF [33] e do TB-SMA [34]. Como se tratam de propostas mais detalhadas, não vamos descrever cada uma aqui. Porém, junto aos resultados, os potenciais escolhidos para os casos em que mecânica molecular foi usada foram apresentados, discutidos e serão sempre acompanhados de referências adicionais pertinentes a cada caso.

2.3 Métodos *ab initio* e semi-empíricos

Metodologias *ab initio*, como dito anteriormente, é uma terminologia geral dada a metodologias em modelagem molecular que partem de “primeiros princípios”, isso é, partem da própria mecânica quântica para fazer a modelagem dos sistemas moleculares. Embora possa ser pensado como uma frente livre de grandes aproximações, esse modelo faz sim uma série de aproximações sobre o sistema real, entre elas a já citada aproximação de Born-Oppenheimer.

Por exemplo, uma das metodologias mais populares usadas entre as *ab initio* é o método de Hartree-Fock (HF), que nos permite achar por aproximações sucessivas os autovalores e autovetores (energias e funções de onda) para sistemas atômicos ou moleculares. Em um âmbito mais geral, esse método pode ser aplicado a qualquer problema que seja matematicamente equivalente a um problema de muitos férmions sobre efeito de um campo externo que não varia no tempo. Quando dizemos que num sistema atômico os elétrons se movem num potencial que não varia com o tempo, já estamos de fato adotando (i) a aproximação de Born-Oppenheimer. Além dessa aproximação: (ii) negamos a presença de qualquer efeito relativístico; (iii) a função de onda do sistema de muitos corpos é escrita em termos de uma base (que gera um espaço que assumimos fechado) de funções de onda de um corpo; (iv) Os autovetores (funções de onda) são escritos na base escolhida com o uso de determinantes de Slater (isso é propor que os orbitais moleculares podem ser encarados como uma composição dos orbitais atômicos) e (v) a interação elétron-elétron é tratada usando a aproximação de campo médio (ou seja, a princípio sem correlação eletrônica) [35].

Essas aproximações funcionam muito bem para sistemas isolados, pois conseguem capturar bem a maior parte dos fenômenos intramoleculares. Porém, em sistemas não estáticos ou que apresentam forças de natureza fundamental baseada em interações dinâmicas entre duas moléculas (como é o caso das interações de van der Waals), o método de Hartree-Fock falha, sendo muitas vezes necessária a adição de tais efeitos no resultado do método após o cálculo.

Outro método que cai nessa categoria, e talvez seja um dos mais populares, é o DFT. A sigla vem do inglês *Density Functional Theory* e está diretamente relacionada às considerações que se fazem para esse método. Nele, ainda mantemos todas as considerações apresentadas no método de Hartree-Fock, o que muda é a expressão do problema em si, em termos matemáticos. Enquanto o método de HF usa propriedades (tais como o potencial do sistema) expressas em termo de composições de orbitais eletrônicos, o DFT se valida do funcional de densidade eletrônica (funcional, pois guarda dependência na posição, mas é uma transformação aplicada na função de onda de muitos corpos). Desta forma, o problema de muitos corpos que era resolvido usando a equação de Schrödinger no caso HF, agora é resolvido como o problema equivalente de um campo densidade

eletrônica que obedece a chamada equação de Kohn-Sham [36] (que é similar a uma equação de Schrödinger com hamiltoniano expresso por um termo cinético, um de interação com campo externo, uma auto interação do tipo Coulomb e um termo extra de troca e correlação, normalmente desenvolvido para um conjunto específico de aplicações).

Já os ditos métodos semi-empíricos são na verdade uma série de aproximações e/ou parametrizações feitas sobre o método de HF. Embora essas parametrizações possam aparentemente comprometer a qualidade dos resultados, é importante pensar que também possam trazer para o problema efeitos mais elaborados que os vistos diretamente pelo HF, como por exemplo efeitos de correlação. A maior parte das metodologias semi-empíricas traz, além de aproximações, extensões para o método na forma de termos adicionais ao Hamiltoniano do sistema.

Dentre os métodos semi-empíricos mais populares, destaco os que decorrem da aproximação NDDO (do inglês *neglect of diatomic differential overlap*). Nessa aproximação, apenas somamos na integral de dois elétrons os termos associados a cargas (orbitais ocupados) distintas relativas a centros (átomos) distintos, e qualquer termo fora dessa condição é dito nulo. Entre os métodos semi-empíricos que partem dessa aproximação figuram o AM1 (*Austin Model 1*) [37], o PM3 (*Parametric Method 3*) [38] e a sua recente atualização PM6 [39], capaz de tratar 70 elementos diferentes chegando até à elementos pesados tais como o bismuto ($Z = 83$).

Novamente, esse é um campo complexo de estudo e existem grupos de pesquisa especializados na elaboração e estudo de potenciais, funcionais e metodologias para cálculos em sistemas moleculares. Aqui não vamos entrar em mais detalhes do que os já apresentados sobre cada um desses tópicos. Na seção de resultados, referências e comentários adicionais serão sempre colocados junto às técnicas usadas quando forem citadas.

3 Micromagnetismo

No capítulo 2, apresentamos métodos que tratam de sistemas atomisticamente, considerando as interações entre esses elementos para descrever o comportamento do sistema. Contudo, muitas vezes estamos interessados em estudar propriedades e aspectos da matéria que aparecem em escalas bem maiores. Fenômenos como condução térmica, difusão, cristalização ou ainda reações químicas por vezes só apresentam de fato um comportamento coerente quando vistas de uma escala meso ou macroscópica. Estas aplicações assim são por apresentarem parâmetros emergentes dessa natureza microscópica, que são muito mais pertinentes estudados como um campo¹ médio do que como uma propriedade atomística.

Agora, trataremos de um desses casos onde a propriedade que nos interessa estudar é observada de uma escala maior que a escala atomística e mostraremos como isso é feito para este caso em específico. Apesar de se tratar de uma aproximação diferente da tratada anteriormente, as duas guardam muita semelhança no que diz respeito a complexidade para tratamento em física computacional e estão fortemente relacionadas com o conteúdo a ser tratado no capítulo 4, como o leitor poderá ver mais a frente.

A principal referência usada para a elaboração do material apresentado aqui é o pré-print dos professores Lukas Exl, Dieter Suess e Thomas Schrefl da Universidade de Viena, intitulado “*Micromagnetism*”².

3.1 Uma breve introdução à teoria do micromagnetismo

O micromagnetismo pode ser visto como uma área da física que tem como foco estudar as propriedades de materiais magnéticos na microescala. As origens dessa área podem ser traçadas até um famoso artigo teórico de 1963, chamado “*Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle*”[40], porém artigos altamente citados por autores dessa área datam de bem antes (*e.g.*, [41] por L.D. Landau e E.M. Lifshitz em 1935).

Microestruturas de material magnético são estudadas com respeito a sua magnetização e às respostas que elas apresentam à variação de campo externo, temperatura, geometria ou outros fatores. Para tal, abre-se mão da abordagem atomística e se parte

¹ “Campo” aqui está sendo usado com a definição usada em teoria de campos: Um campo é um mensurável físico que apresenta um valor diferente para cada ponto do espaço físico. Se o espaço físico estudado é o das posições no espaço tridimensional, um campo pode ser associado a uma função do tipo $f : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ no caso de um campo escalar ou a $\vec{f} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ no caso de um campo vetorial, por exemplo.

² Esse material está disponível no site do professor Lukas Exl, no link: <https://homepage.univie.ac.at/lukas.exl/>

para um tratamento mais familiar ao campo de eletromagnetismo, onde a magnetização é vista como um campo vetorial. Aqui, chamaremos esse campo de \vec{M} .

É importante notar que para sairmos do modelo de Heisenberg (modelo que trata do magnetismo a partir da interação de spins átomo a átomo) e chegar ao tratamento micromagnético, uma série de aproximações são feitas: (i) Os spins são tratados como vetores clássicos, (ii) a magnetização é um campo de módulo uniforme que só pode depender explicitamente da temperatura, (iii) a temperatura é constante e uniforme por toda a estrutura, (iv) a energia livre de Gibbs para esse material é escrita em termo dos cossenos da magnetização (i.e., em termo das projeções da magnetização nos vetores unitários da rede do material) e (v) os termos da energia são derivados de efeitos atomísticos aproximados ou são empíricos/fenomenológicos.

Em um material ferromagnético a baixa temperatura³, quando hipoteticamente todos os momentos magnéticos atômicos estariam alinhados, o sistema se encontra num estado de magnetização que chamamos magnetização de saturação (onde o módulo da magnetização é dado por M_S , que é uma constante característica de cada material). Para os materiais ferromagnéticos, podemos dizer que $|\vec{M}|/M_S \approx 1$. O mesmo vale para qualquer outro tipo de material se levamos em conta as aproximações (ii) e (iii) listadas acima. Desta forma, o estudo do comportamento magnético da micro estrutura pode ser escrito e estudado como o comportamento de um campo unitário $\vec{m} := \vec{M}/M_S$.

Usando as considerações em (iv) e (v), é possível derivar a energia livre de Gibbs para tais sistemas. Além disso, podemos ainda escrever o potencial escalar magnético U , definido a partir das equações de Maxwell como $\nabla^2 U = \nabla \cdot \vec{M}$ e com isso derivar as equações de Brown[40] para o micromagnetismo como:

$$\begin{cases} \mu_0 M_s \vec{m} \times \vec{H}_{eff} = 0 \\ \left. \frac{\partial \vec{m}}{\partial \vec{n}} \right|_{\partial V} = 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

Onde o campo \vec{H}_{eff} representa o campo efetivo “sentido pelos momentos do campo \vec{m} ” (i.e., o campo gerado pelo \vec{m} , somado a qualquer outro campo externo, que atua sobre o próprio \vec{m}) e V é o volume do sistema estudado. As equações de Brown nada mais são que um problema de Cauchy associado a uma EDP que permite descobrir \vec{m} no caso estático. Como \vec{H}_{eff} depende geralmente de maneira não linear⁴ em \vec{m} , esse problema de Cauchy não possui uma solução geral e deve ser estudado caso a caso.

Outra abordagem muito comum neste campo é estudar o sistema magnético quanto

³ I.e., temperaturas menores que a temperatura de Curie, que varia de material para material.

⁴ Não entraremos em grandes detalhes na forma desta dependência aqui, mas isso se encontra aberto no material sugerido no início do capítulo.

à sua dinâmica. Para tal, se faz uso da equação de Landau-Lifshitz-Gilbert, a saber:

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\frac{|\gamma|\mu_0}{1+\alpha^2} \left[\vec{m} \times \vec{H}_{eff} + \alpha \vec{m} \times (\vec{m} \times \vec{H}_{eff}) \right] \quad (3.2)$$

Onde $|\gamma| = 1,760859644(11) \times 10^{11}/(sT) \approx 2\pi \text{rad} \times 28\text{GHz}/T$ é a razão giromagnética para o elétron e α é a constante de *damping*, introduzida por Gilbert. Novamente temos uma EDP que apresenta os mesmos complicadores para ser solucionada que as equações de Brown, porém agora com a adição do tempo como grau de liberdade. Em ambos os casos, o tratamento analítico de tais equações não é trivial, o que fez com que o apelo por aproximações numéricas seja grande nessa área.

3.2 O tratamento numérico de sistemas micromagnéticos

Para viabilizar o tratamento computacional, problemas como esse (que, como veremos mais a frente, são sistemas dinâmicos contínuos no tempo) são tipicamente discretizados tanto no tempo quanto no espaço. A discretização no espaço aqui merece especial atenção, pois deve ser feita respeitando a condição de que os elementos de espaço devem ser grandes o suficiente para que possamos manter o tratamento de campo (uma vez que já partimos de um tratamento atomístico discreto e fizemos aproximações que queremos manter), porém pequeno o suficiente para que a transição entre momentos magnéticos vizinhos seja suave (*i.e.*, o ângulo entre o \vec{m} de células vizinhas deve ser suficientemente próximo de zero), de forma que a discretização não acabe por interferir no comportamento dos campos. Para tal, a aproximação micromagnética se vale de comprimentos característicos dos materiais estudados, como é o caso do comprimento de troca (λ_{ex}), que fornece uma medida do alcance local da interação de troca responsável pelo alinhamento de curto alcance dos momentos magnéticos. Caso essa seja a interação de maior relevância local, ela nos fornece um alcance médio das regiões de domínio magnético onde os momentos são capazes de manter seu alinhamento, estando saturados nessa região. Cientes das restrições que afetam a discretização, técnicas como elementos finitos ou diferenças finitas podem ser usadas para tratar o problema das derivadas espaciais, enquanto um algoritmo de integração trata as derivadas temporais.

Em nosso grupo, um conjunto de códigos foi implementado ao longo dos anos por estudantes que passaram ou ainda estão no grupo. Nesses códigos, as derivadas espaciais são tomadas com diferenças finitas numa malha cúbica (ou quadrada, caso o problema seja 2D). O problema estático é tipicamente resolvido via Monte Carlo, enquanto que para o caso dinâmico já foram usados vários algoritmos de integração, entre eles podemos citar o Preditor-Corretor de Adams-Bashforth [42], o método de Runge-Kutta [43], o método de Heun [44] e o método do ponto médio esférico [45]. Dentre os alunos que desenvolveram códigos para o grupo, destaque o código de dinâmica desenvolvido pelo aluno Josiel Carlos

Souza Gomes que é um dos mais completos e documentados que temos no grupo neste momento. Além dele, também destaco os códigos de dinâmica e Monte Carlo desenvolvidos pelo aluno Maxwell Gama Monteiro Júnior, implementados com arquitetura CUDA para processamento paralelo em GPU. Os dados apresentados na seção de resultados serão sempre frutos destes dois códigos, combinados às técnicas adicionais introduzidas durante esta tese.

4 Sistemas Dinâmicos

Apesar da maioria dos físicos já ter ouvido o termo “Sistemas Dinâmicos” (SD), poucos são os livros didáticos que apresentam de fato esse conceito na física básica. Sendo essa uma área da matemática de grande aplicabilidade em física e modelagem em geral, em vários trabalhos nos valem de resultados que decorrem da teoria destes sistemas. Dessa forma, vamos dedicar esse capítulo a apresentar o que é um SD e acostumar o leitor com algumas terminologias comuns no estudo e análise dos mesmos.

Do ponto de vista da física, podemos considerar como uma primeira definição informal de sistemas dinâmicos um conjunto de leis que liga ou relaciona o próximo estado de um sistemas aos estados anteriores, pelos quais já esteve. A palavra “próximo” aqui tem um sentido amplo, podendo valer pra um sistema onde o tempo segue em passos discretos (como os passos de uma peça num tabuleiro) ou contínuo (como a temperatura de um objeto variando). Em física, o termo “dinâmica” costuma ser relacionado diretamente à ideia de ter uma força física que movimenta o sistema (podendo ser relacionada a uma mecânica tipo Hamiltoniana ou Lagrangiana). Formalmente, quando podemos escrever essa tal força, estamos no caso particular de sistemas analiticamente dinâmicos. Já nos sistemas dinâmicos definidos aqui, como o conceito de estado é extremamente amplo, podendo ser descrito por uma série de variáveis distintas, tratamos como sistemas dinâmicos até mesmo sistemas cujo tempo é discreto ou não é o tempo no sentido físico convencional. Isso não deve de forma alguma ser visto como um ponto fraco da teoria dos SDs, uma vez que estende a aplicabilidade dos mesmos à qualquer área da física e de ciências como um todo.

No que diz respeito a sistemas analiticamente dinâmicos, um bom exemplo de SD de interesse físico é o das próprias equações de movimento, que aparecem em mecânica clássica. Peguemos, por exemplo, a equação de movimento para um corpo em queda livre da forma $\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -g\hat{z}$. Ela pode ser vista como uma lei que permite, dado posição e velocidade do corpo em um dado instante, determinar as posições e velocidades nos instantes que seguem. Embora esse realmente seja o exemplo mais comum, podemos ainda entender outros sistemas físicos como SD, tais como a evolução temporal de observáveis quânticos ou ainda a flutuação de variáveis termodinâmicas ou uma trajetória numa Cadeia de Markov, onde a evolução é estocástica.

Mesmo a definição simples dada acima já mostra a generalidade de um SD. Por exemplo, se encontrarmos um modelo que analise dados para a bolsa de valores que estime futuros índices econômicos, isso seria, segundo nossa definição, um sistema dinâmico. Essa versatilidade tem chamado a atenção de muitos pesquisadores, fazendo com que os SD

saiam da física pura e da matemática abstrata e ataquem problemas do mundo real. Alguns exemplos curiosos de problemas estudados via SD são a dinâmica de jogos de futebol [46] ou até a estabilidade de casais românticos [47]. No fundo, como físicos devemos boa parte da aplicabilidade de nossa ciência em outros campos à universalidade dos sistemas dinâmicos que construímos sem mesmo chamá-los desta forma. O advento de encarar modelos físicos como sistemas dinâmicos e aplicá-los a problemas antes impraticáveis foi o que deu origem ao campo conhecido como física de sistemas complexos.

Apesar da definição dada acima ser suficientemente boa para uma análise inicial, precisamos de uma definição mais matemática se esperamos usá-la para extrair resultados. Caso haja interesse do leitor; no apêndice A, apresentamos os SDs de uma maneira um pouco mais formal e mostraremos como alguns resultados podem ser obtidos diretamente da análise das equações que regem o sistema, sem necessariamente resolvê-las. No entanto, não prolongaremos essa discussão aqui, pois os conceitos relevantes serão apresentados, quando necessários, junto aos resultados. Contudo, introduziremos nas seções que aqui seguem alguns exemplos clássicos que ilustram bem a ideia de sistema dinâmico e introduzem alguns conceitos válidos para a elaboração e entendimento dos mesmos. Apesar de não diretamente aplicados nos resultados apresentados aqui, eles mostram de maneira clara o que emerge de analisar um sistema como um SD.

4.1 A versão contínua da Equação de Logística

Apesar de ser uma derivação não convencional do problema que queremos mostrar aqui, por estarmos em uma tese de física vamos introduzir o problema de logística com uma situação física: Consideremos um sistema composto por infinitas partículas que estão distribuídas por um espectro contínuo de energia. Sobre tal sistema fazemos as seguintes considerações: (i) A probabilidade de encontrar uma partícula com energia ϵ é dada pela função $p : \mathbb{R}_+ \rightarrow [0, 1]$. (ii) A probabilidade decai exponencialmente com a energia, com constante de decaimento $-1/k_B T$. (iii) Além do decaimento exponencial, se aplica a limitação de que a probabilidade de encontrar uma partícula com uma energia específica é no máximo 1, de forma que a taxa de decaimento deve também ser proporcional a $1 - p(\epsilon)$. (iv) Também sabemos que existe um valor de energia $\epsilon_0 \in \mathbb{R}_+$ no qual $p(\epsilon_0) = 1/2$.

Com (ii) e (iii), forçamos a taxa de decaimento de p a ser uma combinação dos dois termos, podendo assim a derivada de p com respeito à energia ser escrita como:

$$\frac{dp}{d\epsilon} = -\frac{1}{k_B T}(1 - p)p \quad (4.1)$$

Essa equação é uma famosa equação no campo de sistemas dinâmicos, chamada de equação de logística. Tipicamente ela é apresentada em sua forma $\dot{y} = ry(1 - y/K)$, que é análoga à escrita acima com $r = -\frac{1}{k_B T}$ e $k = 1$. Note que nesse caso, nosso sistema

dinâmico é contínuo e o “tempo” aqui é na verdade a energia. Isso ilustra o fato de bem que o que chamamos de dinâmico nem sempre vai estar ligado a uma força no sentido de mecânica clássica.

Antes de divagar nas propriedades desta equação, vamos resolvê-la para o caso proposto. A condição (d) que impomos serve como condição inicial para o problema. Sem nos preocupar exatamente com o método de solução, a p que satisfaz esse problema de Cauchy é dada por:

$$p(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(\epsilon - \epsilon_0)}{k_b T}} + 1} \quad (4.2)$$

Essa forma, não por acaso, coincide com a da conhecida distribuição de Fermi-Dirac [48, 49], que descreve a probabilidade de encontrar um fermion com uma dada energia, respeitando o princípio da exclusão de Pauli. Note que as condições que impomos ao sistema são justamente as que se espera de um sistema fermiônico a uma certa temperatura T .

No contexto de sistemas dinâmicos, essa equação é usada pra descrever sistemas onde uma população descrita pela função y , evolui no tempo num ambiente externo que possibilita a taxa de crescimento r mas não comporta uma população maior que K , o que resulta na forma típica citada acima. Outro lugar onde esta mesma curva aparece é quando estudamos taxa de aprendizado de uma pessoa que pode aprender a uma taxa r , mas que comporta no máximo um montante K de informação. A função que aparece como solução destes problemas recebe o nome de sigmoide e é, justamente por conta do exemplo anterior, muito usada em inteligencias artificiais para modelar o aprendizado.

Note quantas aplicações surgem de estudar as soluções de um único problema. A forma contínua da equação de logística e sua solução ainda tem outros usos em medicina [50] e química [51], entre outras áreas. Contudo, uma nova forma ainda mais surpreendente desta equação surge quando tratamos sua versão discreta.

4.2 A versão discreta da Equação de Logística

Assim como os sistemas dinâmicos contínuos descreviam a evolução de um sistema por meio de funções, os sistemas dinâmicos discretos descrevem a evolução de um sistema como uma sequência. Podemos pensar por exemplo em uma medida que é tomada em intervalos regulares de tempo.

O caso que discutiremos aqui é o caso do mapa logístico¹. Ele surge do mesmo problema motivador que o caso contínuo, mas agora considerando intervalos discretos.

¹ Aqui, mapa está sendo usado no sentido geral de que é uma relação matemática entre um domínio e um contradomínio. Nesse contexto, uma função é um mapa.

Vejamos um exemplo de sistema em que isso acontece.

O clássico problema motivador dessa versão é o cenário de uma população x que cresce à uma taxa r por unidade de tempo, mas que tem seu crescimento limitado por um suporte populacional (que será tratado como 1). Desta forma, conhecida a população em um certo instante de tempo t , podemos estimar o tamanho da população passado uma unidade de tempo da forma:

$$x_{t+1} = rx_t(x_t - 1) \quad (4.3)$$

Essa equação iterativa pode parecer à primeira vista uma versão simplificada do problema de logística, porém ela apresenta um comportamento bem mais complexo de se classificar do que sua contraparte contínua. Não faremos aqui uma análise tão detalhada dos casos, mas convido o leitor a testar alguns valores de r e x_0 na calculadora ou no computador, e ver o comportamento da série na prática.

De maneira simplista, para valores r menor que 1, $x_t \rightarrow 0$ quando $t \rightarrow \infty$, independente de x_0 . Isso pode ser visto como uma extinção em nossa analogia com o sistema biológico. Usando uma nomenclatura típica de sistemas dinâmicos, o mesmo pode ser dito como: Para $0 < r < 1$, o ω -limite deste SD é o conjunto $\{0\}$. Para $1 < r < 3$, o ω -limite passa a ser $\{\frac{r-1}{r}\}$, o que seria análogo à população tender à um equilíbrio com x_t fixo. Para $3 < r < 1 + \sqrt{6}$, o sistema oscilará entre dois valores que também dependem de r (o ω -limite tem dois elementos). A partir daí, o número de elementos no ω -limite do mapa logístico dobra cada vez mais rápido. Esse comportamento pode ser visto na figura 1.

Esse estranho comportamento pode causar a sensação de que tal sistema não serviria para nada, porém devemos lembrar que o mesmo foi inspirado em uma situação natural e derivado sobre hipóteses relativamente simples, o que faz com que com frequência ele seja alvo de estudos de físicos que passam por problemas análogos [52]. Este sistema foi inclusive um dos primeiros onde se observou a constante de Feigenbaum δ (vale citar que Feigenbaum era físico), que até hoje não se sabe se é ou não transcendental. Esse SD ainda é estudado no intuito de explorar seu comportamento caótico para a geração de números aleatórios [53]. Sendo assim, fica claro que mesmo sistemas dinâmicos simples podem apresentar comportamentos completamente exóticos e devem ser estudados com respeito e cautela.

4.3 Sistema Predador-Presa

O último exemplo que apresentaremos nesse capítulo é o dos sistemas tipo predador-presa. Como o nome sugere, esse tipo de sistema dinâmico pode surgir em sistemas onde duas populações estão relacionadas por uma relação de predação. Para ilustrar, vamos

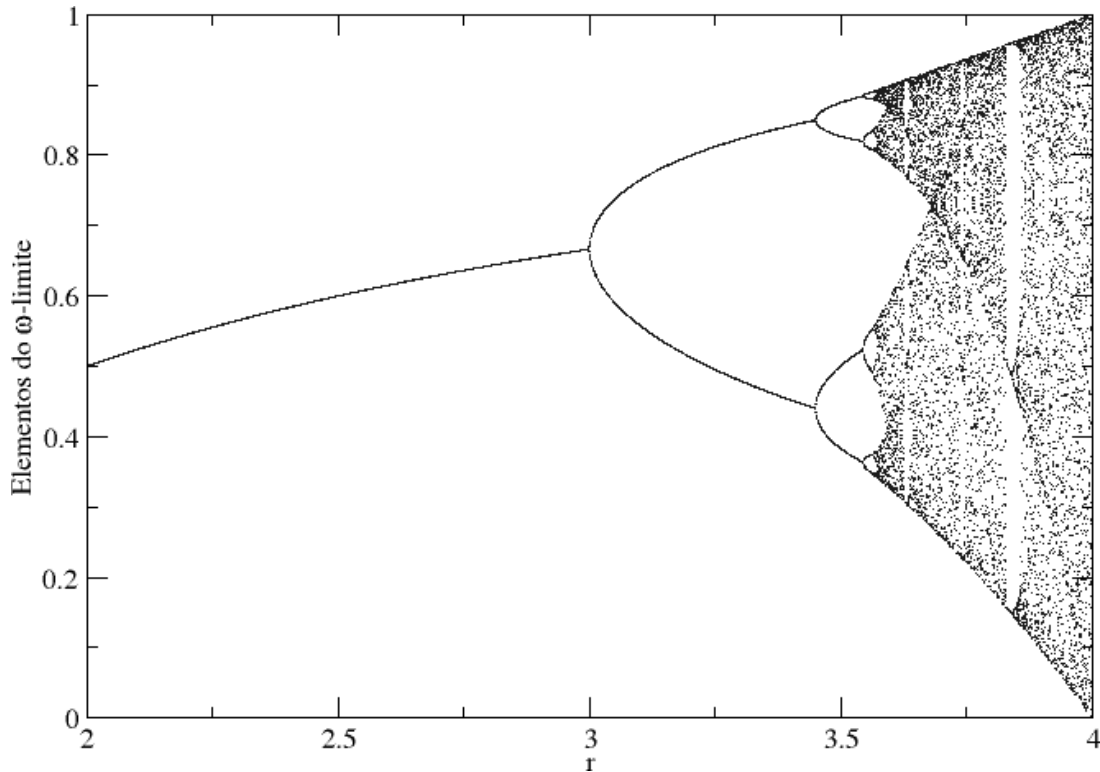


Figura 1: Diagrama de bifurcação do mapa de logística para $2 < r < 4$. Nas proximidades de $r = 4$, o mapeamento é caótico e a partir de 4 ele não converge.

pegar o caso de uma população de coelhos ($C(t)$) e uma de raposas ($R(t)$). Supomos que, numa situação de isolamento entre as espécies, a população de coelhos cresça naturalmente numa taxa k_C , enquanto a população de raposas cai a uma taxa de $-k_R$ (o sinal de menos se refere a diminuição da variável em função do tempo). Supomos ainda que caso estejam juntas, a população de raposas vai adicionalmente crescer a uma taxa de α pra cada coelho disponível para caça, enquanto a população de coelhos vai cair a uma taxa $-\beta$ para cada raposa viva. Dessas suposições, podemos tirar o conjunto de equações para o sistema Raposa-Coelho:

$$\begin{cases} \frac{dC}{dt} = C(k_C - \alpha R) \\ \frac{dR}{dt} = R(-k_R + \beta C) \end{cases} \quad (4.4)$$

Agora, temos um sistema dinâmico representado como um sistema de equações diferenciais acopladas. Na figura 2, podemos ver o tipo de comportamento que surge de resolvermos tal sistema. O mecanismo de retroalimentação que tira a linearidade do sistema de equações que construímos acaba por gerar oscilações nas populações, atingindo um equilíbrio não-estático similar ao que vimos no sistema de logística. No caso, vemos que o sistema tem como ω -limite os pontos em uma curva fechada.

Podemos imaginar, dada a orbita apresentada na figura 2, que na região interna delimitada por ela existe um ponto tal que, se começarmos a dinâmica a partir dele, o

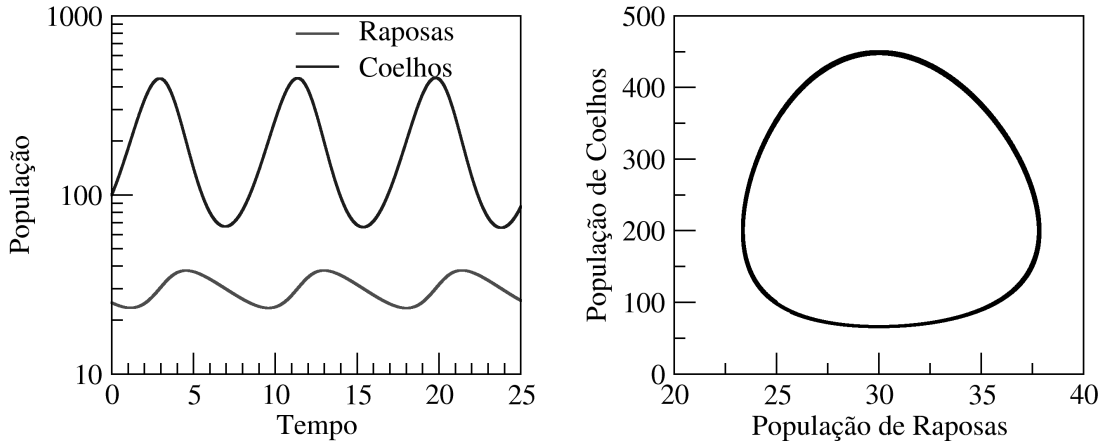


Figura 2: Gráficos obtidos resolvendo numericamente o sistema apresentado na equação 4.4, para $C(0) = 100$, $R(0) = 25$, $k_C = 3$, $k_R = 0.2$, $\alpha = 0.1$ e $\beta = 0.001$. À esquerda, um gráfico mostrando as oscilações desfazadas das populações em função do tempo e, à direita, um diagrama mostrando o conjunto dos pontos do espaço de configuração que são percorridos durante as flutuações das populações, o qual chamamos “órbita do SD”.

sistema permanece estático. Além dele, o ponto $(R(0), C(0)) = (0, 0)$ também resultaria numa evolução sem alteração dos valores de R e C . Nesse contexto, os pontos que citamos são ditos pontos fixos do SD. Para encontrar os pontos fixos de um SD contínuo, o procedimento basicamente consiste em zerar as derivadas temporais nas expressões do sistema e resolver para as variáveis dinâmicas, o que em nosso caso daria como solução para $(R(0), C(0))$ os valores $(0, 0)$ e $(\frac{k_C}{\alpha}, \frac{k_R}{\beta})$.

O estudo dos pontos fixos para sistemas dinâmicos é uma área completa de estudo, uma vez que os mesmos podem ser pontos para os quais o sistema converge, diverge, orbita ou ainda comportamentos mais sofisticados. Por exemplo, no sistema usado acima, $(0, 0)$ atua como um atrator para sistemas que partem de pontos com $C(0) = 0$, porém repele os sistemas que partem de $R(0) = 0$, sendo ao mesmo tempo um ponto fixo convergente e divergente. Não entraremos em muitos detalhes nesse mérito, mas é importante que se tenha em mente que podemos determinar a natureza de um ponto fixo sem exatamente resolver o sistema dinâmico, apenas analisando as equações.

Apesar de ser um exemplo ilustrativo comum, o sistema predador-presa cai dentro de uma grande classe de sistemas dinâmicos que podem ser expressos em termos da equação de Lotka-Volterra [54] generalizada, à saber:

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{x}(\vec{r} + A\vec{x}) \quad (4.5)$$

Onde A chamamos “Matriz Comunitária” e \vec{r} chamamos “Vetor de Crescimento Natural”. Juntos, A e \vec{r} podem ser escolhidos de forma que \vec{x} possa representar uma gama de problemas, dando origem a inúmeras aplicações desta classe de SD.

5 Algoritmos Bioinspirados

Nesse capítulo vamos dar particular enfoque às técnicas bioinspiradas, estando em nosso escopo a teoria por trás de cada método e a abordagem computacional utilizado em cada um.

Apesar da variedade e versatilidade dos métodos apresentados aqui, vale a pena salientar que estes são apenas alguns exemplos de uma grande classe de métodos computacionais, e que vários outros métodos podem ser encontrados na rica literatura da área (bons exemplos são citados ao longo do texto).

5.1 Otimização Bioinspirada

O termo geral "algoritmo bioinspirado" (abreviação para biologicamente inspirado) é usado para designar algoritmos baseados em sistemas naturais. Tais algoritmos podem ser encontrados nas mais diversas áreas de computação, uma vez que a natureza tipicamente passa por vários problemas de decisão que podem ser comparados aos problemas humanos.

Entre os paradigmas mais comuns em ciência da computação, podemos encontrar os problemas de ordenação, os problemas de busca e os problemas de otimização. Todos os três paradigmas podem surgir durante o estudo de um sistema físico, ao longo da implementação de uma simulação para o mesmo. Sendo assim, conhecer técnicas bioinspiradas para esses três paradigmas cobre uma gama de oportunidades de aplicação e implementação.

Nesse trabalho, vamos dar atenção às ditas técnicas de otimização bioinspirada. Damos o nome de problema de otimização ao processo de busca por valores de parâmetros que otimizam, i.e. minimizam ou maximizam, alguma variável de interesse. Matematicamente, dizemos que um dado problema pode ser dito um problema de otimização se, e somente se, o mesmo possa ser expresso da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dada} \quad f : A \rightarrow C \\ \text{Encontre} \quad x_0 \in A \quad | \quad f(x_0) \leq f(x) \quad \forall x \in A \end{array} \right.$$

Onde f é uma função que leva de um conjunto de configurações A para um conjunto de características C , onde está o valor ótimo de f . Esse conceito é bem amplo, de forma que a variável que queremos otimizar pode ser algo objetivo, como achar o x que minimiza $f(x) = ax^2 + bx + c$, ou algo completamente mais subjetivo, como a cor de embalagens

que maximiza o número de vendas de um produto. A única exigência feita é que f seja uma função e que C seja parcialmente ordenado, para que possamos avaliar a validade da afirmação $f(x_0) \leq f(x)$. Sendo assim, esses problemas podem ser encontrados em todas as áreas de ciência e em muitas situações do cotidiano [55].

Caso exista x_0 que solucione o problema de otimização como descrito acima, diremos que f é uma função com mínimo em A , que x_0 minimiza f em A e que $f(x_0)$ é o valor mínimo (ou menor valor) de f na imagem de A . O mesmo problema poderia ser escrito para uma $g : A \rightarrow C \mid g(x) = -f(x)$, de forma que os problemas de otimização incluem tanto o caso da maximização (busca por $x_0 \in A \mid f(x_0) \geq f(x) \quad \forall x \in A$) quanto da minimização ($x_0 \in A \mid f(x_0) \leq f(x) \quad \forall x \in A$).

Tomando como base essa definição, podemos entender o esquema de um algoritmo de otimização como: (i) a determinação dos parâmetros de interesse e de seus possíveis valores, o que nos dá o conjunto A ; (ii) a elaboração de um procedimento para obtermos o valor da variável otimizável para uma dada escolha de parâmetros, isso é, estabelecer f ; e (iii) a elaboração de um processo que aproxima sucessivamente algum palpite inicialmente dado dos valores que de fato minimizam a variável de interesse.

A necessidade do passo (iii) está justamente no fato de que A pode ser um conjunto denso, como um intervalo da reta ou um subconjunto do \mathbb{R}^n . Nesse caso nos deparamos com grandes questões que tipicamente surgem em problemas de otimização. Talvez as primeiras sejam se o mínimo de fato existe e se ele é único. Podemos pensar numa função como $f(x) = x^2$. Se considerarmos o intervalo fechado $[-2, 2]$, o mínimo existe e é único ($x_0 = 0$). Contudo, se pegamos o intervalo aberto pela direita $(0, 2]$, não existe um mínimo para f nesse intervalo. ainda podemos pensar em algo como $f(x) = x^2(x-1)^2$, que possui dois mínimos ($x_0 = 0$ e $x_1 = 1$).

Outra questão importante é saber se o problema de minimização é decidível. Não vamos aqui entrar na questão da definição concreta de decidibilidade, mas sim passar uma ideia intuitiva do que isso significa. Dizemos que um problema é decidível se é possível derivar dele um problema do tipo que tem resposta sim ou não. No caso da otimização, a decidibilidade reside em, uma vez informado um valor x'_0 , ser possível testar em tempo finito se tal valor é mesmo o valor que otimiza f em A . Caso A seja um conjunto finito discreto ou conheçamos o valor ótimo da função, tal verificação pode ser feita em tempo finito, caso contrário, não é possível escrever um algoritmo que em tempo limitado garanta que x'_0 é de fato o valor que otimiza f , sendo problemas de otimização frequentemente não decidíveis.

Sendo assim, o item (iii) descrito acima é uma estratégia inteligente que contorna tais questões. Em uma otimização, mesmo que f não tenha mínimo em A , o algoritmo caminharia na direção que reduz o valor de $f(x)$, dando sucessivos palpites sem testar se

os mesmo são de fato o mínimo em momento algum ¹.

Desta forma, cada problema de otimização a ser estudado exige repensarmos as etapas listadas acima. Em física, muitas vezes encontramos processos onde as variáveis otimizáveis são funções que podem ser avaliadas facilmente dado um conjunto de parâmetros, como a energia potencial de um sistema dadas as posições das partículas desse sistema, logo podemos facilmente encaixar os problemas de otimização em física nesse formato.

O que geralmente é o problema no que se trata de otimizar sistemas físicos é a grande variedade de valores possíveis para os parâmetros e o processo de aproximação dos valores ótimos. Alguns métodos já são bem difundidos entre físicos computacionais, como a otimização por Monte-Carlo[7] ou o método de Gradiente Conjugado [56]. Chamamos essa classe de otimização objetiva, ou não bio-inspirada. Esses métodos utilizam diretamente propriedades matemáticas dos conjuntos e das funções estudadas. Contudo, tais métodos apresentam problemas específicos de convergência quando aplicados à sistemas com muitos mínimos locais ou pontos de sela.

Neste texto, apresentaremos problemas abordados com dois métodos bio-inspirados de otimização, com metáforas inspiradoras bem diferentes: Otimização por Sapos e Algoritmos genéticos. Como o primeiro método citado é uma variação de um algoritmo mais antigo chamado Otimização por Enxame de Partículas, vamos abordar esse tema primeiro antes dos outros dois.

5.1.1 Otimização por Enxame de Partículas

A otimização por enxame de partícula (PSO, do inglês *Particle Swarm Optimization*) segue os moldes de um processo de otimização normal, onde queremos encontrar o $x_0 \in A$ que otimiza uma dada $f(x)$. Vamos focar aqui no problema de minimização, porém tudo que vimos se aplica também ao caso de maximização.

No PSO, o processo de otimização se dá similarmente ao de um conjunto de aves procurando uma região farta de alimento ou um enxame de insetos que procura uma massa de ar quente. Sobre as partículas ativas que procuram x_0 , em analogia ao sistema natural, supomos:

1. A partícula 'voa' o espaço de configurações do sistema (A , ou ainda um subconjunto de A), fazendo uma espécie de varredura ou prospecção na procura por x_0 .
2. O movimento de busca tende a ser feito perto da melhor posição já conhecida por

¹ É comum confundir testar se o palpite é o mínimo com implementar uma condição de parada. Quando testamos uma condição de parada, estamos pensando em nossa satisfação quanto a algum critério satisfeito pelo resultado, e não avaliando se de fato encontramos o valor mínimo da função de interesse.

cada ente do sistema (i.e., o agente tende a procurar por x_0 na vizinhança do melhor valor que já visitou).

3. Os entes do sistema possuem algum tipo de inteligência coletiva, ou mentalidade de enxame, que faz com que os agentes saibam qual a melhor posição que a nuvem toda já visitou. Essa informação extra não se sobrepõem à da melhor posição já visitada, sendo considerada uma informação adicional.

Assim sendo, podemos efetuar uma dinâmica de partículas que são inicialmente geradas com posições e velocidades aleatórias e depois seguem um movimento em busca de bons valores de mínimo ou máximo.

Embora muitas implementações sejam possíveis partindo desta mesma meta-heurística, aqui partimos para uma implementação própria mas que segue moldes já previamente estabelecidos na literatura[57, 58]. Nesse padrão de implementação, as partículas são inicializadas com posições aleatórias numa região delimitada do domínio. Em seguida, as mesmas têm as velocidades inicializadas também aleatoriamente, tendo como máximo valor a largura da região em cada dimensão (e.g., se a caixa de busca se estende em x de $-L_x/2$ à $+L_x/2$, o valor de v_x para uma dada partícula deve estar no intervalo fechado $[-L_x, +L_x]$).

Após a inicialização, os valores das funções são avaliados em cada ponto, inicializando assim os valores da melhor posição já visitada por uma partícula (\vec{r}_i^M) e o valor global da melhor posição visitada pelo enxame (\vec{r}^G). Com isso, o sistema está livre pra evoluir, recalculando sempre esses últimos dois valores e atualizando posição e velocidade das partículas do enxame seguindo as equações:

$$\begin{aligned}\vec{v}_i(t+1) = & \omega\vec{v}_i(t) \\ & + \phi_M R_M (\vec{r}_i^M(t) - \vec{r}_i(t)) \\ & + \phi_G R_G (\vec{r}^G(t) - \vec{r}_i(t))\end{aligned}\quad (5.1)$$

$$\vec{r}_i(t+1) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t+1) \quad (5.2)$$

Onde \vec{v}_i é a velocidade da partícula i , ω , ϕ_M e ϕ_G são constantes da sensibilidade do modelo e R_M e R_G são números aleatórios no intervalo $[0, 1)$, que são re-sorteados a cada vez que são usados. Vale notar que, embora chamemos de velocidade, \vec{v} tem as mesmas unidades de \vec{r} . Isso está em total acordo com a escolha de tempo discreto como número de passos.

No apêndice B, mostramos como esse método se sai quando aplicado a um problema 2D de otimização de uma função numérica. Não entraremos em mais detalhes

sobre ele, pois mesmo sendo a base da metodologia apresentada a seguir, esse método não foi usado diretamente para a obtenção de nenhum dos resultados apresentados aqui.

5.1.2 Método dos Sapos

O algoritmo de otimização por sapos que estamos introduzindo aqui é fruto de uma adaptação do PSO que incorpora uma nova heurística, tomando proveito de alguns métodos já comumente usados em física. Embora o mesmo tenha inspiração não só no PSO, mas também em outros algoritmos bioinspirados, a exata técnica que estamos apresentando aqui foi desenvolvida junto a esta tese, por mim. Novamente, a ideia é encontrar o $x_0 \in A$ tal que, dada uma $f(x)$, $f(x_0) \leq f(x) \quad \forall x \in A$, sendo que a existência e/ou unicidade de x_0 nem sempre é garantida e A é um espaço qualquer no qual se avalia a f , podendo ser desde um vetor até mesmo uma sequência de caracteres.

Como no PSO, vamos adotar uma população inicial de partículas que podem ser encaradas como um conjunto $x_i, i \leq N$, que contem N candidatos a mínimos globais do sistema. Nossa meta-heurística parte de considerar cada palpite x_i como a posição do i -ésimo sapo de uma população que procura por uma posição favorável para pegar alimentos. O quão melhor é a posição para se alimentar representa diretamente o quão menor é a $f(x_i)$.

Sobre essa população, se fazem as seguintes considerações:

1. Os sapos variam suas posições juntos, dando saltos randomizados, buscando uma posição melhor que a anterior.
2. Cada sapo conta com a informação passada pelo “coachar” dos demais. Sendo assim, o sapo tem, assim como as partículas do PSO, a informação de qual a melhor solução encontrada pelo bando até o momento. Isso também vai influenciar no salto do sapo.
3. O sapo pondera o passo randomizado do primeiro item com um outro passo, também randomizado, na direção da melhor posição já encontrada pelo bando. Essa ponderação é fixada por uma variável de ajuste do modelo.
4. Os passos dos sapos são limitados pelas “capacidades físicas” dos mesmo. Assim sendo, uma outra variável de ajuste do modelo é usada para determinar o maior passo que pode ser dado por um sapo.
5. Caso o passo tomado por um sapo leve a uma posição que não seja melhor que a anterior, o sapo “se arrepende” e volta à posição anterior. Para fins práticos é como se o sapo não tivesse se movido durante um passo temporal do sistema.

É importante notar que, uma vez que o item 1 acima introduz que os pulos dados pelos sapos são randomizados, este método se torna não determinístico. Isso mostra que,

embora em essência a otimização por sapos venha do PSO, ela bebe de fontes tais como o algoritmo de Metropolis[7]. Os agentes varrem randomicamente o espaço de configuração buscando uma resposta otimizada, assim como se faria em uma otimização via Monte Carlo normal, o que gera um sistema que, dado tempo o suficiente, poderia hipoteticamente varrer todo este espaço. Porém esse método dá um passo adiante, se valendo da meta-heurística dos sapos para tornar as cadeias de Markov obtidas no processo de otimização menos aleatórias e mais assertivas.

Tendo todas essas considerações, podemos pegar o problema do PSO e transformar em vários problemas unidimensionais, do tipo $x_{t+1}^{i,s} = x_t^{i,s} + v_t^{i,s}$ onde $x_t^{i,s}$ é o valor do i -ésimo grau de liberdade do s -ésimo sapo no instante t . Como o tempo está sendo tratado de maneira discreta, i.e. “ $\delta t = 1$ ”, $v_t^{i,s}$ tem as mesmas unidades de $x_t^{i,s}$ e pode ser interpretado como a velocidade do sapo no mesmo grau de liberdade. Para a avaliação de tal velocidade, usamos a expressão:

$$v_t^{i,s} = \frac{R_{max}^i}{\phi + 1} \left(\mathbf{Rand}[-1, 1] + \phi \mathbf{Rand}[0, 1] \left(\frac{g_t^i - x_t^{i,s}}{|g_t^i - x_t^{i,s}|} \right) \right) \quad (5.3)$$

Onde R_{max}^i representa o maior passo aceito para um sapo no i -ésimo grau de liberdade, ϕ é uma variável que descreve quantas vezes mais o sapo confia na opinião coletiva do conjunto de sapos em relação ao seu possível passo randomizado, $\mathbf{Rand}[a, b]$ representa um número aleatório obtido no intervalo fechado $[a, b]$ e g_t^i representa o melhor valor para o i -ésimo grau de liberdade já encontrado pelo sistema até o tempo t .

Vale sanar que, caso $g_t^i - x_t^{i,s} = 0$, o termo em que ele aparece deve ser zerado, uma vez que o denominador daria zero. Para fins computacionais, a fração presente nesse termo pode ser trocada por uma função tipo $sign(g_t^i - x_t^{i,s})$, desde que tenhamos certeza que ela responde $sign(0)$ com $+1$, -1 ou até mesmo 0 . Para o *gfortran*, $sign(0) = \text{inf}$ logo essa função não pode ser usada nesse caso.

Para ilustrar a implementação dessa heurística, mostro a seguir um pseudo código usando a mesma para calcular o mínimo de uma função $f()$, que pode ser encarada como uma função no sentido de que seria implementada à parte após o código principal. O valor dela está sendo avaliado para cada sapo i , cuja posição está sendo atribuída a $\mathbf{x}(i)$. A cada passo, imprime-se o valor de \mathbf{g} e de \mathbf{melhor} , que representam a posição e o valor da função no melhor sapo.

INÍCIO

LÊ{Rmax, phi, x0, dx, npassos, nsapos}

INICIALIZA melhor=+inf


```

PARA i < nsapos FAÇA
  INICIALIZA x0-dx < x(i) < x0+dx
  CALCULA f(i)
  SE f(i) < melhor ENTÃO
    melhor = f(i)
    g = x(i)
  FIM SE
  fanterior(i)=f(i)
FIM PARA

PARA t < npassos FAÇA
  PARA i < nsapos FAÇA
    v(i)=Rmax/(phi+1)*(Rand(-1,1)+phi*Rand(0,1)*sign(g-x(i)))
    x(i)=x(i)+v(i)
  FIM PARA
  PARA i < nsapos FAÇA
    CALCULA f(i)
    SE f(i) < melhor ENTÃO
      melhor = f(i)
      g = x(i)
    FIM SE
    SE f(i) > fanterior(i) ENTÃO
      x(i) = x(i) - v(i)
    FIM SE
  FIM PARA
  IMPRIME{g,melhor}
FIM PARA

FIM

```

A adaptação deste código para um problema de maximização ou ainda a generalização para o caso n -dimensional pode ser feita diretamente nesse código, mudando algumas das desigualdades usadas nos SE ou tornando \mathbf{x} uma matriz, respectivamente. O código pode ainda ser adaptado para casos não numéricos, onde \mathbf{x} seria qualquer outro objeto, como uma *string* ou uma sequência de booleanos. Contudo, como estamos interessados em minimizar funções de interesse físico, vamos restringir a atenção aqui ao caso de $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$.

5.1.3 Algoritmos Genéticos

Os ditos Algoritmos Genéticos são uma subcategoria de uma área maior chamada de Algoritmos Evolutivos. Dizemos que um algoritmo é um algoritmo evolutivo quando sua heurística é inspirada ou reflete as ideias básicas da Teoria da Evolução tal como proposta por Darwin [59]. Dentre as ideias do darwinismo que mais aparecem nos algoritmos evolutivos, se destacam a hereditariedade (características podem ser transmitidas de uma geração para a outra), a variação (as populações sempre são compostas de indivíduos variados, existindo algum mecanismo que garanta isso) e a seleção (a probabilidade de transmissão de um conjunto de características de uma geração para a outra pode ser visto como uma função do próprio conjunto de características).

Sendo assim, a ideia básica de um algoritmo de otimização evolutivo é partir de um conjunto variado de soluções iniciais para um dado problema. Associamos à seleção a ideia de avaliar a qualidade de uma solução do problema. Assim como no PSO e no Método dos Sapos, isso pode ser feito avaliando a função a ser otimizada no valor da solução em questão, porém nem sempre é assim. Como podemos usar esse método para problemas muito mais abstratos, é jargão na área chamar a função que diz o quão boa uma solução é de *fitness*, sendo que essa é função das características da solução e é diretamente proporcional à probabilidade de que tais características sejam transmitidas.

Montada a população e definido o *fitness*, o último passo para a construção de um algoritmo evolutivo é definir uma regra de hereditariedade, i.e. definir o mecanismo com o qual uma geração acaba por gerar a outra. É nesta definição que se separa o método de Algoritmos Genéticos, pois o mesmo usa uma abordagem para a hereditariedade apoiada na ideia de transmissão genética de características.

Na abordagem de algoritmos genéticos, trocamos o problema da hereditariedade pela definição de um genoma, que nada mais é do que uma representação das características do sistema. Uma das maneiras mais tradicionais de fazer isso é convertendo o conjunto de características da solução em uma sequência binária. Tal sequência pode ser diretamente traduzida para parâmetros quando chegar à próxima geração. Em tal sequência, durante a passagem de uma geração para a outra, adota-se algum mecanismo de *crossover* (que mistura o código genético de duas ou mais soluções para gerar uma nova) e de mutação (que permite que parte do código seja aleatoriamente alterada, garantindo a variação dentro da população).

Como a função *fitness* e a representação genética são extremamente gerais, algoritmos genéticos são usados em uma grande variedade de contextos, podendo ser alterados e adaptados para várias situações. O esquema a seguir ilustra bem os detalhes de uma implementação de algoritmos genético, exemplificando para o caso da obtenção de um mínimo de uma dada $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$.

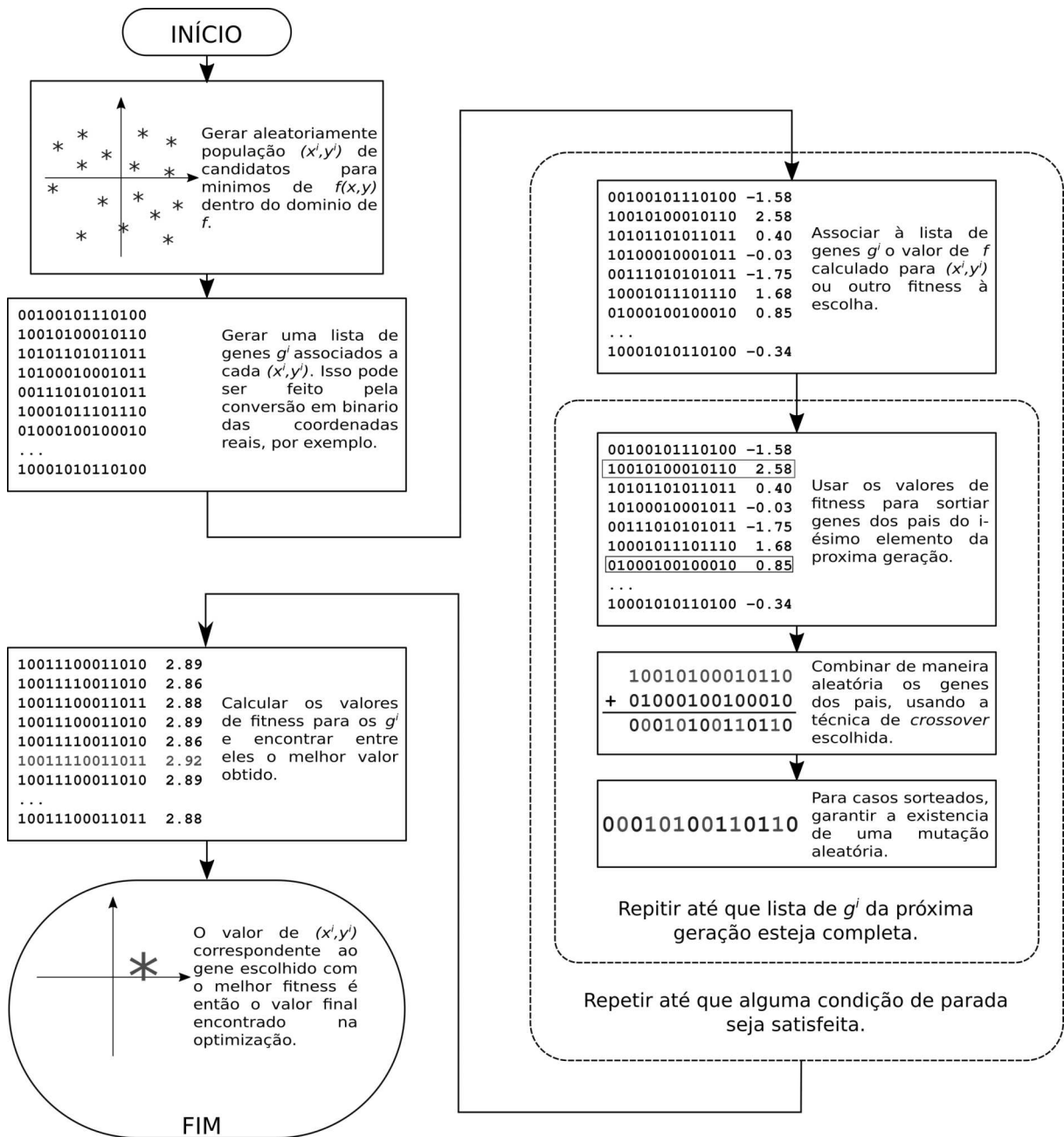


Figura 3: Esquema ilustrativo de um algoritmo genético para o caso de otimização (no caso, uma maximização) de uma dada função $f(x, y)$.

Parte III

Resultados

6 Estudo do Óxido de Grafeno

6.1 Óxido de Grafeno e a Colaboração com o grupo NANO-UFJF

Desde sua realização experimental[60], o grafeno deixou de ser uma curiosidade teórica para se tornar um material altamente aplicável e que tem ganho cada vez mais interesse na literatura. Tal material nada mais é do que uma das muitas formas em que o carbono pode se arranjar, em particular ele é o caso em que os átomos formam uma rede hexagonal 2D por vezes chamada de *honeycomb*, dada a semelhança visual aos favos de abelha.

Devido ao apelo para aplicação tecnológica do grafeno, muitos métodos de síntese para o mesmo foram desenvolvidos. Dentre eles, destacamos a esfoliação química de grafite, que basicamente é feita expondo o grafite à um forte processo de oxidação seguido de redução. Embora seja uma processo de várias etapas, esse método tem como principal vantagem ser reproduzível em larga escala (escala industrial), apresentando folhas de grafeno de baixa dimensionalidade.

Ao fim da etapa de oxidação, se obtêm um material intermediário chamado Óxido de Grafeno(GO), que é nosso foco nessa seção. Com o avanço dos estudos em síntese de grafeno, o GO tem superado a ideia de que ele seria um material intermediário e tem se tornado o alvo de pesquisadores interessados em transformar esse material em ferramenta para aplicação tecnológica direta.

O grupo NANO-UFJF têm colaborado com o laboratório de simulação computacional do Departamento de Física nos últimos anos, no intuito de compreender esse material melhor e aplica-lo à dispositivos em eletrônica orgânica. Tendo iniciado tal colaboração junto ao então doutorando Alessandro H. Lima (atualmente posdoc no mesmo grupo) e seu orientador Welber G. Quirino, fui autor de alguns trabalhos junto a eles nesse processo. Nas próximas seções, apresentaremos três trabalhos chaves dentre os que foram fruto desta colaboração.

6.2 Construindo um modelo molecular para o Óxido de Grafeno

Nesse trabalho, construiu-se um modelo molecular para o óxido de grafeno que se mostrou capaz de reproduzir suas propriedades eletrônicas, óticas e espectroscópicas. Para tal, um estudo em dois níveis de teoria (cálculo molecular semi-empírica e DFT, via AM1 e B3LYP, respectivamente) foi feito, partindo da molécula de coroneno ($C_{24}H_{12}$). Ela foi escolhida pois é a menor molécula de uma família que apresenta ao mesmo tempo duas características chave do grafeno: A simetria D_{6h} e a existência de carbonos sp^2 ligados diretamente a outros três carbonos sp^2 . Na mesma família de moléculas podemos encontrar o ciclocoroneno ($C_{54}H_{18}$), molécula maior já também estudada no grupo. O benzeno (C_6H_6) não pertence a esta família por não satisfazer a condição de vizinhança, enquanto moléculas como o naftaleno ($C_{10}H_8$) e o pireno ($C_{16}H_{10}$) não apresentam a simetria D_{6h} .

A esta molécula seguiu-se um detalhado estudo de otimização, em que os grupos funcionais presentes no GO foram fixados nela em posições de simetria conforme a energia. Então foi verificada a assinatura Raman e IR da molécula funcionalizada e comparamos o resultado a dados experimentais.

Obtivemos resultado satisfatório no que diz respeito à concordância teórica e experimental do espectro. Os picos presentes na assinatura foram então atribuídos do ponto de vista atômico, confirmando hipóteses experimentais antigas na literatura.

Apesar de tecnicamente este trabalho estar associado ao meu mestrado, é importante que o mesmo figure aqui visto que esse modelo foi re-utilizado em vários trabalhos do grupo durante meu doutorado, sendo para estudo de funcionalização visando características eletrônicas [61], em estudos de processos químicos durante a síntese [62] ou em estudo de propriedades óticas não lineares [63].

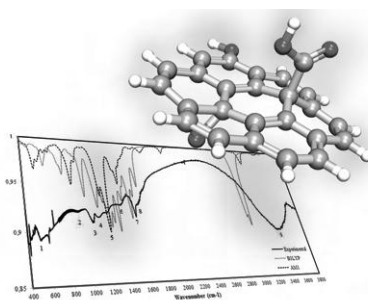


Figura 4: *Graphical Abstract* mostrando o modelo proposto para o GO molecular, ao lado da figura comparativa dos espectros teóricos e do experimental. Os picos no gráfico foram destacados com cores também destacando a molécula nas regiões pertinentes à atribuição.

Materials Research Express



PAPER

RECEIVED
2 September 2015REVISED
3 March 2016ACCEPTED FOR PUBLICATION
8 March 2016PUBLISHED
19 May 2016

Structural and vibrational study of graphene oxide via coronene based models: theoretical and experimental results

João Paulo Almeida de Mendonça, Alessandro Henrique de Lima, Georgia Maria Amaral Junqueira, Welber Gianini Quirino, Cristiano Legnani, Indhira Oliveira Maciel and Fernando Sato

Departamento de Física—ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brazil

E-mail: jpalastus@gmail.com

Keywords: graphene oxide, spectroscopy, DFT, semi-empirical methods, brazilian MRS

Supplementary material for this article is available online

Abstract

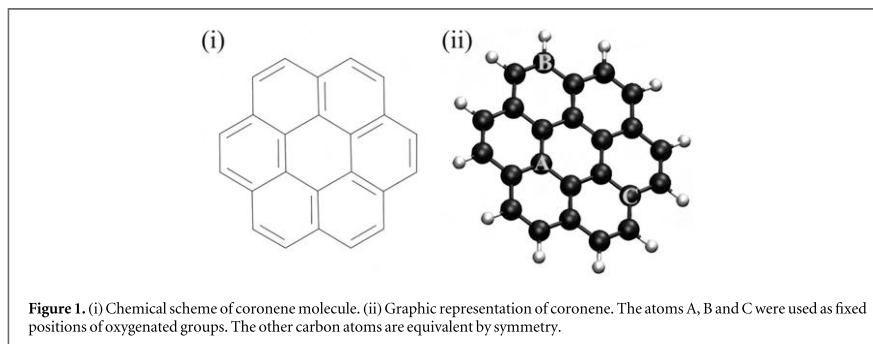
We use the Coronene ($C_{24}H_{12}$), a simple and finite molecule, to make a model to study the spectroscopic and structural alterations generated by oxygenated groups in graphene oxide (GO). Based on the Lerf–Klinowski model, we chose the hydroxyl [OH^-], the carboxyl [$COOH^-$] and the epoxy [the ring C_2O inside the molecule] as our radicals of interest and study their collective and isolated effects. We perform geometry optimization, vibrational IR (via AM1 and DFT-B3LYP) and Raman spectra (via DFT-B3LYP) of a series of functionalized coronene molecules. As results, we obtain some useful data for the analysis of IR and Raman spectra of GO, which facilitate the understanding and identification of the peaks found in the experiment. Finally, we suggest a new model to study GO, producing an accurate signature when compared to our experimental data. Such molecule shows in more details of the structural effects caused by functionalization when compared to experimental data.

1. Introduction

In recent years, it is easy to realize the importance and attention that graphene has gained in the scientific community [1]. Graphene is a crystalline, hexagonal, two-dimensional lattice [2] in which carbon atoms can be arranged in a highly stable structure. This material has been the subject of study of many research groups due to its excellent physical properties and to the fact that its surface and edges can be chemically modified [3]. The increasing number of researches and products developed from graphene is related not only of its physical aspects, but also of its structural and spectroscopic signature [4–6].

On the other hand, a major problem regarding the synthesis of graphene is to create a method capable of simultaneously develop sheets of larger area with a smaller number of defects. Such method is the key to the progress of research in this nanomaterial and to industrial and market applications [7]. The chemical exfoliation of graphite in a liquid medium has been shown to be a valuable method to produce large samples of graphene with high quality and in copious quantities. A wide range of liquids and reagents have been used as exfoliation means and every combination of reagents have a particular efficiency, but all methods are based on a simple concept: graphite, after an expansion process, suffers heavy oxidation, creating an intermediate material known as graphene oxide (GO) [8, 9]. Then, GO undergoes a chemical reduction whose final product is graphene. In most cases, reduction alone is not enough to remove all oxygen groups attached to GO. Therefore, we give a more technical name to the product of this reaction: reduced graphene oxide (rGO) [10, 11].

Recently GO has become the focus of many isolated studies, showing that it can be applied not only in the synthesis of graphene, but also in direct technological applications, such as: (i) development of conductive and transparent electrodes for organic devices such as OLEDs, OPVs and sensors [8, 9]; (ii) absorption of methanol in an aqueous solution, making it a powerful agent in water purification process [12]; (iii) rapid DNA analysis by using graphene as sensors [13] and (iv) production of a tough and thin membrane by a process analogous to that made with cellulose by aqueous suspension [14].



In spite of the extensive literature about GO species [8, 9, 11–14], including elegant theoretical work [15, 16], the understanding of their structural and spectroscopic aspects at a molecular level is still needed. In the present work, from quantum mechanical methods and experimental measures, our group propose a theoretical model to analyze structural and spectroscopic properties for the GO. We chose coronene ($C_{24}H_{12}$, see figure 1) as base to our model.

The paper is organized as follows: In section 2, we describe the computational procedures. The results are reported and discussed in section 3. Comparison with experimental data is discussed in 4 and the concluding remarks are included in section 5.

2. Theoretical methodology

We made a model to study GO structure and spectroscopy based on coronene [$C_{24}H_{12}$]. Coronene is a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) having a yellow solid crystal form, being soluble in benzene or toluene, amongst other organic solvents [17]. This molecule has been used by other groups to study oxidative process in graphene [18] and also to study aromatic-aromatic interactions in graphene [19]. Figure 1 shows a diagram of the coronene molecule and an atomistic model of it.

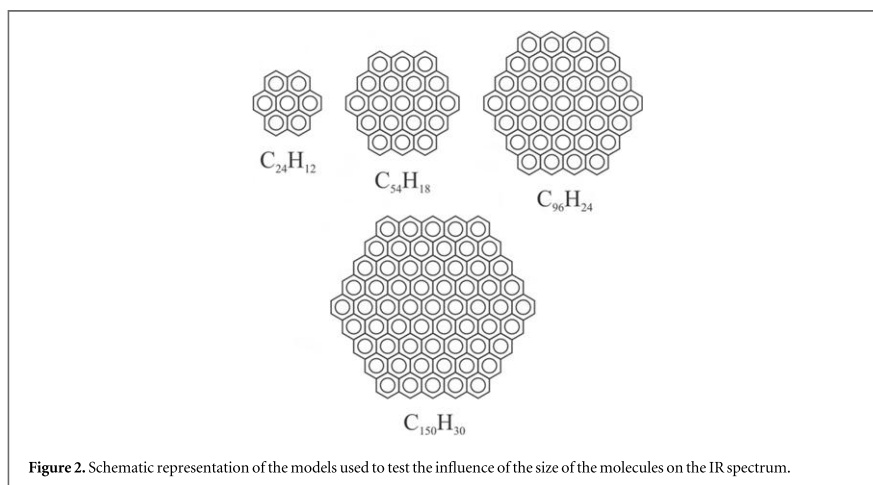
The first step of our study is to test the consistency of using a small molecule such as coronene to study a larger system as GO, as discussed in section 3.1. After that, the functional groups to be attached to coronene were defined according to the Lerf–Klinowski model for GO structure, which is based on experimental predictions [20]. Here we use three main functional groups: carboxyl, hydroxyl and epoxy. Because of its symmetry, coronene has only three non-equivalent carbon atoms at which radicals can be bound to by one single bond. The other carbon atoms are symmetrically equivalent by a rotation of these three points, making calculations easier without any lack of generalization. These three carbon positions are shown in figure 1 as positions A, B and C.

Note that, since we are using a limited-size and finite molecule, it is impossible to depict structures that would likely be in the experimental GO, such as favorable relative positions between functional groups [21, 22] or a structure based on domains [23]. However, functional groups individually have preferential positions when they bind to graphene. It is the case of carboxyl, which tends to bind to the edges of GO sheets [24]. Moreover, epoxy is only stable between two carbons are strongly bonded to the molecule (A and C positions), which hinders their formation on the edges of the sheet. All these information need to be taken into account to obtain a coherent pattern of GO.

All the geometries of the studied molecules were fully optimized by the method of quadratic approximation (QA) in the gas phase at the Density Functional Theory (DFT) with the B3LYP functional [25, 26] employing standard valence basis-set (6-31G) and also at the semiempirical level AM1 [27]. Harmonic frequency calculations were performed to characterize the structures as minimum points on the potential energy surface (PES) (all frequencies found real). The same theory has been employed for vibrational analysis, using the harmonic approach.

Because of the approximations considered when writing the total field using AM1, it is not possible to calculate theoretical Raman spectra via this method. The Raman results presented here are obtained only via DFT-B3LYP, using optimized structures with the same method. The Raman intensities were derived from [28–30]:

$$I_i^R = C(\nu_0 - \nu_i)^4 \nu_i^{-1} B_i^{-1} S_i, \quad (1)$$



where I_i^R is the theoretical Raman intensity comparable with experimental data; ν_0 is the excitation laser spatial frequency for each normal mode, set to 18797.0 cm^{-1} , which corresponds to our experimental laser line (532 nm); ν_i is the calculated frequency in cm^{-1} and S_i is the Raman scattering activity in $\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$. The adjustment constant C was considered as 10^{-14} (evaluated for the best agreement with spectral peaks intensity). B_i is a temperature factor accounting for contributions from excited vibrational states and its value is 1, since we only compare the profile of the studied spectra [30].

All calculations reported here were performed using the GAMESS suite of programs [31, 32]. GAMESS is a free software for calculations in *ab initio* molecular quantum chemistry.

3. Results

3.1. Consistency of the coronene model

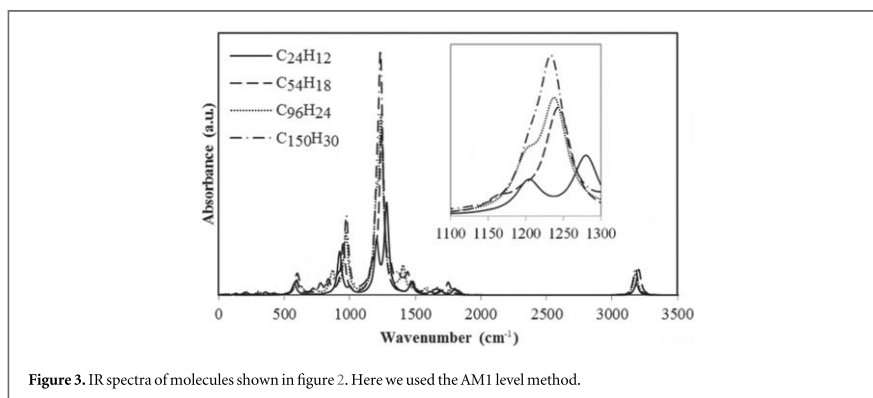
We started testing if the coronene size does not influence drastically on the IR signatures obtained theoretically. To do this, we created a number of molecules for IR spectrum calculation, the same being analogous to coronene, with only a larger number of carbon atoms. The molecules are shown in figure 2.

Each of these molecules were optimized and had their IR spectra calculated only by using the AM1 level, since these calculations are not feasible by DFT, due to the difficulty of convergence and the high computational cost. Planar geometries were obtained, as was expected for sp^2 carbon bonds. The vibrational modes of the IR spectra and IR intensities are shown in figure 3.

The spectra shown in figure 3 for different size molecules are similar when one looks at its most intense peaks. The peak around 3200 cm^{-1} has a shift to higher wavenumbers as the molecules grow. However, this shift does not exceed 20 cm^{-1} and it can be fully understood because this peak is due to the overlapping of different modes related to the CH bonds in the sheet plane. During optimization, these modes can degenerate because of small symmetry breaking in the molecule, which ends up generating a fluctuation in the final position of the peak corresponding to this band. With the molecule growth, there is a larger atomic mobility to break this symmetry and thus this effect becomes more intense. The same phenomenon occurs in our spectra around $950 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, but now the peak, which is related to CH bonds, stretches in the direction perpendicular to the molecule plane.

This also applies to the peak around 1250 cm^{-1} , which shifts to the left and grows in intensity as the molecule grows. It ends up making the peak at 1200 cm^{-1} hardly noticeable in the spectrum. These two peaks are related to stretches of C-C bonds and are shown in the inset of figure 3.

In addition, we also see that the intense peaks of the spectra, around 1250 cm^{-1} become even more intense as the molecules grow, while smaller peaks tend to almost disappear. The most intense peaks are related to vibrational modes involving only carbon atoms, while less intense peaks involve also CH bond distortions. The spectroscopic signature of the borders become then less relevant as the molecules have larger areas. This can be considered an advantage. The use of a smaller molecule such as coronene already gives the information about



carbon bonds as bigger molecules do, but with a strong signature of bonds associated to hydrogen and oxygen, not always easily perceptible in experiment, as will be discussed in section 4.

The contributions of functional groups to the IR spectra are generally localized. Thus, the agreement we obtained for these molecules would be basically the same as those found in similar molecules functionalized with the same functional groups. Larger molecules such as $C_{150}H_{30}$ functionalized in the same C:O:H ratio than coronene in our GO model are too complex to perform spectrum calculations, even via AM1.

To sum up, the main features of IR spectra are then the same regardless the size of the molecule. This shows that coronene can be used to represent GO of many different sizes, which is the case in most of the samples obtained in the laboratory. Also, the reduced size of coronene makes it possible to observe peaks that are not visible in experiment, but they can give important insights for the comprehension of the vibrational spectrum of GO.

3.2. Structure and spectroscopy of functionalized coronene

We started analyzing how each functional group—hydroxyl, carboxyl and the epoxy—affects individually the spectrum of coronene in each of the three nonequivalent sites shown in figure 1. Hydroxyl and carboxyl have to attach to the molecule via one single bond, and their stability and spectral signature were obtained for the three A, B and C positions. Epoxy, on the other hand, was tested in between two neighboring atoms of type A [A-A], types A and C [A-C] and types B and C [B-C], since it bonds to two carbon atoms. Three different spectra were obtained for each of these configurations (IR-AM1, IR-B3LYP and RAMAN-B3LYP). Given the volume of data, all the spectra are provided as Supplementary Material.

The epoxy bonded to the A-C atoms was the only one who remained stable after optimization. Although previous geometry calculations show stability through molecular mechanics, optimization using both B3LYP and AM1 have shown that the coronene molecule sheet ejected the epoxy oxygen in all cases, except in the A-C configuration. This is an indication that this is a very delicate group and its stability is strongly related to the stability of the graphene sheet.

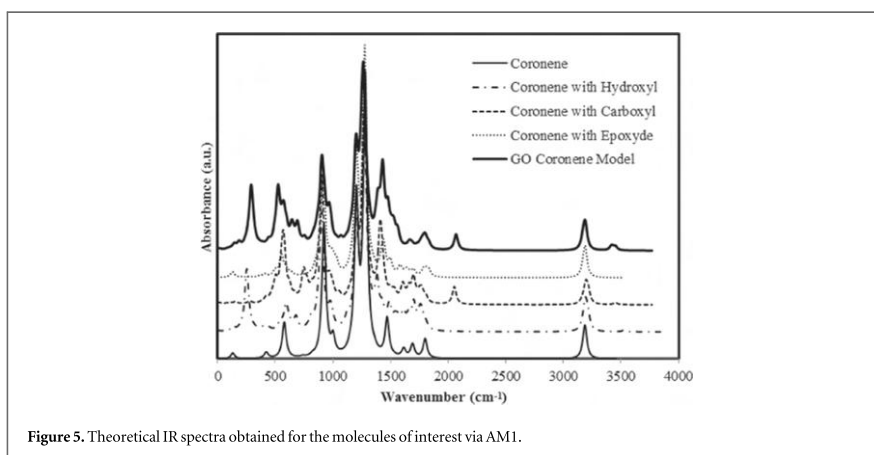
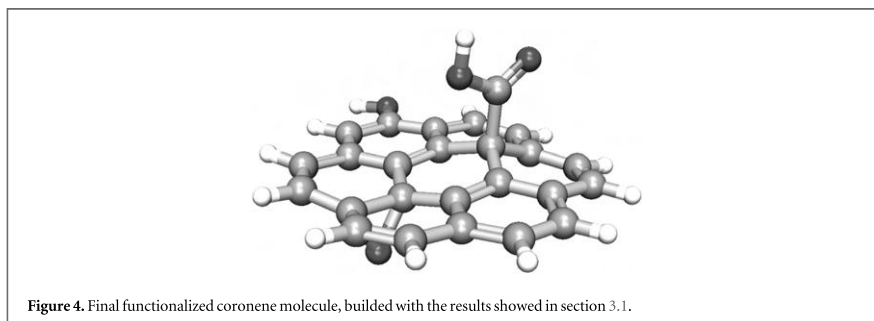
Another interesting fact is that the hydroxyl group was, of all tested groups, the one which obtained the fastest convergence to a stable geometry. This was observed in all three possible positions and tested theory levels. It was also observed that its binding ends up causing very little impact on the previous form of coronene when compared to other groups. Furthermore, carboxyl was more stable in site A and B, (at the edge and at the center of coronene, respectively), which indicates a preference to avoid type C carbon.

We also observed that, for the similar molecules (i.e., isomers) studied, the energies do not change more than the expected thermal energy of molecules at room temperature. Thus, the choice between isomers is based on nothing more than convenience. The energy of each of the studied isomers can be found in the supplementary material.

It is worth mentioning that here we focused on stability, energy and tension of the molecules instead of formation energies, which are usually studied to understand how exactly these radicals form. Our geometry choices will prove to be good by the quality of results and by the accordance to experimental data.

3.3. Functionalized coronene as a model for GO

With the information obtained with optimizations described in section 3.2, we can build a coronene model that best describes GO.



First, the epoxy is set between carbon atoms of types A and C, since other sites have proved to be unstable. Hydroxyl and carboxyl groups could be more freely positioned, since they are equally stable in any of the three A and B sites. Carboxyl was then attached to a type A carbon, since this geometric arrangement gives a more stable molecule. Hydroxyl was bonded to a type B carbon. This final arrangement is shown in figure 4.

After that, geometry optimization and theoretical spectroscopy were performed. Figures 5 and 6 show the IR spectra obtained with AM1 and B3LYP, respectively, and figure 7 shows the Raman spectra obtained with B3LYP. For comparison, we also calculated the spectra for pristine coronene, coronene with only one of each of the functional groups and coronene as a final model for GO, shown in figure 4.

The IR and Raman peaks present in the proposed GO model clearly appear in the other shown spectra. This proves that despite small fluctuations of geometry, these methods are consistent across all calculations. Furthermore, we see a large amount of peaks, that do not appear either during experiment or calculations involving larger sheets, as we have already discussed.

In tables 1 and 2, the vibrational modes and their respective frequencies and intensities are shown. Here, we use the following code to classify the intensity of the peaks: [vw] to *very weak*, [w] to *weak*, [s] to *strong* and [vs] to *very strong*. When comparing the spectroscopic results for AM1 and B3LYP theoretical levels, one sees they disagree in terms of intensity, but agree significantly well in terms of peak positions, vibrational modes and theoretical group attributions, obtained only by analysis of the calculated data.

With a careful observation of table 1, we can see that two distinct modes are assigned to the same set of atoms ($\delta_2(C - C)$). This occurs when functional groups are added to the molecule and, therefore, a lack of symmetry leads to a break on the degeneracy in the phonon energy states. In the literature, it's possible to find papers highlighting this two peaks in experimental Raman data [33].

More detailed analysis of these tables will be presented in the next section, along with the comparison with experimental data.

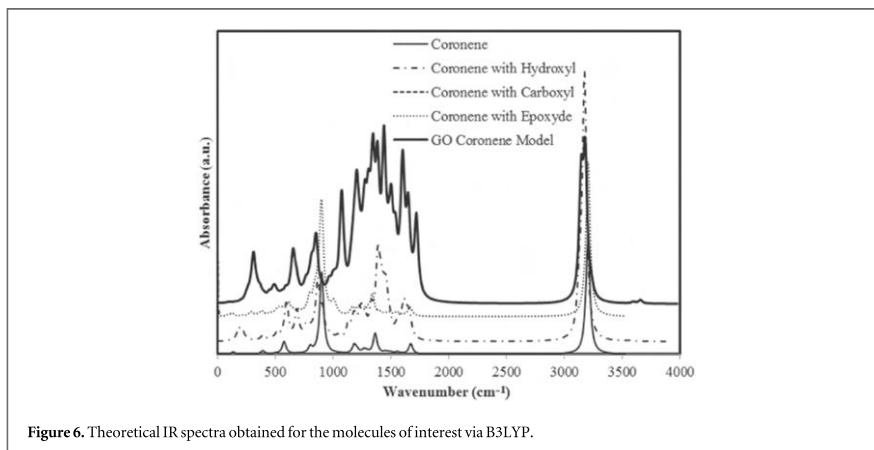


Figure 6. Theoretical IR spectra obtained for the molecules of interest via B3LYP.

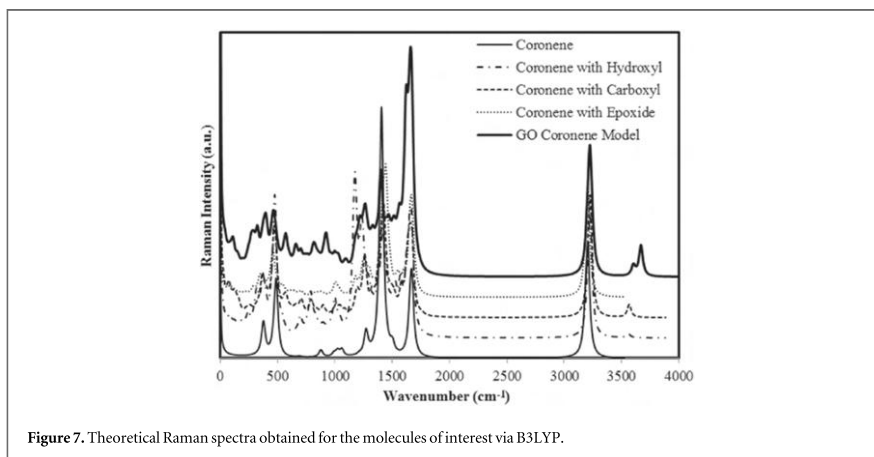


Figure 7. Theoretical Raman spectra obtained for the molecules of interest via B3LYP.

Table 1. Peak attributions found in theoretical Raman spectrum of corone GO model via B3LYP.

Vibrational mode	Group	Wavenumber (cm ⁻¹) [Intensity]
$\delta(C-C) + \nu(COH)$	-COOH	670[vw]
$\nu_{oop}(CH)$	-H	786[w]
$\nu(OH) + \nu(C=O)$	-OH	1077[vw]
$\delta(C-C) + \nu(CH)$	Carbons	1164[w]
$\delta_s(C-C)$	-O- (epoxy)	1340[w]
$\delta_{as}(C-C) + \nu(CH)$	Carbons	1387[vs]
$\delta_s(C-C)$	Carbons	1529[s]
$\delta_s(C-C)$	Carbons	1654[vs]
$\nu(CH)$	-H	1603[vs]
$\delta(CH)$	-H	3185[vs]

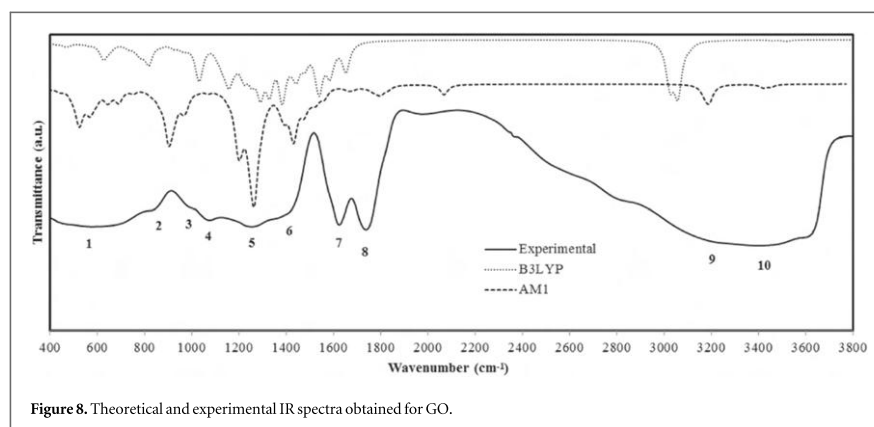
4. Comparison with experimental data

In order to verify the good agreement of our results with the experiment, we obtained both experimental Raman and IR spectra of GO.

Table 2. Peak attributions found in theoretical IR spectrum of coronene GO model via AM1 and B3LYP levels.

Vibrational mode	Group	AM1 Waven.(cm ⁻¹)[Int.]	DFT Waven.(cm ⁻¹)[Int.]
$\nu_{oop}(OH)$	-COOH	524[s]	652[s]
$\nu_{oop}(CH)$	Carbons	804-980[vs]	800-852[vs]
$\delta(C-O)$	-COOH + epoxy	915-992[s]	998[w]
$\delta(CC)[sp^3]$	-COOH + epoxy	1028-1070[w]	1068[vs]
$\nu(COH)$	-COOH	1432[vs]	1314[vw]
$\nu(CH)$	Carbons	1264-1414[vs]	1439-1484[vs]
$\delta(CC)[sp^2]$	Carbons	1630-1700[vw]	1063-1668[s]
$\delta(C-O)$	-OH	1801[s]	1668[vw]
$\delta(C=O)$	-COOH	2068[s]	1720[vs]
$\delta(CH)$	Carbons	3169-3193[s]	3139-3232[vs]
$\delta(OH)$	-COOH	3419[w]	3596[vw]
$\delta(OH)$	-OH	3451[w]	3658[vw]

When values are presented as in '804-980', it means that multiple peaks were identified in this range associated with the same type of vibration.

**Figure 8.** Theoretical and experimental IR spectra obtained for GO.

GO samples were obtained by oxidation of graphite flakes in liquid phase, based on a modification of the method developed by Hummers and Offeman [34]. The method consists of pre-exfoliation of graphite flakes, followed by a strong oxidation in an acidic solution. After isolated and neutralized, the GO was transferred to a Si/SiO₂ substrate, on which Raman measurements were performed with a 2.33 eV excitation energy in a Senterra Spectrometer (from Bruker Corporation). IR measurements were made in a GO thin film in a Vertex 70 Spectrometer (also from Bruker Corporation).

Figure 8 shows the experimental IR transmittance spectrum and the theoretical spectra obtained by AM1 and B3LYP levels. The experimental spectrum shows the percentage of radiation that is transmitted through the sample. The theoretical and experimental intensities again disagree. However, the positions of all main peaks found in the experimental spectrum are reproduced in both theoretical spectra with reasonable agreement. The numbered positions in figure 8 are also listed in table 3, for comparison.

Some of our results are in agreement with assignments commonly found in the literature [35–38], but we relate all the peaks of significant intensity to peaks in the experimental spectrum. These results can elucidate several common questions found in the literature. For example, the peak at 980 cm⁻¹ can be possibly assigned to epoxy group [38]. Our results confirm this assignment in both theoretical levels, as shown in table 3.

Raman experimental and theoretical results are shown in figure 9. Again one sees a good agreement concerning peak positions, as was seen in IR analysis. The most relevant peaks are the D band, which is related to the breathing mode of the carbon hexagonal rings and it is present only with symmetry breaking by defects (edges and defects), and the G band, which is related to tangential modes of sp² carbon atoms. Experimental D and G bands are found at 1337 cm⁻¹ and 1597 cm⁻¹, respectively, while their positions in B3LYP calculations

Table 3. Peak positions of experimental and theoretical IR spectra.

Peak Number	Experimental	AM1	B3LYP
1	600	524	652
2	850	804–980	800–852
3	980	915–992	998
4	1070	1028, 1069	1068
5	1250	1432	1314
6	1430	1264–1414	1439–1484
7	1620	1630–1700	1063–1668
8 ¹	1720	1801	1668
		2068	1720
9	3100–3300	3169–3193	3139–3232
10 ¹	3300–3600	3419	3596
		3451	3658

All the values are in cm^{-1} .

¹ The peaks 8 and 10 have two theoretical values because we identified two assignments compatible with the experimental peak.

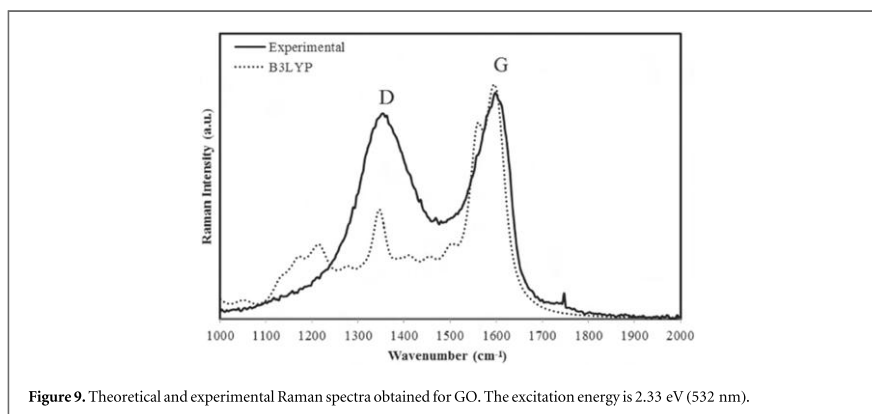


Figure 9. Theoretical and experimental Raman spectra obtained for GO. The excitation energy is 2.33 eV (532 nm).

are 1333 cm^{-1} and 1590 cm^{-1} , respectively. This result is fascinating because it shows the efficiency of the model and the level of theory we have chosen for positions in Raman spectrum.

In figure 9 we also see that there are some peaks that are present only in the theoretical results, like the first five shown in table 1. This peaks are attributed to functional groups like carboxyl or epoxy. They are not visible in the experimental Raman data because their contribution to the spectrum are insignificant when compared to modes related the carbon atoms. Also, in large molecules, the periodicity is an important factor that impacts the intensity of the peaks. The carbon atoms show, in the GO real molecule, a more periodical distribution than the functional groups and it reflects in their contribution to the spectrum. Also, Raman peaks in graphite related systems always occur due to transitions between real electronic states [40]. As a consequence, the Raman relative intensities significantly increase as in seen in experimental measurements.

However, this additional peaks were expected and they can be considered a gain of information of our model in relation to the experimental data. Eventually, these peaks can occur in experimental measurement of other systems. Theoretical predictions can then be a useful tool in the identification and understanding of the vibrational modes at the molecular level.

¹ In order to improve the comparability of the values obtained for wavenumbers via B3LYP we have multiplied these values by a scale factor [39]. Here, the factor is 0.9614.

5. Conclusions

In this work, we presented a theoretical model for the study of graphene oxide (GO) spectra using coronene, a smaller and simpler molecule. Although it does not perfectly reproduce the spectrum of a larger molecule as GO, our model provided all its high intensity peaks in IR and Raman spectra.

We perform geometry optimization, vibrational infrared (IR) (via AM1 [27] and DFT-B3LYP [25, 26]) and Raman spectra (via DFT-B3LYP) to study the influence of oxygenated groups on vibrational properties of graphene. The DFT method with B3LYP functional is well known for its excellent results in calculations such as Raman and IR spectra when compared with *ab initio* ones [41] and the AM1 method has been used as a valuable tool in obtaining initial theoretical IR spectra with low computational cost for complex molecules [42].

The coronene molecule provides enough area to represent all different functional groups found in the GO structure as suggested in [20], including the ones attached to the edges (which could not be possible by using a infinite sheet, such as in models with periodic boundary conditions). So, in this aspect, the use of a finite model helps us to bring what is actually experienced in spectroscopic measurements, like the edges and its Raman responses [18].

The theory levels used (AM1 and B3LYP) disagree in terms of intensity, however they indicate basically the same positions of the peaks. Moreover, we have observed that the Raman spectrum shows less peaks related to functional groups when compared to IR spectrum, as occurs experimentally.

In our IR spectra, all the major peaks found in the experiment were observed both in AM1 and DFT calculations. This agreement is very important for an accurate assignment and it confirms that our model as sufficient to provide important data on how each functional groups alters the spectral signature of the GO.

Calculated Raman spectra showed some peaks that cannot be identified in experimental results. These peaks are related to functional groups that do not give a significant contribution to the Raman signature of GO, even being present in the experiment. But these theoretical data represent a gain of information to understand GO at the molecular level and they can be useful to explain future experimental observations.

We would like to thank FAPEMIG, CNPq and Capes for the financial support. We also thank all colleagues of the Department of Physics—UFJF, which gave us hours of conversations and discussions on the topics presented in this paper, and to the Department of Chemistry—UFJF for the support in the experimental synthesis and analysis.

References

- [1] Allen M J, Tung V C and Kaner R B 2010 *Chemical Reviews* 110 132–45
- [2] Ashcroft N W and Mermin N D 1976 *Solid State Physics* (Saunders: Saunders College)
- [3] Geim A K 2009 *Science* 324 1530–4
- [4] Dresselhaus M S, Jorio A, Hofmann M, Dresselhaus G and Saito R 2010 *Nano Letters* 10 751–8
- [5] Avdoshenko S M, Koskinen P, Sevincli H, Popov A A and Rocha C G 2013 *Scientific Reports* 3 year
- [6] Kepaptsoglou D et al 2015 *ACS Nano* 9 11398–407
- [7] Geim A K and Novoselov K S 2007 *Nat Mater* 6 183–91
- [8] Du W, Jiang X and Zhu L 2013 *J. Mater. Chem. A* 1 10592–606
- [9] Wang S J, Geng Y, Zheng Q and Kim J-K 2010 *Carbon* 48 1815–23
- [10] Becerril H A, Mao J, Liu Z, Stoltenberg R M, Bao Z and Chen Y 2008 *ACS Nano* 2 463–70
- [11] Cristina G-N, Thomas Weitz R, Bittner A M, Scolari M, Mews A, Burghard M and Kern K 2007 *Nano Letters* 7 3499–503
- [12] You S, Yu J, Sundqvist B, Belyaeva L A, Avramenko N V, Korobov M V and Talyzin A V 2013 *The Journal of Physical Chemistry C* 117 1963–8
- [13] He S, Song B, Li D, Zhu C, Qi W, Wen Y, Wang L, Song S, Fang H and Fan C 2010 *Advanced Functional Materials* 20 453–9
- [14] Tang L, Li X, Ji R, Teng K S, Tai G, Ye J, Wei C and Lau S P 2012 *J. Mater. Chem.* 22 5676–83
- [15] Zhou S and Bongiorno A 2014 *Acc. Chem. Res.* 47 3331–9
- [16] Burrell J W, Gadipelli S, Ford J, Simmons J M, Zhou W and Yildirim T 2010 *Angewandte Chemie International Edition* 49 8902–4
- [17] Fetzer J C 2000 *The Chemistry and Analysis of the Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (New York: Wiley)
- [18] Li J-L, Kudin K N, McAllister M J, Prud'homme R K, Aksay I A and Car R 2006 *Phys. Rev. Lett.* 96 176101
- [19] Zhao Y and Truhlar D G 2008 *The Journal of Physical Chemistry C* 112 4061–7
- [20] He H, Klinowski J, Forster M and Lerf A 1998 *Chem. Phys. Lett.* 287 53–6
- [21] Yan J-A and Chou M Y 2010 *Phys. Rev. B* 82 125403
- [22] Boukhalov D W and Katsnelson M I 2008 *J. Am. Chem. Soc.* 130 10697–701
- [23] Zhang Q, Zheng H, Geng Z, Jiang S, Ge J, Fan K, Duan S, Chen Y, Wang X and Luo Y 2013 *J. Am. Chem. Soc.* 135 12468–74
- [24] Lin T, Chen J, Bi H, Wan D, Huang F, Xie X and Jiang M 2013 *J. Mater. Chem. A* 1 500–4
- [25] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* 38 3098–100
- [26] Lee C, Yang W and Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* 37 785–9
- [27] Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F and Stewart J J P 1985 *J. Am. Chem. Soc.* 107 3902–9
- [28] Wysokiński R, Hernik K, Szostak R and Michalska D 2007 *Chem. Phys.* 333 37–48
- [29] Polavarapu P L 1990 *The Journal of Physical Chemistry* 94 8106–12
- [30] Da Silva A M, Junqueira G M A, Anconi C P A and Dos Santos H F 2009 *The Journal of Physical Chemistry C* 113 10079–84
- [31] Schmidt M W et al 1993 *J. Comput. Chem.* 14 1347–63
- [32] A. L. I. S. University, Mark Gordon's Quantum theory group website, <http://msg.ameslab.gov/>

- [33] Mohiuddin T M G et al 2009 *Phys. Rev. B* 79 205433
- [34] Hummers W S and Offeman R E 1958 *J. Am. Chem. Soc.* 80 1339–1339
- [35] Geng Y, Wang S J and Kim J-K 2009 *J. Colloid Interface Sci.* 336 592–8
- [36] Chen Y, Zhuang Q, Liu X, Liu J, Lin S and Han Z 2013 *Nanotechnology* 24 245702
- [37] Naebe M, Wang J, Amini A, Khayyam H, Hameed N, Li L H, Chen Y and Fox B 2014 *Sci. Rep.* 4 year
- [38] Galande C, Mohite A D, Naumov A V, Gao W, Ci L, Ajayan A, Gao H, Srivastava A, Weisman R B and Ajayan P M 2011 *Sci. Rep.* 1 year
- [39] Scott A P and Radom L 1996 *The Journal of Physical Chemistry* 100 16502–13
- [40] Jorio A, Saito R, Dresselhaus G and Dresselhaus M S 2011 *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems* (KGaA: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co)
- [41] Zvereva E E, Shagidullin A R and Katsyuba S A 2011 *The Journal of Physical Chemistry A* 115 63–9
- [42] Habeeb M M and Gohar G A 2003 *Journal of Spectroscopy* 17 65–75

6.3 Estudo dos processos ocorrentes na síntese do GO

Como citado na introdução, não só a física computacional tem o poder de prever e ajudar no planejamento de resultados experimentais, mas também é fundamental no tratamento de dados de um trabalho experimental moderno, onde tenta-se confrontar dados advindos das mais diversas técnicas de análise e caracterização.

Um brilhante exemplo de como isso acontece é no caso de uma análise de espectro obtido via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Não vale a pena aqui entrar em grandes detalhes da medida, mas é fundamental saber que a mesma consiste em incidir sobre a amostra um feixe de raio X e, com o auxílio de um detector, medir a energia dos fotoelétrons emitidos por ela. O que obtemos para analisar é uma curva que dá a taxa de emissão de elétrons pelo material em função da energia de ionização dos mesmos.

Se trata de uma técnica muito poderosa pois permite a reconstrução da origem dos elétrons tanto quanto a espécie do átomo de origem quanto o ambiente químico do mesmo, i.e. os elementos aos quais ele se ligou e qual seu número de oxidação. Contudo, a diferença de energia entre elétrons vindos do mesmo elemento mas com ambientes químicos diferentes é muito pequena. Por exemplo, os valores de energia de ionização para elétrons advindos do carbono caem todas na estreita janela entre 280 e 290eV. Desta forma, os resultados tendem a se apresentar como picos complexos que precisam ser deconvoluídos para a obtenção de valores quantitativos da contribuição de cada tipo de ligação no mesmo. Para tais, se recorre ao uso de algoritmo de otimização clássica com restrições bem específicas feitas sobre a forma da função a ser obtida via deconvolução. Tipicamente o que se faz é a fixação da função fitada como uma série de funções conhecidas, da forma simples $f(x) = \sum_i^N g_i(x)$. É comum escolher $g_i(x)$ como funções Gaussianas ($G_i(x)$) ou Lorentzianas ($L_i(x)$), definidas como:

$$G_i(x) = \frac{A_i}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\sigma_i}{(x - \mu_i)^2 + (\frac{1}{2}\sigma_i)^2}; \quad L_i(x) = \frac{A_i}{\sigma_i\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu_i)^2}{2\sigma_i^2}} \quad (6.1)$$

Em ambos os casos A_i é a área da i -ésima função, σ_i dá a largura da i -ésima função e μ_i é o centro da i -ésima função (i.e., G_i e L_i tem máximo em $x = \mu_i$). Como $f(x)$ é a combinação de N funções de um destes tipos, procurar por uma função ideal para descrever o espectro é buscar por um conjunto de parâmetros num espaço $3N$ dimensional. No caso do XPS, não estamos completamente livres para escolher esses parâmetros. Para que eles tenham interpretação física, os μ_i são escolhidos na vizinhança dos valores conhecidos de energias de ionização relevantes ao estudo, tipicamente com tolerância de 0,5eV, fixando N como o número de picos conhecidos na região estudada. A_i deve ser certamente positivo, pois será relacionado à contagem de elétrons advindos de uma fonte específica, e o mesmo raciocínio vale para σ_i . Esses dois últimos podem ser limitados superiormente

também, pois não faz sentido que um só componente tenha área ou largura maior do que a do pico a ser fitado. No fim, limitamos nosso espaço de busca a uma região bem menor, que pode agora ser “varrida” com um algoritmo clássico de otimização tal como o de Newton ou de Gradiente Conjugado [56], minimizando a diferença entre a função $f(x)$ e o espectro observado no experimento.

Tal análise, embora trabalhosa e essencial para a compreensão dos dados experimentais, por vezes se perde em publicações onde o foco é aplicação. Os métodos são tipicamente descritos em uma linha e então os resultados são analisados a fundo. Contudo, aqui queremos destacar a validade da colaboração experimento-computação, então levantamos esse exemplo a fim de que fique claro o quão benéfica é essa interação e o quanto os lados ganham em termos de produção e de entendimento sobre os sistemas físicos estudados.

A seguir, apresentamos um trabalho fruto da cooperação acima citada, onde se visa a obtenção e caracterização de filmes de óxido de grafeno reduzidos para a aplicação em eletrônica orgânica. Além de longas discussões no que diz respeito a entender os resultados experimentais, a análise descrita acima foi feita nos dados de XPS e uma série de imagens foram processadas das quais algumas foram usadas na versão final publicada do trabalho. Como segundo autor deste trabalho, o autor desta tese elaborou todo o material citado nesse parágrafo.



Contents lists available at ScienceDirect

Organic Electronics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orgel

Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications



A.H. Lima^a, J.P. Mendonça^b, M. Duarte^c, F. Stavale^c, C. Legnani^a, G.S.G. De Carvalho^d,
I.O. Maciel^a, F. Sato^b, B. Fragneaud^a, W.G. Quirino^{a,*}

^a Grupo de Nanociências e Nanotecnologia - Nano, Departamento de Física – UFJF, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil

^b Laboratório de Simulação, Departamento de Física – UFJF, Juiz de Fora, MG, 36039-900, Brazil

^c Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF, Rio de Janeiro, RJ, 22290-180, Brazil

^d Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces, Departamento de Química – UFJF, Juiz de Fora, MG, 36039-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 February 2017

Received in revised form

29 May 2017

Accepted 31 May 2017

Available online 10 June 2017

Keywords:

Graphene oxide

Low sheet resistance

Transparent conductor

Organic electronics

ABSTRACT

In this work, we obtain transparent conducting thin films of both chemically and thermally reduced graphene oxide. High-quality films are normally obtained with thermal treatments at temperatures about 1000 °C, while the highest temperatures employed during the thermal treatment in this work were as low as 400 °C, which is a mandatory condition when dealing with organic electronic devices on glass substrates. To reach such a low thermal treatment, a two-step oxidation process was employed in order to allow the formation of carbonyl chemical groups rather than epoxy functionalization. Each GO sample was structurally and chemically analysed by Infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet–visible absorption spectroscopy (UV-VIS), Thermogravimetric analysis (TGA), Raman spectroscopy (RS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). The GO conducting thin films exhibited a sheet resistance of $3.2 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$ as well as a high transmittance: up to 80% at 550 nm. Furthermore, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and AFM show that the thermally reduced thin films are mainly composed of single and bilayer GO sheets with a very low average roughness. Also, these GO thin films, with such surprising quality, have been employed as non-doped and metal free electrodes in organic light emitting diodes.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) have seen their efficiency and lifetime enhanced mainly due to device architectures engineering and by understanding fundamental degradation processes [1]. Undoubtedly, the most common material employed as an anode in OLEDs or Organic Photovoltaic devices (OPVs) is the Indium Tin Oxide (ITO). Indeed, it has a high transparency in the visible region, low sheet resistance (10–30 Ω/sq) and an appropriate work function for hole charge injection [2]. However, ITO is far from an ideal material to be used as a transparent conducting electrode in optoelectronic devices. For instance, ITO is brittle, which make it unsuitable for flexible electronic devices.

Since its discovery by Geim and Novoselov in 2004 [3], graphene has gained considerable attention due to its excellent mechanical [4], thermal [5], chemical [6], electrical and optical properties [7,8]. Its unusual properties hold great promises as a transparent conductor for the confection of organic electronic devices [9–13]. The first challenge to turn graphene into a transparent conductor is its processing. Even though several methods have been proposed for the preparation of graphene nanosheets [14–17], the chemical exfoliation of bulk graphite has been considered as one of the most effective procedures in order to synthesize graphene nanosheets in large quantities [18].

Various studies regarding the synthesis and processing routes have been published over the last few years [19–22]. Unfortunately, most of the graphene chemical exfoliation processes produce non-conductive graphene oxide (GO) [23,24]. Because of this, chemical and/or thermal processes are employed to reduce GO after exfoliation, giving rise to a material usually named as reduced graphene

* Corresponding author.

E-mail address: wgquirino@fisica.ufjf.br (W.G. Quirino).

oxide (r-GO) and thermally reduced graphene oxide (th-r-GO), respectively. By making use of chemical reduction combined with high temperature thermal treatments (typically above 1000 °C) [25–27], the sheet resistance of the r-GO and th-r-GO electrodes are still orders of magnitude bigger when compared with ITO's.

GO sheet resistances reported in the literature can reach very low values, such as 500 Ω/sq [28]. However, in order to obtain such low sheet resistances, r-GO samples were submitted to high temperature thermal treatments (800–1100 °C), which are not compatible with the use of inexpensive glass substrates, normally required in organic electronics [21,26,29–31,41]. On the other hand, sheet resistances of about 10³ Ω/sq were obtained for r-GO samples treated with low temperatures [32–36]. Nevertheless, large amounts of chemical reagents and doping compounds have to be used, which are not favourable in future industrial scale synthesis of r-GO based technology, since this can substantially increase the production costs. Thus, the quantity of chemical reagents employed in our work are relatively smaller than the necessary using hydriodic acid (HI) [32,34]. Therefore N₂H₄ based r-GO synthesis is of potential interest for large scale production since it can substantially decrease the fabrication costs. Table 1 summarizes sheet resistances and optical transmittances of r-GO samples found in the literature, classifying them as a function of its synthesis route and indicating its feasibility in organic electronics.

In this work, we present a route to produce a conductive GO which process requires a final low temperature thermal treatment compatible with glass substrates and even some polymers such as polyethyleneimine (PEI) [42,43]. Besides this synthesis did not require the use of expensive acid compounds or metallic doping,

the sheet resistance of the GO films produced in this work exhibited 3.2×10^3 Ω/sq, which is very good when compared to other works that use low temperature treatments, as shown in Table 1. For this, we carried out a two-step oxidation process based on a modification of Hummers' method that favours the formation of carbonyl groups instead of other chemical functions such as epoxy, hydroxyl and carboxyl, commonly found in GO [44,45]. Afterwards, the as-produced GOs were chemically reduced by hydrazine hydrate vapours and finally received thermal treatment from 250 °C up to 400 °C. Each sample was structurally and chemically analysed by Infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), Ultra-violet–visible, Raman (RS) and X-ray photoelectron (XPS) spectroscopies. Together with the low sheet resistance of about 10³ Ω/sq, the films (20 nm thick) exhibited a high optical transmittance up to 80% at 550 nm wavelength. Finally, we show that this selective chemical functionalization coupled with a 400 °C thermal treatment allowed to obtain some transparent conductive electrodes suitable for the fabrication of organic light emitting diodes.

2. Experimental section

2.1. Graphene oxide synthesis

Firstly, a standard oxidation process was performed by treating 5 g of graphite flakes (Sigma Aldrich) with sodium nitrate (NaNO₃), sulfuric acid (H₂SO₄) and potassium permanganate (KMnO₄) in a series of stirrings at controlled temperatures until a dark brown mixture was obtained. An extensive and complete description of the modified Hummers' method [38] exfoliation process is

Table 1
Sheet resistance and transmittance of several reduced GO films reported in the literature and their suitability for organic electronics applications.

	Reduction Methods	Sheet Resistance (Ω/□)	Trans. (% in 550 nm)	Refs	Organic Electronic suitability
Without Temperature	N ₂ H ₄	4x10 ⁵	65	36	✓
	N ₂ H ₄ + 200 °C/5 h	4.3x10 ⁴	65	30	
Low Temperature	N ₂ H ₄ + 200 °C/12 h	3.17 x 10 ³	87	37	
	N ₂ H ₄ + 400 °C/3 h	~10 ⁶	72	38	✓
	N ₂ H ₄ + 400 °C/4h	3.2x10 ³	80	This Work	
High Temperature	N ₂ H ₄ + 800 °C/3 h	5.8x10 ⁴	68	38	
	N ₂ H ₄ + 1000 °C	1.88x10 ⁵	98	21	
	N ₂ H ₄ + 1100 °C	5x10 ³	80	39	×
	N ₂ H ₄ + 1100 °C	8x10 ³	90	29	
	N ₂ H ₄ + 1100 °C	2x10 ³	80	26	
Acid and/or Doping	N ₂ H ₄ + Na+NH ₃	3.5x10 ²	80	35	
	HI	1.6x10 ³	85	32	×
	HI	8.2x10 ³	90	33	
Doping and High Temperature	HI + ^a Doping	1.1x10 ³	91	34	
	CH ₃ CH ₂ OH+1000 °C	1.5x10 ⁴	96	40	
	N ₂ H ₄ + 1100 °C+ ^b Doping	1.6x10 ³	82	41	×
	1100 °C + ^c Doping	5x10 ²	90	28	

^a Doping with HNO₃ e SOCl₂; ^c High temperature and doping with HNO₃ e SOBr₂.

presented in Supporting Information.

Then, a second oxidation, also called “hidden oxidation step”, was performed by the slow addition of 700 ml of a 5 wt.% H_2SO_4 aqueous solution into the mixture over about 1 h under stirring and heating. As already reported by Kang *et al.* [37], such a high temperature reaction in this stage breaks carbon bonds and opens epoxy groups, increasing the amount of carbonyl and hydroxyl groups. A high percentage of carbonyl groups favors the reduction process, as it will be discussed later. During the first 30 min, the temperature was kept around 80 °C, and the color changed from dark brown to yellow, which is caused by a partial reduction of residual permanganate ions (MnO_4^-). In the following 30 min, the temperature was adjusted to 98 °C and the solution became darker due to the presence of manganese dioxide (MnO_2) and the complete consumption of permanganate ions. The mixture was further stirred for other 2 h, keeping the temperature around 98 °C. To stop the oxidation process and remove ions of oxidants, a series of washing steps with hydrogen peroxide (H_2O_2), H_2SO_4 and hydrochloric acid (HCl) were performed, followed by stirring, sonication and centrifugation.

An important detail concerning these first washing steps is that we used a tip rather than a bath sonicator, even with the risk of introducing some more structural damages in GO nanosheets [39,40]. The vigorous ultrasonication in acidic medium allows the formation of small sheets of GO with an excellent degree of exfoliation, as confirmed hereafter by Raman and AFM analysis. Also, this treatment increases the quantity of edges in the system, which promotes the further formation of carbonyl groups in spite of epoxy ones. Subsequent washing steps were also performed with deionized water until the pH of the mixture become neutral. The remaining water was removed by letting the GO slurry in a dry desiccator with silica gel until it was completely dry. From the initial 5 g of graphite flakes, we finally obtained 4.0 g of GO powder.

After that, the GO powder was suspended in water and deposited on 12.5×25 mm glass substrates by spin coating. Prior to deposition, the substrates were treated with a piranha solution and (3-aminopropyl) triethoxysilane to become hydrophilic. The samples were then dried in a vacuum oven at 100 °C for 1 h. Standard GO reduction was performed in hydrazine atmosphere generated by a solution of 80 wt. % hydrazine hydrate at 100 °C for 24 h. After that, r-GO thin films were rinsed with methanol. Finally, the substrates were dried in a vacuum oven at 100 °C to eliminate any solvent residues. Chemically reduced GO films were submitted to thermal treatment in an argon atmosphere. The temperature was raised to 250, 300, 350 and 400 °C with a 5 °C/min ramp to avoid sample mass losses (see Fig. S1, in Supporting Information).

2.2. Graphene oxide characterization

X-ray photoelectron spectroscopy was performed using a SPECS UHV system (base pressure 1×10^{-9} mbar) equipped with a PHOIBOS 150 hemispherical electron-analyser using monochromatic Al-K α radiation. The spectra were recorded with pass energy of 40 and 15 eV for surveys and high-resolution measurements, respectively. The spectrometer was previously calibrated using the Au $4f_{7/2}$ (84.0 eV) which results for $E_{\text{pass}} = 15$ eV on a full-width-half-maximum (FWHM) of 0.7 eV, for a sputtered metallic gold foil. High-resolution spectra were fitted using Gaussian/Lorentzian curves and Shirley background.

Optical transmission spectra were measured with a UV-VIS spectrophotometer from SHIMADZU, model UV-1800, using a clean glass substrate as reference. The electrical properties were obtained at room temperature with an ECOPIA HMS-3000 Hall effect setup. Raman spectroscopy was performed with a Senterra spectrometer from Bruker, using an excitation wavelength of 633 nm and laser

power of 0.2 mW. X-ray diffraction patterns were obtained with a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer, using a Cu-K α radiation source ($\lambda = 1.5406$ Å) operating at 40 keV. The cathode current was set to 20 mA, and the patterns were acquired from 5° to 40° with a resolution of 0.02°.

Atomic Force Microscopy (AFM) images were obtained in tapping mode with a Bruker multimode 8 AFM and using a silicon nitride tip with spring constant of approximately 40 N/m.

The ^{13}C CPMAS NMR experiments were performed on a Bruker Avance III HD 300 spectrometer (7.04 T), operated at a Larmor frequency of 75.00 MHz. The analyses were performed on a MAS probe in ZrO_2 rotors (and Kel-F caps) of 4 mm. The spectra were obtained using MAS, at a frequency of 10000 Hz, and cross polarization. The chemical shifts were indirectly through standardized on a sample of glycine with respect to the carbonyl signal at 176.00 ppm relative to TMS which is the primary standard.

2.3. OLED device fabrication

Small molecule organic light-emitting diodes were fabricated on a glass substrate where the thermally treated graphene films (th-r-GO) acted as a transparent anode. The organic thin films and metallic cathode were deposited at room temperature by thermal evaporation in high vacuum with deposition rates in the range of 0.5–1.5 Å/s. The devices were fabricated with the following structure: th-r-GO(20 nm)/CuPc(20 nm)/ β -NPB(40 nm)/Alq₃(50 nm)/Al(120 nm). Copper(II) phthalocyanine (CuPc), *N,N'*-bis(naphthalen-2-yl)-*N,N'*-bis(phenyl)-benzidine (β -NPB) and Alq₃ were used as hole injection layer, hole transport layer and electroluminescent/electron transport layer, respectively. The devices had an active area of about 5 mm² and operated in forward bias voltage, with th-r-GO as the positive electrode and Al as the negative electrode.

The electrical and optical properties of the devices were simultaneously recorded with a LabView-based program using a Keithley 2240 current-voltage source, and a calibrated radiometer/photometer (Newport Power Meter, model 1936-c). The electroluminescence spectra were obtained with Ocean Optics USB2000+UV-VIS.

3. Results and discussion

3.1. Chemical structure of GO, r-GO and th-r-GO

In order to figure out the relation between the GO chemical structure and its physical properties, the samples were analysed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In Fig. 1, we summarized the atomic concentration of carbon, oxygen and nitrogen atoms after of each oxidation or reduction process. The atomic percentages were obtained from the relative peak intensities of the survey spectra displaying the C1s, O1s and N1s main peaks, and considering the photoionization cross-sections. For GO samples, the C/O ratio was found to be 2.1, with a C1s corresponding to about 68% of the O1s peak. After the chemical reduction, the C/O ratio goes to 8.2. From Fig. 1, we notice that the hydrazine reduction induces nitrogen chemical functions. Finally, after the thermal treatment the C/O ratio goes up to 12.6, and the nitrogen concentration decreases to 3.2. These values are larger than previously reported C/O ratios which have employed similar GO preparation conditions [26]. Indeed, to better understand this discordancy as compared to other published works, we need to go deeper in terms of the chemical structure as well as the stoichiometry of the samples obtained by performing the deconvolution of the 1s core electron peaks.

Fig. 2 a, b and c show the spectra of the as-produced GO, r-GO and th-r-GO, respectively. On Fig. 2a, we assigned the peak at

168

A.H. Lima et al. / Organic Electronics 49 (2017) 165–173

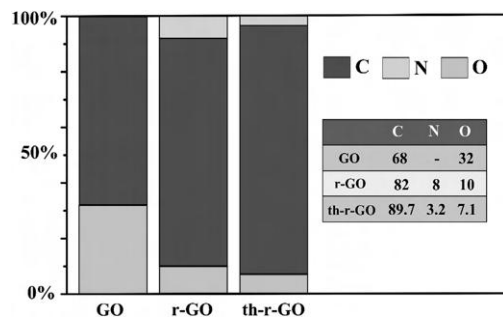


Fig. 1. Surface atomic concentrations of carbon, oxygen and nitrogen in GO, r-GO and th-r-GO treated at 400 °C. The red, green and yellow bars correspond to the relative atomic percentage of C, O and N atoms, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

284.70 eV to carbon atoms with sp^2 -hybridized orbitals. The other binding energies were assigned to hydroxyl (C–OH) at 285.44 eV, epoxy (C–O–C) at 286.75 eV, carbonyl (C=O) at 287.44, and carboxyl groups (HO–C=OH) at 289.10 eV. Based on Lerf–Klinowski's model [45] and on Gao *et al.* [44] works, we found that graphene oxide might be composed of these chemical functional groups. In Table 2, we summarized the composition in percentage of each GO chemical functions obtained from the XPS experiments. For the GO sample, we clearly observe that more than 80% of the carbon atoms are linked to oxygenized chemical functions, whereas 16% of carbon atoms remain in their original sp^2 hybridization. Also, as expected, the two strong peaks at 287.44 eV and 285.44 eV indicate that most of the oxygen atoms belong to carbonyl and hydroxyl groups and only minor amounts of other oxidized species (epoxy and carboxyl) are present in quantities below 20%. For the sake of consistency, we also confirmed with NMR analyses that the as produced GO has a high quantity of carbonyl groups, as showed and discussed in Fig. S2, in Supporting Information.

It is important to notice that other published works that employed similar synthesis conditions did not observe such a huge quantity of carbonyl groups after the oxidation process [29,30,46]. Thus, as exposed previously in the experimental section, the second oxidation step associated with the use of a tip sonicator tend to induce subtle changes in the stoichiometry when compared to the well-established modified Hummers' method.

Further analysis of the C1s peak components for r-GO and th-r-GO samples are also depicted in Fig. 2 and Table 2. The component assignments include now two new peak features corresponding to the binding energies of C–N functional groups (286.10 eV) and to the $\pi \rightarrow \pi^*$ shake-up satellite feature (290.23 eV) [47]. The C–N species are formed during chemical reduction of GO by hydrazine through its reaction with the carbonyl groups [19]. The GO reduction to graphene "like" nanosheets results on stronger $\pi \rightarrow \pi^*$ originated from delocalized electrons in the carbon hexagonal lattice. The presence of this peak after GO chemical and thermal reduction indicates that the carbon sp^2 configuration was partially restored.

In Fig. 2b, one can note that the hydrazine chemical treatment strongly modifies the stoichiometry of GO. The spectrum exhibits an intense sp^2 sharp peak at 284.5 eV. As presented in Table 2, carbon-oxygen functional groups are present in much smaller quantities when compared to the as-produced GO films. For instance, only 40% of the carbon atoms are linked to carbonyl or

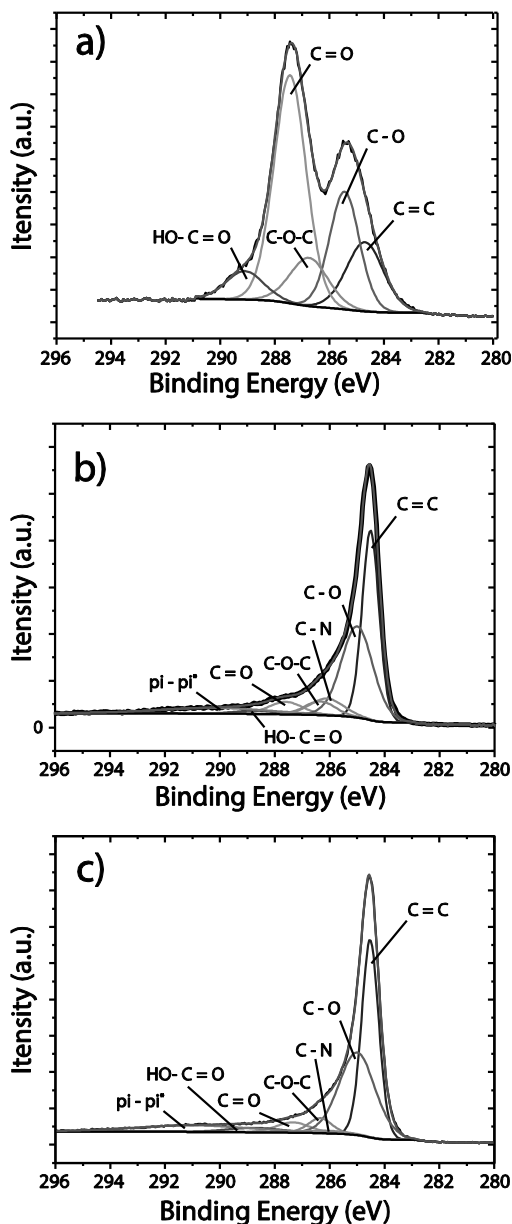


Fig. 2. High resolution XPS spectra of C1s region for (a) as-produced-GO, (b) r-GO and (c) th-r-GO. The photoemission features and the corresponding fitted peak components are indicated in the figure.

Table 2

XPS characterization of C1s peak components for as produced GO, r-GO and th-r-GO thermal treated at 400 °C. The functional groups indicated were obtained from curve fitting of C1s XPS spectra (relative atomic percentage [%]).

	GO	r - GO	th-r-GO
C sp ²	15.59	38.87	41.28
C=O	45.17	5.03	4.29
C–O	21.49	34.97	36.36
C–O–C	11.18	5.05	4.35
OH–C=O	6.56	1.56	2.88
C–N	–	6.86	1.46
π–π*	–	7.66	9.39

hydroxyl functions indicating a significant removal of the oxidized species.

The thermal treatment at 400 °C (th-r-GO samples) promotes additional chemical changes as depicted in Fig. 2c. Interestingly, the low temperature treatment preserves the relative amount of sp² carbon as well as the removal of the C–N species. Table 2 shows that the relative amount of sp² carbon and delocalized π–π* bonds slightly increase. Additionally, C–N species are almost vanishing since its relative concentration lowers to 1.5%. The increase of carboxylic groups relative concentration after thermal reduction has already been observed previously [48], and it could be related to the chemical reaction between carbonyl and hydroxyl groups.

These results indicate that the improvement of the electrical conductivity after thermal treatment observed hereafter is related to morphological and/or structural changes rather than directly to the th-r-GO chemical composition point of view. Also, ATR-FTIR spectroscopy analysis did not show any strong modifications of the th-r-GO chemical composition when compared to r-GO (see Fig. S3, in Supporting Information). Moreover, through our chemical exfoliation route, the carbonyl groups are more abundant when compared with other chemical functions, such as epoxy. This leads to an appropriate GO chemical reduction since their presence promotes graphene oxide reactivity. For instance, the XPS results (Fig. 2 and Table 2) suggest that the carbonyl groups strongly interact with hydrazine hydrate [49], which finally might lead the formation of nitrogenized species, such as hydrazones and pyrazoles.

3.2. Electrical and optical properties of GO, r-GO and th-r-GO

Fig. 3 shows the optical transmittance in the visible range of GO samples before and after the reduction steps. The transmittance of as-produced GO films ranges from 96 to 99% in the visible spectral wavelength (350 nm–700 nm). After the reduction processes, r-GO and th-r-GO samples exhibit a lower transmittance from 80 to 85%, attending the requirements for OLED applications.

The electrical properties of the samples were obtained using a Hall Effect device. In Fig. 4, we show typical sheet resistances obtained for GO, r-GO and th-r-GO. As-produced GO appears to be almost insulator and exhibits a sheet resistance of $3.0 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ due to the low quantity of sp² carbon, as evidenced by XPS analysis. Nevertheless, this value is three orders of magnitude smaller than values previously reported, which are about $10^{12} \Omega/\text{sq}$ [29,30]. Such a low value could be attributed to the high quantity of carbonyl groups in spite of epoxy chemical functions. When chemically reducing GO, the sheet resistance decreases by five orders of magnitude, reaching $3.0 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ which is attributed to the reconstruction of the sp² graphene hexagonal lattice and it is a much lower value than other found in the literature using similar conditions [26,50].

Since glass or polymeric substrates commonly used in the

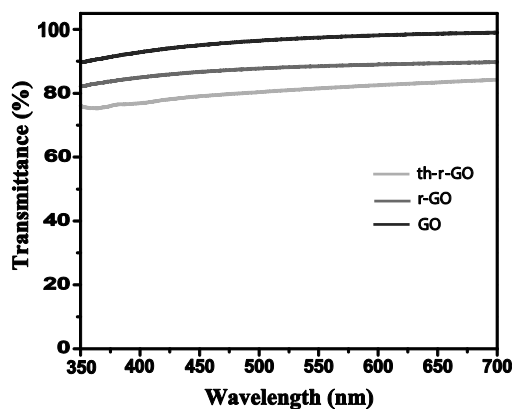


Fig. 3. Transmittance spectra in the visible range of GO, r-GO and th-r-GO thin films thermally treated at 400 °C.

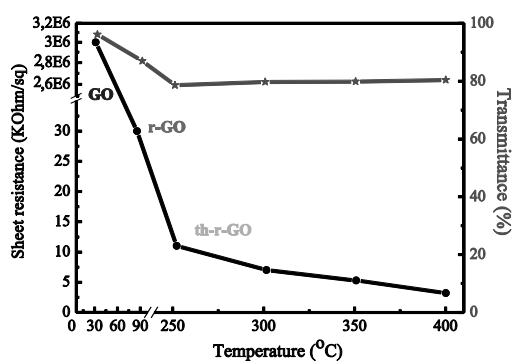


Fig. 4. Evolution of sheet resistance and transmittance of the as prepared GO, r-GO and th-r-GO thin films as a function of reduction treatments.

construction of organic electronic devices do not support temperatures above 450 °C, we performed thermal treatment up to 400 °C. This low temperature thermal treatment lowers by almost an order of magnitude the sheet resistance of th-r-GO thin films reaching $3.2 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$, with a transmittance of 80% in 550 nm. As shown in Table 1, when compared with other graphene oxides prepared without any doping process or high temperature thermal treatment, the sheet resistance obtained in this work is amongst the lower ones found in the literature [26,50], showing that our route is promising to obtain GO based electrodes that can be used to construct good quality devices.

Previous XPS and ATR-FTIR measurements shown in Fig. 2 clearly show that the chemical structure of r-GO and th-r-GO are very close to each other. Therefore, we will explain the mechanism involved in the improvement of the conductivity of the films by discussing AFM and X-ray analysis.

3.3. Exfoliation grade and hexagonal lattice disorder

Raman spectroscopy has been extensively used to analyse the

structural and electronic properties of carbon materials [51]. More specifically, it is very useful to obtain information about graphene lattice disorder [52], electronic doping and exfoliation grade of graphite [53].

Fig. 5 shows the Raman spectra of pristine graphite prior to exfoliation, GO, r-GO and th-r-GO. Each spectrum was obtained with a 633 nm laser excitation wavelength. In this work, we will focus our efforts in understanding the behaviour of the G, D and 2D bands in order to correlate the oxidation level to the structural properties of graphene.

The G band ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) originates from the electron phonon coupling of the doubly degenerate in-plane optical phonon (E_{2g}) at the center of the first Brillouin zone. The D band ($\sim 1330\text{ cm}^{-1}$) is due to the in-plane breathing mode of the sp^2 atoms and becomes a Raman active mode if the graphene hexagonal structure is defective (i.g structural defects) [54]. The intensity ratio between D and G bands (I_D/I_G) provides information about the crystallinity state of graphene [55]. Indeed, Cançado *et al.* [56] shows that the intensity the D-band as compared to the G-band should increase when decreasing the distance between defects. However, this ratio reaches an optimum that is the maximum defect concentration before graphene starts to amorphize. Then, increasing the quantity of defects should lead to lower I_D/I_G ratio. The full width at half maximum (FWHM) of G and D bands of the samples are 30 cm^{-1} and 40 cm^{-1} respectively, indicating that all GO samples are extremely defective, and the distance between defects should be about 2.5 nm. I_D/I_G ratio of the as produced-GO samples is in average about 1.15, while r-GO and th-r-GO exhibit $I_D/I_G \approx 1.7$. This indicates that the GO hexagonal lattice has been restored after the chemical reduction step. According to Fig. 1, during this reduction step, a large amount of oxygen is released and as a consequence the graphene lattice becomes more crystalline. On the other hand, the thermal treatment has few effects on the I_D/I_G ratio, which is in agreement to the XPS and ATR-FTIR results that show no stoichiometric evolution between r-GO and th-r-GO samples.

The 2D band appears at 2650 cm^{-1} and comes from a second order Raman process where the excited electron is scattered back

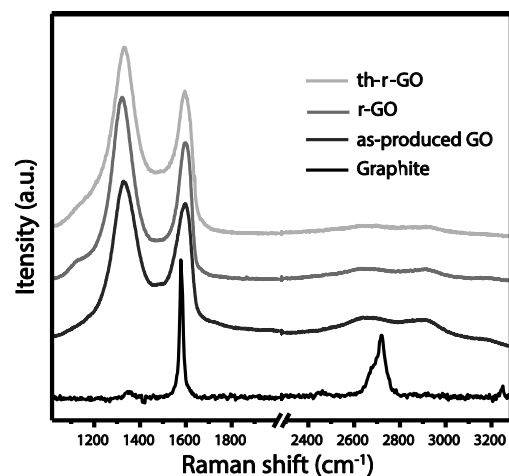


Fig. 5. Raman spectra at room temperature of graphite flakes, GO, r-GO and th-r-GO thermally treated at $400\text{ }^\circ\text{C}$. All spectra were normalized to the maximum of the G peak intensity.

and forward close to two inequivalent Dirac points of the first Brillouin zone [54]. Fig. 5 exhibits low 2D peak intensities for all GO samples, but it is still possible to estimate the number of layers and consequently the degree of exfoliation of the as-produced GO. The 2D position reported here has a single component and its position is consistent with GO sheets with less than three layers [30,57,58].

3.4. Impact of the low temperature thermal treatment over the GO inter sheet distance and the films conductivity

X-ray powder diffraction measurements were employed to investigate the crystalline structure of graphite flakes, as-produced GO, r-GO and th-r-GO. As shown in Fig. 6, pristine graphite exhibits a sharp diffraction peak at $2\theta = 26.5^\circ$. This corresponds to the diffraction of the (002) plane indicating a highly organized hexagonal compact structure with an interlayer distance of 3.36 Å, which is consistent with the interlayer distance expected for graphite [59]. On the other hand, as-produced GO powder exhibits two main features in its XRD diffraction pattern: a broad peak at $2\theta = 10.8^\circ$ and a smaller one at $2\theta = 20.9^\circ$. The first one corresponds to an interlayer distance of 8.18 Å.

This distance is more than two times the original z-spacing between graphene layers in graphite and is representative of completely uncoupled GO layers. The second peak is associated to the original graphite (002) peak that shifted towards lower diffraction angles. We believe that this second peak is representative of the graphene oxide sheets that are in close contact along the graphene basal plane. The presence of multiple chemical functions such as epoxy and hydroxyl on top of GO increases the minimum distance between two graphene planes to 4.3 Å. This result is in good agreement with previous Raman analysis, and confirms that as-produced GO was very well exfoliated. Both r-GO and th-r-GO diffractograms show broad (002) peaks at 24.3° and 25.3° ,

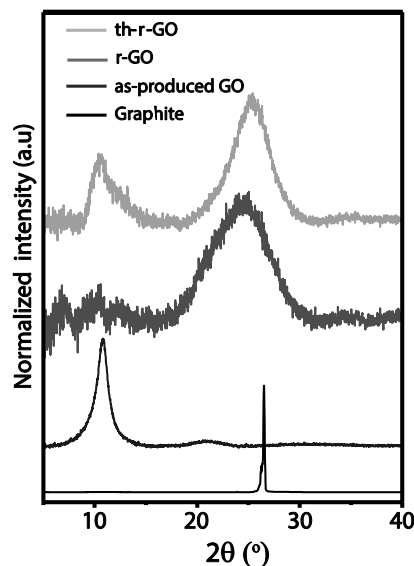


Fig. 6. Powder XRD patterns of graphite flakes, as-produced GO, r-GO and th-r-GO thermally treated at $400\text{ }^\circ\text{C}$. For the sake of clarity, the XRD patterns were normalized by the maximum intensity peak.

respectively. This indicates that the chemical reduction tends to decrease the interlayer distance between GO nanosheets, and the thermal treatment increases even more the sheet compaction. As a consequence, the reduction of GO intersheet distance after the thermal treatment might explain the lowering of the sheet resistance by one order of magnitude, which is different from the predominant graphitization mechanism of carbon materials proposed for high temperatures (~ 1100 °C) thermal treatment [29,60–63].

To confirm the previous conclusions, atomic force microscopy measurements were performed on the GO films. Fig. 7 (a), (b) and (c) show topography images of as-produced GO, r-GO and th-r-GO thin films obtained in tapping mode, where the scale bar represents 500 nm. All three samples are mostly flat, with GO sheets from 200 to 400 nm large, which contribute to avoid the formation of wrinkles in the films that are observed when ultra large GO sheets are used [64]. Also, AFM images show that each reduction step helps to clean residues remaining from the synthesis. We obtained the films roughness by calculating the arithmetic average of the height absolute values in the AFM images. The results are shown in Fig. 7 (d). GO roughness decreases by 16% after the chemical reduction step. This is consistent with both XPS and XRD experiments, where the removal of chemical functions and the reduction of graphene interlayer distance are evidenced. After the thermal treatment, the sample roughness decreases even more, reaching values as low as $R_a = 0.307$ nm, confirming further sheet compaction related to the increase in conductivity. Small values of R_a are also important for organic electronics because the organic devices (OLEDs, OPVs, etc.) performance and lifetime are highly dependent on the anode surface properties (morphology and chemical composition) [65]. Considering that all organic thin films are, in general, deposited layer by layer on top of anode surface, the anode morphology is directly transferred to the subsequent organic layers. Then, it is expected that the greater the roughness or the presence of spikes, the greater the failure (degradation and dark spot formation on the devices), explaining why anodes with low roughness values are a mandatory condition for organic electronic applications.

3.5. OLED device characterization

Fig. 8 presents the $I \times V$, $P \times V$ characteristics of this device. The inset shows our th-r-GO based OLED turned on. All the OLEDs tested show low turn on voltage (below 4.0 V), as well as low operating voltages (6.0–8.0 V). Room temperature electroluminescence spectrum (EL) (Fig. S4 in Supporting Information) was obtained with 8.0 V bias voltage and shows a green band around 525 nm typical of the Alq_3 emission. The electrical and optical performances are not as good as expected for a standard Alq_3 based OLED since its architecture was not fully optimized. Further optimization of the graphene film quality by changing thickness and

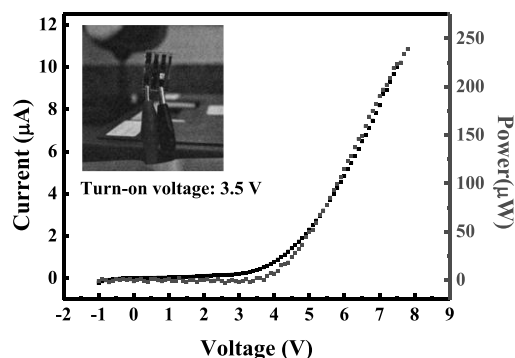


Fig. 8. $I \times V$ and $P \times V$ characteristics of r-th-GO/ Alq_3 based device. The inset shows a photograph of the device with active area of 5 mm² at 8.0 V bias voltage.

deposition methods might also improve the performance of the device.

One might question what would be the work functions of such r-GOs electrodes since a low energy barrier for electron or hole injection is preferable to increase the OLED performances [66,67]. Sygellou et al. [68] studied the influence of the combination of chemical and thermal treatments on the work function of r-GO thin films. They observed that the work function of r-GO fluctuates from 4.2 to 4.45 eV. Also, they reported that r-GO thin films chemically reduced and thermally treated at 400 °C (similar conditions to the one employed in this work) showed a WF of 4.2 eV. Their r-GO electrodes presented oxygen and nitrogen contents of about 7.1 and 6.25%, respectively, values similar to that presented in our th-r-GO thin film. On the other hand, Hwang et al. [69] prepared GO thin films and made a simultaneous reduction/doping process with nitrogen using NH_3 vapor in a CVD system. They showed that, for GO samples pretreated with hydrazine and sequentially reduced/doped, the work functions do not suffer strong variations and remain about 4.25 eV. Also, the hydrazine untreated samples presented higher work function values, ranging from 4.2 to 4.4 eV. In the case of hydrazine pretreated samples, the oxygen concentration varies from 4.4 to 6.7%, while the nitrogen one varies from 2.4 to 2.8%. The oxygen contents are smaller than the values obtained for our th-r-GO, most probably due to the thermal reduction employed (750 °C), which evidently promotes a better reduction level than the 400 °C thermal treatment used in here. Moreover, it is worth to mention that the WF of pristine mono and multilayer graphene electrodes do not differ that much when compared with the WF measured for r-GO electrodes: from 4.3 to 4.6 eV [70–73]. Based on

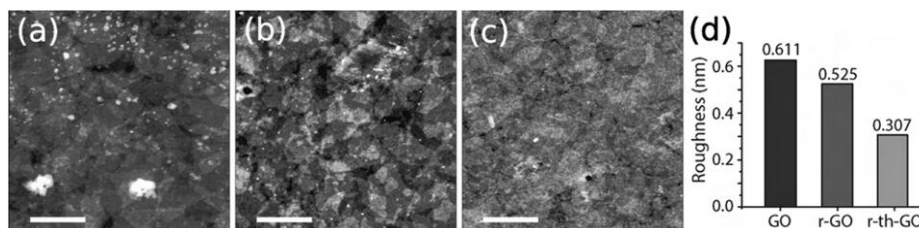


Fig. 7. AFM images of (a) GO sheets deposited from aqueous dispersion of exfoliated GO; (b) r-GO (c) th-r-GO thin films deposited onto Si/SiO_2 substrates. The scale bar corresponds to 500 nm. In (d), we present the roughness evolution of the GO thin films.

these arguments, we believe that the work function of the as produced r-GO and th-r-GO electrodes, studied in this work, should remain in the range of 4.2–4.4 eV. These values are consistent with the performance of the OLED we have fabricated using th-r-GO as anode, since a much lower work function should not allow the electronic device to work properly because of the high-energy barrier in the hole injection process.

4. Conclusions

Transparent and conductive reduced graphene oxide thin films were obtained from graphene oxide using a two steps oxidation process. Some modifications were made in the synthesis allowing the formation of a high quantity of carbonyl groups instead of epoxy ones, leading to the formation of small GO sheets. A high degree of reduction was achieved when using hydrazine hydrate during the chemical reduction, that significantly modified the chemical stoichiometry of the samples. After the thermal treatment, no significant chemical changes were observed, but it was clearly evidenced that this additional treatment leads to a compaction of GO sheets, as confirmed by XRD and AFM measurements, thus reducing the contact resistance and consequently improving the conductivity. Thin films with sheet resistance about $3.2 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$, transmittance of 80% in 550 nm and roughness less than 0.5 nm were obtained, which is a very good result for a low temperature thermal treatment process. With further improvement concerning the deposition methods or by tuning the device architecture, the route presented in here shall provide high quality transparent electrodes for organic electronics applications.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgments

This study was supported by Brazilian Agencies CNPq, CAPES, FAPEMIG, FINEP and INCT/INEO. F. Stavale thanks the Surface and Nanostructures Multiuser Lab at CBPF.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2017.05.054>.

References

- [1] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem, K. Leo, Degradation mechanisms and reactions in organic light-emitting devices, *Chem. Rev.* 115 (16) (2015) 8449–8503.
- [2] M. Layani, A. Kamysny, S. Magdassi, Transparent conductors composed of nanomaterials, *Nanoscale* 6 (11) (2014) 5581–5591.
- [3] A.K. Geim, K.S. Novoselov, A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* (2007) 183–191, <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (5887) (2008) 385–388.
- [5] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.* 8 (3) (2008) 902–907.
- [6] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat. Mater.* 6 (9) (2007) 652–655.
- [7] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* (New York, N.Y.) 320 (5881) (2008) 1308.
- [8] G. Eda, M. Chhowalla, Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics, *Adv. Mater.* 22 (22) (2010) 2392–2415.
- [9] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N.D. Robinson, Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices, *ACS Nano* 4 (2) (2010) 637–642.
- [10] T.-H. Han, et al., Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode, *Nat. Photonics* 6 (2012) 105–110.
- [11] P. Blake, P.D. Brimicombe, R.R. Nair, T.J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L.A. Ponomarenko, S.V. Morozov, H.F. Gleason, E.W. Hill, A.K. Geim, K.S. Novoselov, Graphene-based liquid crystal device, *Nano Lett.* 8 (6) (2008) 1704–1708.
- [12] Shuping Pang, Hoi Nok Tsao, Xinliang Feng, Klaus Müllen, Patterned graphene electrodes from solution-processed graphite oxide Films for organic field-effect transistors, *Adv. Mater.* 21 (34) (2009) 3488–3491.
- [13] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Lett.* 8 (1) (2008) 323–327.
- [14] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102 (30) (2005) 10451–10453.
- [15] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nat. Nanotechnol.* 3 (9) (2008) 563–568.
- [16] P.W. Sutter, J.L. Flege, E.A. Sutter, Epitaxial graphene on ruthenium, *Nat. Mater.* 7 (5) (2008) 406–411.
- [17] Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwang S. Kim, Jong-Hyun Ahn, Philip Kim, Jae-Young Choi, Byung Hee Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457 (7230) (2009) 706–710.
- [18] Q. Zheng, Z. Li, J. Yang, J.K. Kim, Graphene oxide-based transparent conductive films, *Prog. Mater. Sci.* 64 (2014) 200–247.
- [19] Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen, Rodney S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (7) (2007) 1558–1565.
- [20] X. Zhou, Z. Liu, A scalable, solution-phase processing route to graphene oxide and graphene ultralarge sheets, *Chem. Commun. (Camb.)* 46 (2010) 2611–2613.
- [21] C.Y. Su, et al., Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5674–5680.
- [22] H.L. Poh, F. Sanek, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, M. Pumera, Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties, *Nanoscale* 4 (11) (2012) 3515–3522.
- [23] B. Brodie, On the atomic weight of graphite, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* (1859) 249–259.
- [24] S. William, J. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [25] Cecilia Mattevi, Goki Eda, Stefano Agnoli, Steve Miller, K. Andre Mkhoyan, Ozgur Celik, Daniel Mastrogiovanni, Gaetano Granozzi, Eric Garfunkel, Manish Chhowalla, Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin Films, *Adv. Funct. Mater.* 19 (16) (2009) 2577–2583.
- [26] Shu Jun Wang, Yan Geng, Qingbin Zheng, Jang-Kyo Kim, Fabrication of highly conducting and transparent graphene films, *Carbon* 48 (6) (2010) 1815–1823.
- [27] Dongxing Yang, Aruna Velamakanni, Gülay Bozoklu, Sungjin Park, Meryll Stoller, Richard D. Piner, Sasha Stankovich, Inhwa Jung, Daniel A. Field, Carl A. Ventrice, Rodney S. Ruoff, Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon* 47 (1) (2009) 145–152.
- [28] Qingbin Zheng, Wai Hing Ip, Xiuyi Lin, Nariman Yousefi, Kan Kan Yeung, Zhigang Li, Jang-Kyo Kim, Transparent conductive Films consisting of ultra-large graphene sheets produced by langmuir–blodgett assembly, *ACS Nano* 5 (7) (2011) 6039–6051.
- [29] H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors, *ACS Nano* 2 (3) (2008) 463–470.
- [30] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material, *Nat. Nanotechnol.* 3 (5) (2008) 270–274.
- [31] Viet Hung Pham, Tran Viet Cuong, Seung Hyun Hur, Eun Woo Shin, Jae Seong Kim, Jin Suk Chung, Eui Jung Kim, Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating, *Carbon* 48 (7) (2010) 1945–1951.
- [32] Songfeng Pei, Jinping Zhao, Jinhong Du, Wencai Ren, Hui-Ming Cheng, Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids, *Carbon* 48 (15) (2010) 4466–4474.
- [33] Qingbin Zheng, Lifang Shi, Peng-Cheng Ma, Qingzhong Xue, Jing Li, Zhihong Tang, Junhe Yang, Structure control of ultra-large graphene oxide sheets by the Langmuir–Blodgett method, *RSC Adv.* 3 (14) (2013) 4680.
- [34] X. Lin, J. Jia, N. Yousefi, X. Shen, J.-K. Kim, Excellent optoelectrical properties of graphene oxide thin films deposited on a flexible substrate by Langmuir–Blodgett assembly, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 6869–6877.
- [35] H. Feng, R. Cheng, X. Zhao, X. Duan, J. Li, A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1539.
- [36] G. Eda, et al., Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 1–4.

- [37] Y. Zhu, W. Cai, R.D. Piner, A. Velamakanni, R.S. Ruoff, Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 10–12.
- [38] HongFei Shi, Can Wang, ZhiPei Sun, YueLiang Zhou, Kuijuan Jin, GuoZhen Yang, Transparent conductive reduced graphene oxide thin films produced by spray coating, *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 58 (1) (2015) 1–5.
- [39] Junbo Wu, Héctor A. Becerril, Zhenan Bao, Zunfeng Liu, Yongsheng Chen, Peter Peumans, Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 92 (26) (2008) 263302.
- [40] C.Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, A. Liu, X. Tang, C.H. Tsai, Y. Huang, L.J. Li, Highly efficient restoration of graphitic structure in graphene oxide using alcohol vapors, *ACS Nano* 4 (9) (2010) 5285–5292.
- [41] Q. Bin Zheng, et al., Improved electrical and optical characteristics of transparent graphene thin films produced by acid and doping treatments, *Carbon* N. Y. 49 (2011) 2905–2916.
- [42] Elisa Barbosa-Coutinho, Vera M.M. Salim, Cristiano Piacsek Borges, Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetherimide, *Carbon* 41 (9) (2003) 1707–1714.
- [43] C.P. Yang, Y.Y. Su, Y.C. Chen, Colorless poly(ether-imide)s deriving from 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride(BPADA) and aromatic bis(ether amine)s bearing pendent trifluoromethyl groups, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 721–732.
- [44] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nat. Chem.* 1 (5) (2009) 403–408.
- [45] Anton Lerf, Heyong He, Michael Forster, Jacek Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B* 102 (23) (1998) 4477–4482.
- [46] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High Resolution in Situ X-Ray Based Spectroscopies, 2011, pp. 17009–17019, <http://dx.doi.org/10.1021/jp203741y>.
- [47] Henriette Estrade-Szwarckopf, XPS photoemission in carbonaceous materials: a “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak, *Carbon* 42 (8–9) (2004) 1713–1721.
- [48] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 195 (2014) 145–154.
- [49] A. Mathkar, et al., Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 986–991.
- [50] J. Wu, et al., Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 23–26.
- [51] R. Beams, L.G. Canc Ado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene, *J. Phys. Condens. Matter J. Phys. Condens. Matter* 27 (2015) 83002–83026.
- [52] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (11) (2007) 1276–1290.
- [53] A. Das, et al., Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 210–215.
- [54] Andrea C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (1–2) (2007) 47–57.
- [55] F. Tuinstra, L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130.
- [56] L.G. Cançado, et al., Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011) 3190–3196.
- [57] A.C. Ferrari, et al., Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 1–4.
- [58] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene, *Nano Lett.* 7 (2) (2007) 238–242.
- [59] Tamás Szabó, Ottó Berkesi, Péter Forgó, Katalin Josepovits, Yiannis Sanakis, Dimitris Petridis, Imre Dékány, Evolution of surface Functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chem. Mater.* 18 (11) (2006) 2740–2749, <http://dx.doi.org/10.1021/cm060258+>.
- [60] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4 (8) (2010) 4806–4814.
- [61] T. Conductive, F. Consisting, U. Graphene, S. Produced, B. Assembly, Consisting of Ultralarge Graphene Sheets Produced by Langmuir À Blodgett Assembly, 2011, pp. 6039–6051.
- [62] Owen C. Compton, SonBinh T. Nguyen, Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials, *Small* 6 (6) (2010) 711–723.
- [63] Dachao Luo, Guoxin Zhang, Junfeng Liu, Xiaoming Sun, Evaluation criteria for reduced graphene oxide, *J. Phys. Chem. C* 115 (23) (2011) 11327–11335.
- [64] Q. Zheng, W.H. Ip, X. Lin, N. Yousefi, K.K. Yeung, Z. Li, J.K. Kim, Transparent conductive films consisting of ultralarge graphene sheets produced by Langmuir-Blodgett assembly, *ACS Nano* 5 (7) (2011) 6039–6051.
- [65] K.-B. Kim, et al., Relationship between surface roughness of Indium Tin oxide and leakage current of organic light-emitting Diode/n, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) L438–L440.
- [66] L.L. Hung, C.C. Chen, Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices, *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* 39 (2002) 143–222.
- [67] Franky So, Denis Kondakov, Degradation mechanisms in small-molecule and polymer organic light-emitting diodes, *Adv. Mater.* 22 (34) (2010) 3762–3777.
- [68] L. Sygellou, G. Paterakis, C. Galotis, D. Tasis, Work Function tuning of reduced graphene oxide thin Films, *J. Phys. Chem. C* (2015), <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09234>.
- [69] Jin Ok Hwang, Ji Sun Park, Dong Sung Choi, Ju Young Kim, Sun Hwa Lee, Kyung Eun Lee, Yong-Hyun Kim, Myoung Hoon Song, Seunghyup Yoo, Sang Ouk Kim, Workfunction-tunable, N-Doped reduced graphene transparent electrodes for high-performance polymer light-emitting diodes, *ACS Nano* 6 (1) (2012) 159–167.
- [70] Y.J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L.E. Brus, K.S. Kim, P. Kim, Tuning the graphene work function by electric field effect, *Nano Lett.* 9 (10) (2009) 3430–3434.
- [71] Minhyeok Choe, Chu-Young Cho, Jae-Phil Shim, Woojin Park, Sung Kwan Lim, Woong-Ki Hong, Byoung Hun Lee, Dong-Seon Lee, Seong-Ju Park, Takhee Lee, Au nanoparticle-decorated graphene electrodes for GaN-based optoelectronic devices, *Appl. Phys. Lett.* 101 (3) (2012) 031115.
- [72] Minhyeok Choe, Byoung Hoon Lee, Gunho Jo, June Park, Woojin Park, Sangchul Lee, Woong-Ki Hong, Maeng-Je Seong, Yung Ho Kahng, Kwanghee Lee, Efficient bulk-heterojunction photovoltaic cells with transparent multi-layer graphene electrodes, *Org. Electron.* 11 (11) (2010) 1864–1869.
- [73] Ki Chang Kwon, Buem Joon Kim, Jong-Lam Lee, S.Y. Kim, Effect of Anions in Au Complexes on Doping and Degradation of Graphene, vol. 1, 2013, pp. 2463–2469.

7 Estudos teóricos de sistemas nanoestruturados

7.1 Osciladores baseados em nano-grafeno

Como discutido no início do capítulo 6, o grafeno e seus derivados apresentam uma série de propriedades relevantes à aplicação industrial. É difundido na literatura, por exemplo, que o grafeno possui, além da espessura atômica, uma estrutura maleável e resistente, de alta estabilidade térmica e alta condutibilidade. Colocando em números: Em termos de mecânica, o grafeno é o material mais resistente já testado em laboratório, tendo um limite de resistência à tração de 130GPa e um módulo de Young de 1TPa [64]. Eletronicamente, a resistividade de uma folha suspensa de grafeno é da ordem de $1,00 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$, o que é menor que qualquer outro material já medido.

Dadas essas características, um dos usos mais chamativos para derivados do grafeno é a aplicação em dispositivos eletrônicos, substituindo os dispositivos tradicionais em circuitos que aproveitem essas propriedades. Um circuito completamente feito a partir de materiais leves, finos e maleáveis poderia, por exemplo, ser usado como um adesivo, visando aplicações tais como IOT (*Internet of Things*) ou *wearable devices*¹.

Já foram desenvolvidas várias tecnologias para a eletrônica com grafeno, entre as tais podemos citar aqui como exemplos a construção de heterojunções de materiais 2D para a construção de diodos [66], modificados para a produção de transistores finos via efeito de campo [67, 68], sensores [69] e capacitores[70]; ainda existem algumas aplicações de dispositivos em silício pouco explorados para substituição por grafeno. Entre esses, estudamos aqui os dispositivos osciladores, que são uma peça muito importante na eletrônica digital, sendo fonte de padrões de oscilação de voltagem usada para definição de *clock*.

Em projeto desenvolvido com o aluno de iniciação científica João Paulo C. Silva, propomos um modelo de dispositivo oscilador composto de três folhas empilhadas de nano-grafeno. Foram consideradas duas situações, uma onde todas as folhas estavam livres para se mover (modelando uma solução ou gás) e uma com as folhas externas congeladas

¹ Esses dois tópicos são muito novos em tecnologia da informação e têm chamado muita atenção. *Internet of Things* remete a futura realidade de ter objetos conectados à internet em massa, com mais conexões que as atuais geradas por pessoas. Nesse contexto, *wearable devices* são dispositivos funcionais que possam ser “vestidos” por pessoas ou objetos. A conexão entre os dois temas é muito forte e gera um grande apelo por circuitos mais leves, flexíveis e esteticamente atrativos, além dos problemas de se comportar todos esses endereços e acessos em nossa atual rede de computadores. Como esse campo é muito grande e foge do escopo deste texto entrar em muitos detalhes, deixo algumas referências relevantes caso o leitor queira saber mais sobre o assunto [65]

e a camada interna livre para se mover (pensando na aplicação como dispositivo, onde as camadas externas estariam depositadas em eletrodos ou contatos). Para estudar o comportamento mecânico dos dispositivos, fizemos uso de cálculos de dinâmica molecular com o potencial clássico AMBER [32]. Cálculos quânticos foram realizados para entender como as propriedades eletrônicas do dispositivo variam durante as oscilações, usando *Austin Model 1* (AM1) [37] e *Density-functional based tight-binding* (DFTB) [71].

Os resultados obtidos nesse projeto mostraram que esses osciladores podem atingir frequências da ordem de 10^{11} Hz, em configurações estáveis quando testadas em dinâmicas a 75K (próximo a temperatura de ebulição do nitrogênio) e a 300K (próximo a temperatura ambiente). Os cálculos quânticos mostraram que há alteração dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) do sistema durante as oscilações, o que dá luz à possibilidade de ler as oscilações tanto por meios eletrônicos quanto óticos.

Neste trabalho, o autor desta tese tem como principal contribuição a idealização do projeto, coorientação do aluno de iniciação científica, realização dos cálculos não-clássicos e sólida contribuição na escrita do artigo.



High-Frequency Oscillator Based on Nano Graphene

João Paulo Almeida de Mendonça¹  · João Paulo Costa Silva¹ · Fernando Sato¹Received: 19 November 2018 / Published online: 16 May 2019
© Sociedade Brasileira de Física 2019

Abstract

In this work, we propose an oscillator model based on carbon nanostructure. This model was built using three graphene sheets, in which the central sheet is free to move. From classical molecular dynamics, we studied the dynamic behavior of the stacked graphene sheets of five different sizes at temperatures of 75 K and 300 K. With quantum calculations, we observed the fluctuations on frontier energy states. Our results indicate that the sheet oscillate in frequencies of 200 to 400 GHz and could be measurable.

Keywords Graphene · Oscillators · Molecular dynamics

1 Introduction

In recent years, we can see the importance and attention that graphene has gained in the scientific community [1] since it has been first isolated and measured by Novoselov and coworkers in 2004 [21]. Graphene is a two-dimensional hexagonal crystalline and highly stable structure in which the carbon atoms were set up. It is known that graphene has an easily malleable structure, showing high thermal stability [7] and excellent electric conduction [16].

In addition, due to the many characteristics of graphene, we can use this material as a transistor [20] and as a conductor. We can point to graphene as an alternative material to silicon. Some simple tasks already archived by silicon devices, such as the generation of stable oscillator circuits, are still a challenge for organic materials. The search for organic oscillators is still intense although some attempts have already been reported in the literature [18].

Here, we propose models consisting of three stacked sheets of molecular graphene, in order to study the dynamic behavior and electronic response. With classical molecular dynamics, we investigate the dynamics behavior of three sheets in two states: (i) all sheets were free to move, and with (ii) the external sheets frozen and the inner layer free to move. Quantum calculations were performed in order to

address the electronic profile during graphene oscillation. The results showed that these oscillators reach a frequency of 10^{11} Hz, with the possibility of measuring the frontier electronic states during the oscillator evolution.

2 Methodology

Our system was composed of three layers: one internal and two external layers. The two external ones, colored blue in Fig. 1, in all five oscillators are composed of the molecule $C_{96}H_{24}$, as shown in Fig. 2-e. The distance of the two external layers was set with 6.70 Å of spacing. For the central sheets, we start in the first oscillator with the coronene ($C_{24}H_{12}$) and develop an order of growth in the number of carbon atoms [C] and hydrogen [H] contained in the structures aiming to reproduce the symmetry (D_{6h}) and vicinity (sp^2 carbon atoms attached to other three equal ones) present in the infinite graphene sheet. In Fig. 2 were shown the central sheets used to compose the oscillator.

At first, all molecules were submitted to relax the geometry. We had use the conjugated gradient technique (Hestenes–Stiefel method) with the Assisted Model Building with Energy Refinement (AMBER) force field [2, 5, 8, 15].

In order to better understand the development of our simulations, we divide the oscillators into two groups of structures. In the first group, we kept all sheets free to move and in the second group only the inner sheets were free to move and the two external were kept frozen. These two configurations have been chosen to represent different physical systems: The first group mimics the fluctuation of this oscillator in the gas phase and the second one represents

✉ João Paulo Almeida de Mendonça
jpamendonca@fisica.ufjf.br

¹ Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brazil

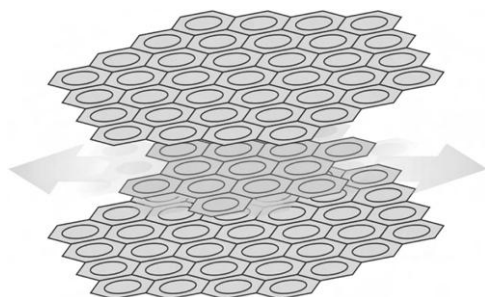


Fig. 1 Model of the structures proposed as oscillators. In blue we have as exterior sheets of $C_{96}H_{24}$ and in red (in the center) the free oscillating sheet, with variate sizes

this oscillator in a generic substrate, when the external sheets will be in contact with a substrate or proof point.

The molecular dynamics was divided into two stages of total simulation time and with two aim temperatures. The first stage is heating, in which the systems start at a temperature from 0 K and were heated for 50 ps to the temperature of 75 K or 300 K. The second stage is the production, with total time of 100 ps at 75 K (nitrogen boiling temperature) or at 300 K (room temperature). The time evolution of the equations of motion was done through Verlet Algorithm using the time step of 1 ps. The thermal bath was performed by the Berendsen thermostat, and the

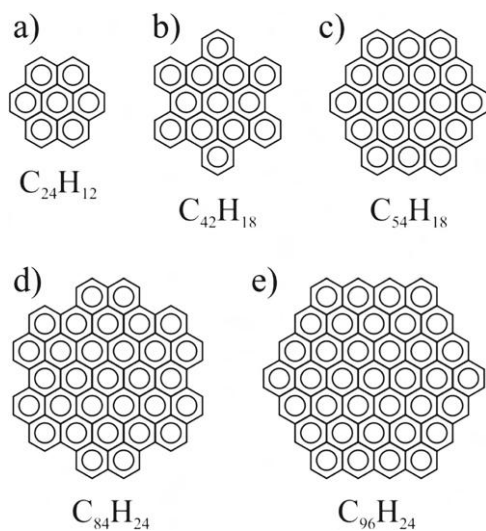


Fig. 2 Molecules choose to be central oscillating sheets in each of the five models studied here

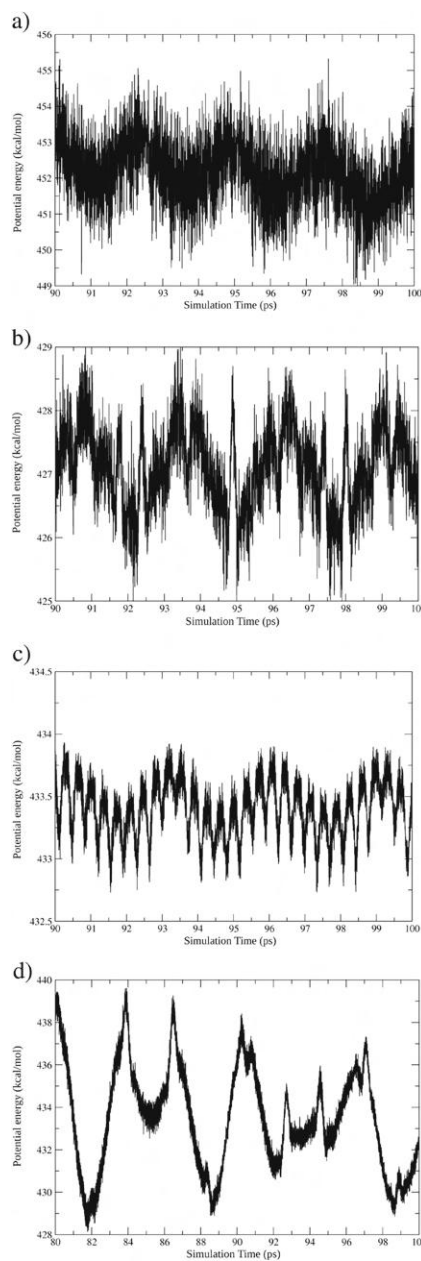


Fig. 3 Graphics of the potential energy by the time of dynamics, of the fixed models (outer layer fixed). **a** $C_{42}H_{18}$ at 300 K, **b** $C_{54}H_{18}$ at 300 K, **c** $C_{24}H_{12}$ at 300 K, and **d** $C_{54}H_{18}$ in 75 K

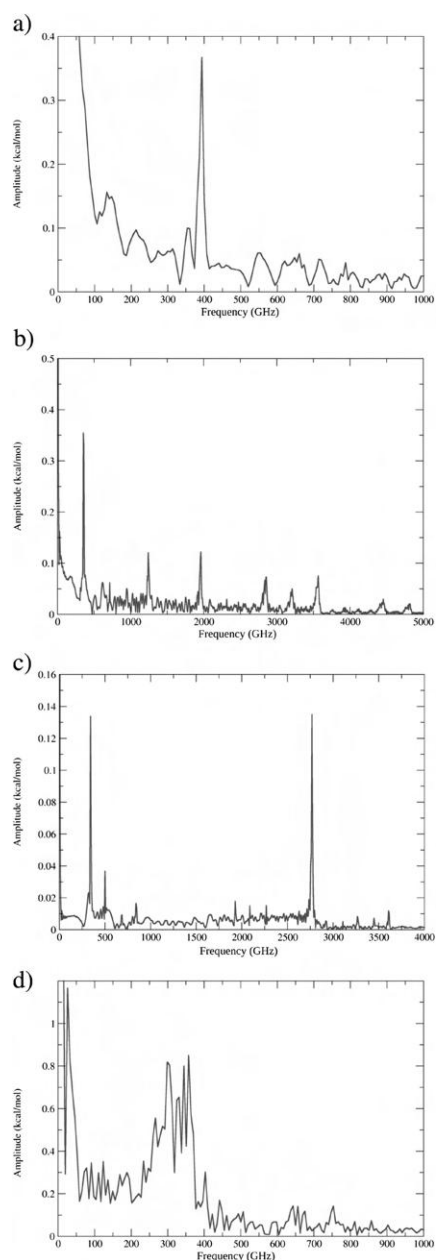


Fig. 4 Graphics of the amplitude by the frequency, of the fixed models (outer layer fixed). **a** $C_{22}H_{18}$ at 300 K, **b** $C_{54}H_{18}$ at 300 K, **c** $C_{24}H_{12}$ at 300 K, and **d** $C_{54}H_{18}$ at 75 K

collisions and interatomic friction parameters were set up in 20 ps^{-1} and 40 ps^{-1} , respectively. We have used Gabedit, a free Graphical User Interface for computational chemistry packages [2]. We also used Visual Molecular Dynamics [15] (VMD) to visualize and analyze the structures after the simulations.

In order to address the electronic information, the frontier orbitals were calculated using the well-known quantum methods AM1 [10] (via GAMESS quantum chemistry software package [14, 22]) and DFTB+ [11] (via DFTB+ software package [3]). All electronic information were calculated over the molecular dynamics trajectories. The electronic information were the frontier orbitals' highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), and its difference HOMO–LUMO is called here as energy gap.

3 Results

The graphs in the Figs. 3 and 4 show the potential energy profile and the related Fourier transform. These results are the most relevant among all the cases studied, and all of them are with the frozen outer layers.

With the potential energy profile, we were able to observe the decrease in frequency as the mass of the central sheets grows, which can be observed graphically in Fig. 5. In addition, most of the oscillators presented the expected oscillatory behavior in Fig. 3a.

The fixed model with $C_{54}H_{18}$ at 300 K encountered stumbling during its oscillation, which causes a strange profile as shown in Fig. 3b.

The structures with coronene also did not follow the main pattern in either of the two MD temperatures (at 75 K and 300 K). During the MDs, due to the weak intermolecular forces, we observed an unusual behavior where

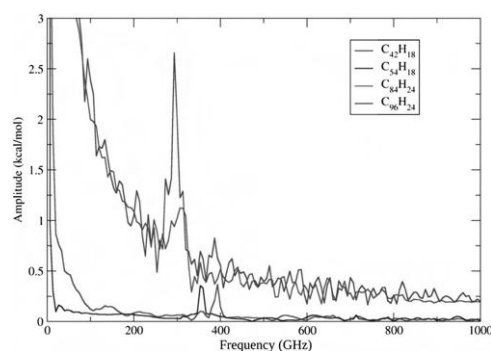


Fig. 5 Graph the amplitude by the frequency of all oscillators

Table 1 Frequency values with the greater amplitude peaks and their respective temperatures after the molecular dynamics

	Fix model		Free model	
	75 K	300 K	75 K	300 K
C ₂₄ H ₁₂	307 GHz	342 GHz, 2770 GHz	–	–
C ₄₂ H ₁₈	367 GHz	393 GHz	294 GHz, 388 GHz	–
C ₅₄ H ₁₈	357 GHz	354 GHz	234 GHz	–
C ₈₄ H ₂₄	288±74 GHz	313 GHz	445 GHz	420 GHz
C ₉₆ H ₂₄	274 GHz	296 GHz	426 GHz	377 GHz

the central sheet oscillated horizontally and also rotated over its own axis. This characteristic can be seen in the Fourier transformation plot as double peaks of frequency, at 342 GHz and at 2770 GHz in Fig. 4c.

In Table 1, we show the frequency values of the peaks found in the Fourier transform graph of the potential energy in function of time. The “Fix Model” was related to the system with the frozen external layer and the “Free Model” related to a system with all sheets free to move.

In most of the cases observed here, many higher frequency peaks can be seen, as shown in Fig. 4. These peaks can be associated to higher energies and small-amplitude vibrations in the molecules. For large area and few layers graphene systems, shearing-mode phonon frequencies have been already experimentally measured, a shearing-mode phonon frequency, that can range from 1.32 to 0.85 THz [6]. For small molecular systems like the ones we studied, the phonon analysis is not applied directly as is due for periodic material, but it is possible that this phonon mode is associated with the high-frequency vibrations cited before. For our free model, the coronene (C₂₄H₁₂) oscillator at 300 K and 75 K presented a disassembling of sheets. The intermolecular forces of this oscillator were not strong enough to keep the sheets together during the MD and consequently we observed the separation of them. In this way, we could not obtain results from the trajectory of these dynamics. Also, we could not obtain results from the structures C₄₂H₁₈ and C₅₄H₁₈ because their Fourier transform profiles at 300 K did not show peaks of frequency of interest. This can be interpreted as a completely incoherent pattern of motion without a main oscillation mode.

4 Analysis of the Best Case

As the C₉₆H₂₄ oscillator has shown a good oscillatory behavior in any tested temperature, both in free or fixed configurations, we choose these cases to run additional quantum calculations. We use two quantum methods, semiempirical (AM1) and DFTB level, to show the total

energy by position profile of the central sheet graph, in Fig. 6.

The energy profile in Fig. 6 show that AM1 predicts a potential barrier in the center of the oscillator, and not the AMBER energy profiles. Here, the main feature that explains this difference in behavior is that AM1 utilizes a Morse-like treatment of long-range attractive interactions (with exponential description), while AMBER and DFTB are formulated with a Lennard-Jones-like long-range attractive interactions (with r^{-6} description). This also is coherent with the high correlation between AMBER and DFTB results.

Even with good agreement in behavior, AMBER and DFTB diverge in the deep of the potential well, i.e., the difference of total energy between the equilibrium point of the oscillator and the largest studied displacement. For AMBER, this value is 1.6 eV, and for the DFTB calculations, this difference is 12.5 eV. In any case, these values are significantly larger than the typical energy at

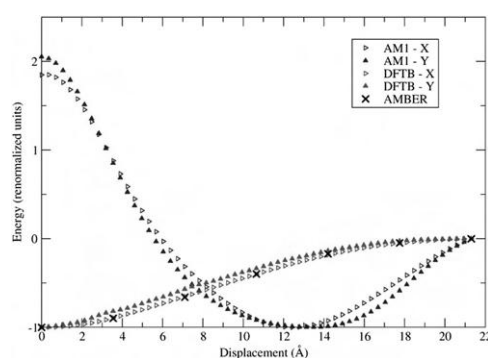
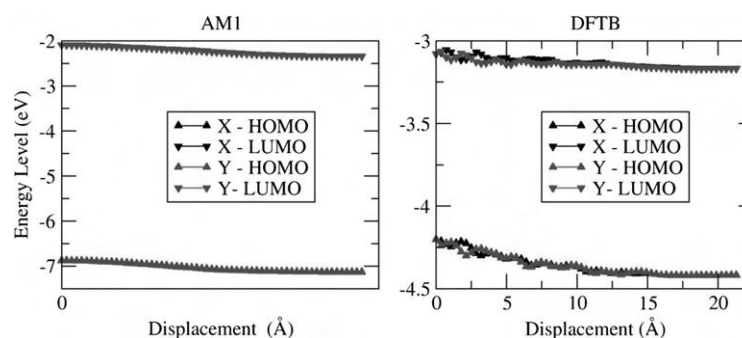


Fig. 6 Graph of the total energy calculated from the single points of geometries that are optimized and then the central molecule displaced. The units are re-normalized so the lesser value calculated for a given method and direction is equal to -1.0 and the energy value for a displacement of 21.3 \AA is equal to 0

Fig. 7 HOMO and LUMO levels for both methodologies


room temperature, which shows that for both methodologies the harmonic potential is deep enough to get the stable oscillating signature.

For points near the center of the molecule, at a maximum displacement of 3.55 \AA in the x direction, the DFTB calculations pointed that the system is well represented by an oscillator with elastic constant of $0.21 \pm 0.05 \text{ eV \AA}^{-2}$ (approx. 3.36 N/m). Considering the mass of the $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ as 666.74 u , we can obtain that a predicted frequency of $275 \pm 33 \text{ GHz}$. This ends proving that both, AMBER and DFTB, predict this systems as oscillators with frequencies in order of 10^{-2} GHz .

For AM1 and DFTB, we also obtained the HOMO and LUMO levels of energy of these systems that can be seen in Fig. 7. The energy gap value is presented in Fig. 8. In all the cases, we see a difference in the energy gap value when the oscillator is in the minimum energy and when it is displaced. For AM1, the gap is a little more opened (approx. 0.05 eV) if the central molecule is in the minimum of the oscillator potential, but this little is great enough for a difference on typical experimental measurements.

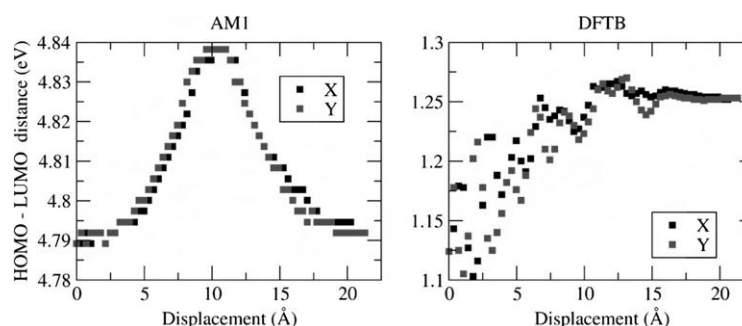
In DFTB results, the energy gap value enlarges significantly (approx. 0.17 eV) when the $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ is in the center of the oscillator, which is an even better value. This points out that

these oscillators have the potential to generate signals with high frequency that can be potentially measured with optical or electrical experiments.

5 Conclusion

Through molecular dynamics with classical potential, we were able to obtain values of oscillation frequency that were not yet reported for this kind of structures. We could see that in particular cases with small central molecules, the system can present some operational defects, such as disassembling, double peaks of frequency, and trips of the central sheet in the course of the simulation. In other hand, for large central molecules, we find stable and well-behaved oscillations with values near 300 GHz .

We can see that these oscillators have great potential for micro- and nanoelectronics, being able to operate in frequencies that are two orders of magnitude larger than the typical gigahertz silicon oscillators that we use in modern computers today [9]. More than that, our quantum calculations show energy gap fluctuations that can be used to measure and to directly apply these new devices to generate electrical and optical signals.

Fig. 8 HOMO-LUMO distance for both methodologies


Since these systems have already illustrated technological potential and that the components of it can be handled for experimental techniques that are already available nowadays (such as syntheses of nano graphene and graphene quantum dots [4], C-AFM [13, 17, 23], local enhanced Raman [19], combined optical spectroscopy, and AFM facilities [12] as well as optical tweezers), we hope that this work can contribute to future research in the direction of producing and applying these devices.

Acknowledgments The authors would like to acknowledge support from Brazilian agencies CAPES, FAPEMIG, Finep, and CNPq, as well as UFJF for the infrastructure used.

References

- M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem. Rev.* **110**(1), 132–145 (2009)
- A.R. Allouche, Gabedit—a graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comput. Chem.* **32**(1), 174–182 (2011)
- B. Aradi, B. Hourahine, T. Frauenheim, Dftb+, a sparse matrix-based implementation of the dftb method. *J. Phys. Chem. A* **111**(26), 5678–5684 (2007)
- M. Bacon, S.J. Bradley, T. Nann, Graphene quantum dots. *Part. Part. Syst. Charact.* **31**(4), 415–428 (2014)
- E.J. Barreiro, C.R. Rodrigues, M.G. Albuquerque, C.M.R.d. Sant’anna, R.B.d. Alencastro, Molecular modeling: a tool for rational drug design in medicinal chemistry. *Química Nova* **20**(3), 300–310 (1997)
- D. Boschetto, L. Malard, C.H. Lui, K.F. Mak, Z. Li, H. Yan, T.F. Heinz, Real-time observation of interlayer vibrations in bilayer and few-layer graphene. *Nano Lett.* **13**(10), 4620–4623 (2013)
- M.G. Carvalho, A. Ávila, A. VanPetten, Estudo da influência da adição de nanofolhas de grafeno nas propriedades térmicas de nanocompósitos poliméricos. *Revista Iberoamericana de Polímeros* **12**, 1 (2011)
- W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, I.R. Gould, K.M. Merz, D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **117**(19), 5179–5197 (1995)
- P.J. Denning, T.G. Lewis, Exponential laws of computing growth. *Commun. ACM* **60**(1), 54–65 (2016)
- M.J. Dewar, E.G. Zebisch, E.F. Healy, J.J. Stewart, Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.* **107**(13), 3902–3909 (1985)
- M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B* **58**(11), 7260 (1998)
- J.C. Fernandes, V. Mareau, L. Gonon, Afm-raman colocalization setup: advanced characterization technique for polymers. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **23**(2), 113–119 (2018)
- Y. Gao, T. Cao, F. Cellini, C. Berger, W.A. de Heer, E. Tosatti, E. Riedo, A. Bongiorno, Ultrahard carbon film from epitaxial two-layer graphene. *Nat. Nanotechnol.* **13**, 133–138 (2018)
- M.S. Gordon, M.W. Schmidt, Advances in Electronic Structure Theory: Gamess a Decade Later. in *Theory and Applications of Computational Chemistry* (Elsevier, 2005), pp. 1167–1189
- W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD – visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **14**, 33–38 (1996)
- L.O. Ladeira, Nanotecnologia, viagem ao país dos nanos. *Revista Diversa* 2006, 10 p. (<https://www.ufmg.br/diversa/10/nanotecnologia.html>) (2006)
- G.H. Lee, Y.J. Yu, C. Lee, C. Dean, K.L. Shepard, P. Kim, J. Hone, Electron tunneling through atomically flat and ultrathin hexagonal boron nitride. *Appl. Phys. Lett.* **99**(24), 243114 (2011)
- S. Legoas, V. Coluci, S. Braga, P. Coura, S. Dantas, D. Galvao, Gigahertz nanomechanical oscillators based on carbon nanotubes. *Nanotechnology* **15**(4), S184 (2004)
- J.F. Li, Y.J. Zhang, S.Y. Ding, R. Panneerselvam, Z.Q. Tian, Core-shell nanoparticle-enhanced raman spectroscopy. *Chem Rev* **117**(7), 5002–5069 (2017)
- L. Liao, Y.C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K.L. Wang, Y. Huang, X. Duan, High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. *Nature* **467**(7313), 305–308 (2010)
- K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**(5696), 666–669 (2004)
- M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, et al., General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* **14**(11), 1347–1363 (1993)
- L. Sommer, C. Kessler, Conductive atomic force microscopy analysis of double layer inkjet printed electronic structures (C-AFM). *Sci. Eng. Investig.* **6**(71), 41–46 (2017)

Publisher’s Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

8 Novas metodologias aplicadas a problemas tradicionais em física

8.1 Modelagem atomística do crescimento CVD

A técnica popularmente conhecida como CVD (do inglês *Chemical Vapour Deposition*) rapidamente conquistou seu destaque como uma das mais importantes em ciência dos materiais, sendo usada para a síntese de diferentes tipos de materiais. Talvez o uso mais comum dessa técnica seja o crescimento de materiais 2D, tais como o grafeno e sulfato de molibdênio. De maneira breve, essa técnica consiste na conversão de precursores voláteis em vapor, que são misturados a uma atmosfera inerte e a agentes redutores ou oxidantes conforme o caso. A mistura é então transportada até uma câmara na qual os reagentes podem se reorganizar na presença de um catalisador ou de um substrato inerte, tipicamente a temperaturas elevadas (da ordem de 1000K).

Dito isso, o sistema no qual a síntese acontece é de fato um sistema complexo e fora do equilíbrio, com várias fases e componentes em constante evolução. Considerar um sistema deste tipo e estudá-lo com uma técnica tradicional como dinâmica molecular significaria tratar computacionalmente milhares de átomos de diferentes espécies com nível de teoria forte o suficiente para compreender e capturar as reações químicas em curso. Essa abordagem é potencialmente frustrante, dado o elevado custo computacional somado a outros fatores tais como parametrizações para todas as espécies envolvidas. Justamente por conta disso, a maioria dos trabalhos em CVD se concentra na aplicação e nos valores dos parâmetros de síntese para obter um dado produto.

Como já dissemos antes, em casos de elevada complexidade, por vezes bons resultados podem ser obtidos com o uso de algoritmos bioinspirados, e é exatamente isso que esse trabalho propôs para o estudo do CVD. Utilizando um algoritmo bio-inspirado baseado em processos evolutivos, desenvolvemos uma metodologia para estudar o processo de crescimento molecular durante o CVD a nível atomístico.

Optamos neste estudo por usar uma população de moléculas que cresce a cada geração, o que não é o mais comum no que se trata de algoritmos genéticos, mas se encaixa bem no cenário do crescimento de um material 2D via CVD. A informação genética de uma dada molécula foi tomada como sendo diretamente o conjunto das coordenadas dos átomos que ela possui notados usando o método de leis de seleção criado por mim durante a graduação [72], o que simplificou significativamente o processo de codificação genética. A transmissão genética é feita garantindo que moléculas filhas herdem todos os átomos das moléculas pais com a adição de um átomo novo, ou seja, usamos reprodução assexuada

sem *crossover*.

O critério de seleção, ou função de *fitness*, usada aqui foi diretamente derivada do valor da energia de coesão da molécula. Usou-se o peso de Boltzmann (*i.e.*, $e^{-\frac{E_{filho}-E_{pai}}{k_b T}}$) ponderado entre todos os filhos para calcular quais deles teriam maior probabilidade de sobreviver e deixar descendentes para a próxima geração. Ainda consideramos como parâmetro do sistema o número de indivíduos selecionados para serem pais na próxima geração, que está diretamente relacionada aos estados que estão ou não acessíveis ao sistema durante o crescimento (o que pode ser relacionado à entropia).

A seguir, apresentaremos um *draft* (completamente elaborado pelo autor desta tese e ainda não revisado pelos coautores) de um artigo que está em produção e foi elaborado para facilitar a colaboração com o grupo NANO-UFJF, mostramos os resultados teóricos obtidos para o caso específico do estudo do crescimento CVD de grafeno, com a molécula de metano como precursor. Nela, avaliamos os efeitos de cada parâmetro na síntese e mostramos que o processo aqui descrito pode ser usado para entender melhor como as folhas assumem o formato que assumem durante o crescimento CVD. Além dos resultados mostrados aqui, o método descrito já foi usado para entender o crescimento CVD com precursores mais complexos. Embora os resultados teóricos estejam em completo acordo com o que é visto via microscopia (ver figura 5), o material obtido ainda se encontra em análise pelos cientistas experimentais.

Além dessa abordagem, uma outra vem sendo desenvolvida usando sistemas dinâmicos discretos no tempo e no espaço sendo capaz de modelar sistemas da ordem de centímetros, pois parte de considerações mesoscópicas. Ela será discutida junto às perspectivas.

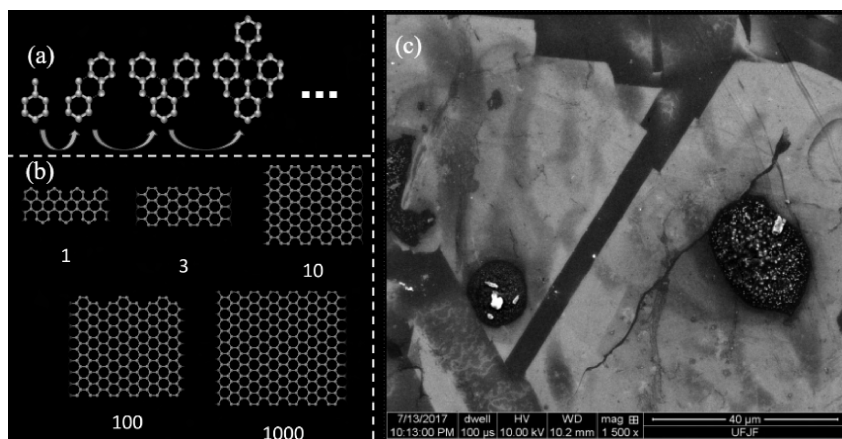


Figura 5: Em (a), uma representação de como se dá o crescimento de grafeno via CVD com tolueno como precursor, segundo o modelo aqui apresentado. O código foi adaptado para inserir moléculas maiores ao sistema a cada mutação, mas a dinâmica de evolução é a mesma que a do caso com metano. Em (b), vemos os resultados dos crescimentos, que resultam na formação de fitas cuja espessura varia de acordo com o número de sobreviventes por geração (número abaixo das fitas). Em (c), uma microscopia que confirma experimentalmente a predição de nosso modelo quanto ao surgimento de fitas no caso do crescimento CVD com tolueno como precursor.

CVD graphene shape prediction using bioinspired algorithm

João Paulo A. de Mendonça^{a,1,*}, Danilo F. de Oliveira^a, Tales L. Fonseca^b, Indhira O. Maciel^a, Benjamin Fragneaud^a,
Fernando Sato^a

^aDepartamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Brazil

^bDepartamento de Ciência da Computação, Universidade Federal de Juiz de Fora, Brazil

Abstract

[...]

Keywords: Genetic Algorithm, Chemical Vapour Deposition, Crystal Growth

1. Introduction

In the last decades, chemical vapor deposition (CVD) [1] has become one of the core techniques in materials science, since it is employed to produce a large spectrum of materials, such as carbides, oxides or phosphides [referencia necessaria]. We highlight also its application to grow of fill layers 2D material such as graphene [2] and transition metal dichalcogenides [3]. Shorty, this technique consists of converting volatile precursors in the vapor phase and transported then to a place where they can rearrange on a heated substrate (that can or not act as a catalyst).

When we are working with a complex system like CVD, the computational modeling include difficult choices: a full atomistic quantum calculation approach can sound very promising and accurate, but we also have to take in mind that quantum calculations with many atoms are generally very time-consuming. When we talk about thousands of atoms, it can easily make the calculations impractical.

Genetic algorithms (GA) can be smart strategies in finding solutions to sophisticated problems on finite time. GA are not a new idea in science [4, 5, 6], but its present in major problems of phase space scan or in search of solutions to problems with large number of variables [7, 8, 9]. Just to enumerate some previous applications in materials science: This methodology has been successfully used to optimize carbon atoms clusters [10] and even more general kinds of nanoparticles

[11]. DFT and GA have been used to study oxidized graphene band structure [12].

Keeping in mind the potentials and previous results of GA studying carbon nanostructures, we present a new strategy to predict shape in graphene via CVD, using a code based in a genetic evolutionary algorithm. We develop a procedure based on the aggregation of smaller carbon sources (methane) to grow the graphene sheet, using a methodology to select the adequate fixation site based on the natural selection of structures with better energy.

In section 2, we discuss the full process in with the algorithm operates and how it has been implemented. In section 3 we will present a series of results we find using this code together with quantum chemistry packages. Also, we performed some experimental growths with some of the conditions we studied in section 3, and we present them in section 4 to show the efficiency of this code when compared to experimental data.

2. Methodology

In this section, we will focus on the logistic behind the genetic algorithm. The full idea of a GA can be described by four topics: (i) Populations been studied, (ii) what we are using as chromosomes (i.e., genetic information), (iii) how we evaluate how much one member of the population is good and (iv) how the population and the chromosomes are manipulated between generations.

2.1. Population

Our objective here was to model a process in wish a big molecule (graphene) grows by aggregation of

*Corresponding author

Email address: jpalastus@gmail.com (João Paulo A. de Mendonça)

smaller ones. Basing our choice of carbon source molecules in experimental viability and literature tradition, we choose to work with methane (CH_4), which is the smallest molecule that can be used in this process. For the first generation, we can work with any molecular precursor that can be considered a nucleation seed. Previous experimental works have shown that coronene ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) can be used as a molecular seed for CVD graphene [13], and since it is a simple molecule with a small number of atoms, we chose to use it as seed. Note that we can also use a single atom as seed, but this not represent well what happens in the experiment: the growth usually happens from a propositional or accidental nucleation seed.

With these considerations, our population evolves from one generation to the other by the affixing of one carbon (originated from the deprotonated CH_4 , and following rules we will discuss in section 2.4), parting from an initial arrange of carbons analogous to the one in coronene. This, in essence, makes the code we use here a modification of the traditional GA since we evaluate different spaces of configuration in each generation. In the n th generation, for example, we will be looking to a population of molecules constituted of $24 + (n - 1)$ carbon atoms.

Another important thing is that the space of configurations we can use as the population is not infinite, but a crescent function of the generation number. Since at the beginning of the simulation the number of possible suns is very limited, we will work with a maximum number of elements surviving each generation, not with a minimum.

2.2. Chromosomes

Since the population we are studying is constituted by molecules that grow over the generations, its natural that the chromosomes also variate over the generations. From a general point of view, the sons herded from their ancestors the atoms that are previously fixed in the past generations and let for their descendants the same information together with the additional atom that it has.

In this way, the chromosomes are $2 \times (24 + (n - 1))$ values, where n is the actual number of generations and these values grouped in ordered pairs that are the 2D coordinate of the atoms. Some of these chromosomes will be not significant since they are fixed. A good example of this is shown by the initial 2×24 values we cited before since all our molecules start for the same seed. Also, some extra information is transmitted without been explicitly wrote, e.g. the number of generations until one set of chromosomes be created.

2.3. The Fitness Function

As we are simulating the overall behavior of a physically motivated system, we used a fitness function ($f(\mathbf{x})$) for a given set of chromosomes (\mathbf{x}_{son}) that represent this. We work with the energy of formation (ΔE) as the parameter of fitness. To calculate this value, we used:

$$f(\mathbf{x}_{son}) = \Delta E_{son} = E_{son} - E_{parent} \quad (1)$$

Once all the chromosomes sets are produced and the fitness of each one is evaluated, they are then ranked by fitness and selected, using a random selector that takes the Boltzmann factor under consideration. The methodology to evaluate these energy values as individuals and how these random selections works are discussed in section 2.4.

To calculate the value of the potential energy of or population structures, we used the Extended Hueckel Theory (EHF) [14]. This choice of methodology has been done focusing on minimizing computation time and at the same time get reliable numerical results.

For large calculations (we considered more than 500 generations a large calculation), we worked with a numerical interpolation for E that is less time expensive than using EHT. As we will discuss in section 3, the overall time of simulation scales cubicle with the number of generations. The use of the simplest model for larger systems is more a necessity, even with a good computational facility.

During a long evolutionary process, without selection, we analyzed the ETH results for sixty thousands structures, and were able to extract some important features that has high correlation with the energy of the molecule. This features are: current generation of the individual (gen), the number of atom in the molecule (n_{atom}), number of pairs of i -th neighbours based on the adjacency matrix (v_i , with $i = 1, 2, 3, 4$), number of atoms with i first neighbours (n_i , with $i = 0, 1, 2, 3$), number of pairs of i -th neighbours based on the interatomic distance (x_i , with $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$) and the number of bounds between atoms with i and j coordination numbers (lig_{ij} , been considered lig_{11} , lig_{12} , lig_{13} , lig_{22} , lig_{23} and lig_{33}).

With these features and the energy of each individual, we were able to create a dataset containing all the information obtained by the evolutionary algorithm, where we treat as “ x ” the features set and as “ y ” the energy set of all individuals. We then separate this database randomly in training and testing with 70% and 30% of the data, respectively.

The training part of the dataset was used to fit an ordinary least squares (OLS) model and, with this model,

we could get estimated coefficients for the linear regression problem and the independent term in the linear model.

To analyze the prediction quality, we apply the test part of the dataset in the model to calculate the mean absolute error (MAE), shown below:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (|y^t - y^t_{pred}|).$$

Where y^t is the t -th real value and y^t_{pred} is the t -th predict the value of the model, and n is the size of the test part of the dataset. A small value of 0.41 was obtained in the MAE metric.

In the Evolutionary algorithm, one individual is ‘better’ than others if the energy is smaller. So, to the OLS model replace well the Extended Hckel method, we have to ensure that in the evolutionary process the difference between two individuals has the same behavior. In other words, if individual A has smaller energy in the Extended Hckel method than individual B, this behavior should be noticed in the OLS model. We have seen that for our values, 96.58% of the time the OLS model has the same behavior of the Extended Hckel method. This can generate a deviation from the evolution seen with the exact energy calculation, but it is a price to pay to get a faster test result for larger systems.

2.4. Implementation of the Evolution Process

To a practical and affordable numerical approach, we not worked with the real XYZ coordinates for the atoms of the molecules in our populations. With these coordinates, the verification of the neighborhood includes a distance between points calculation, what can slow the code. Handle all these floating points throw the generations can consume a large amount of memory and, additionally, the generation of son molecules from the parent ones is also harder if we work with XYZ coordinates.

To solve this problem, we represented our molecules in the code by a boolean matrix $M(n, n)$, where n is a maximum size set for the molecules in our calculations. Each component of this matrix represents a place in space where an atom can be. In this representation, if $M(i, j) = \text{“true”}$ we say that there is an atom in the position (i, j) .

The actual XYZ coordinates of these atoms can be reconstructed using the method of selection laws [15]. We are working in a Manhattan Geometry when we treat the molecule sites as (i, j) . To convert the values from this Manhattan Geometry to the XYZ coordinates, we can do the following transformation:

$$(x, y, z) = \begin{cases} (\frac{\sqrt{3}}{2}ia_0, \frac{3}{2}ja_0, 0); & \text{if } (i + j) \bmod 2 = 0 \\ (\frac{\sqrt{3}}{2}ia_0, (\frac{3}{2}j + \frac{1}{2})a_0, 0); & \text{if } (i + j) \bmod 2 = 1 \end{cases} \quad (2)$$

Where a_0 is the C-C bond length in graphene. We initialize the system with a survivor list, where they are represented by their M matrix. This list, at the begin of the evolution process, contains only one survivor the is, as told before, a C_{24} molecule in the same configuration seen in coronene. Also, we create a vector to store the energy values attributed to this survivor list.

To process the next generation, we treat the survivor from the last one as “parent structures”, and from then we generate all possible configurations, calling then “offspring structures”. Once the offspring are generated, we also need to calculate their fitness, as described in section 2.3. For each offspring structure, the probability weighs (p_i) is calculated using the Boltzmann weigh, as follows:

$$p_i = e^{-\frac{E_i - (E_{parent} + \Delta Q)}{k_B T}}$$

Were E_{parent} is the calculated energy for the parent structure that generated the i -th offspring, k_B is the Boltzmann constant and T is the absolute temperature. The new term ΔQ can be interpreted as an energy contribution attributed to the standard energy gain while passing from a generation to the other, which contains already the to the catalysis or the absorption of the floating free carbon from the gas to the surface. As in our system the evolution from a generation to another is done by the addition of a single atom, ΔQ can be associated directly to the chemical potential in our model ($\Delta Q = \mu$).

Once all p_i are calculated, we can then pass to the selection of survivors for the next generation. The sorting of the offspring molecules is done with a homogeneous pseudo-random numbers generator (see [16, 17]) with probabilities $P(i)$ obtained from the relation:

$$P(i) = \frac{p_i}{\sum_{j=1}^N p_j}$$

Note that we can isolate $e^{\Delta Q}$ from the numerator and the denominator of the fraction above, what leads to the conclusion that, apart from forcing the honeycomb geometry, the subtract doesn’t affect directly the growth process in our model and any ΔQ value will give the same result. Anyway, choose a good ΔQ helps to stabilize the values of p_i inside our numerical range for the kind of variables used in the simulation.

For using methane as precursor molecule, we choose to work with $k_B = 8.6173324 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$, working with temperature in Kelvin and with energies in electron-volt. Focusing in a more physical values, we choose $\Delta Q = -65.60\text{eV} - 6.08\text{eV}$. The term value from ΔQ is the isolated carbon energy and the second represents the absorption of the carbon from the gas to a copper (100) surface [18]. This values, in a typical growth with our model, generate a $p_i \approx e^{\pm \frac{\Delta Q}{k_B T}}$.

From this, we derived our numerical range for T , focusing in evade values out of range for our floating points. We are working with FORTRAN95 double precision (i.e., kind = 8) real variables, so, our theoretical limit is from approx. 1.80d308 to 2.23d-308. As our p_i values will be combined and processed once generated, we limited more this range for 1.00d200 to 1.00d-200, as a safety measure. This only impossibilities the code to work with very low temperature ($T < 50.4\text{K}$) calculation, in comparison with experimental ones (were typically $T \approx 10^3\text{K}$).

Once the survivors are randomly chose using this probabilities, the process can reiterate processing the next generation in the same way. In general, the code works with a simple input that informs the maximum size of M , the temperature of the simulation, the methodology used for calculating energy (exact or interpolated), the maximum number of survivors per generation and the total number of generations. For each generation, our code outputs the list of the offspring energies, Boltzmann weighs and probabilities. Also, it generates files with the structures chosen as survivors and their respective energies. This files are post-processed to generate the growth trajectories. A code flowchart is show in the Appendix.

3. Results

In a trial running, our code have show itself to scale very fast with with the number of generations (higher than $O(n^3)$) over the number of generations. This behavior, by the way, depends on the methodology adopted, as shown in fig. 1. Also, we observer that larger values of temperature can enlarge the running time, because this temperatures usually generates structures with a large number of pendent bonds, what enlarge the number of offspring structures.

To understand better how the temperature impacts the growth process and affect the final shape of the molecule, we made some initial calculations of evolution under hypothetical temperatures of 10^3K , 10^6K and 10^{50}K considering only one survivor per generation.

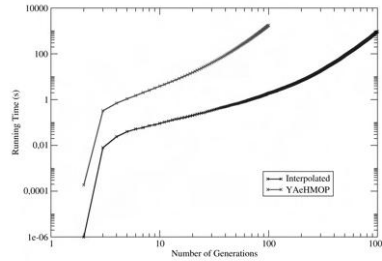


Figure 1: Comparison of time spend in a growth process at 1000K, preserving only one survivor per generation, using the exact calculation of energy (i.e., from YAcHMOP) and the interpolated value instead.

The final structures from the growth process can be seen in fig. 2.

This output highlight that higher temperatures usually generate less ordered final structures in comparison to the lowest ones. This also points out that there is a delicate equilibrium between the number of survivors and the temperature that builds up the representation of the entropy, been this value related to the number of offspring structures that are accessible in each step of the simulation. The fig. 3 show the entropy variation over or calculations as calculated from the Boltzmann equation (i.e., $S = k_B \log \Omega$, where Ω is the total number of states that are accessible to the system in a given generation).

In terms of general behavior, the growth that we see is overpopulated with complete our partial hexagonal geometries when working at standard and low temperatures, that evolve to large hexagonal sheets with arm-chair border. In higher temperatures, the geometry is more flexible and some zigzag border starts to appear and more rounded shapes emerge from the mixture of the two, as can be seen in more detail in fig. 4.

4. Comparison with Experimental Data

Experimentally, growths of graphene via CVD using methane precursors usually range from 1050 – 1350 K (approx. 800 – 1000 °C). Our model also presents a parameter initially not directly related to the experiment, which is the maximum number of survivors per generation. Anyway, this number is clearly a thermodynamic variable that influences the entropy of the system since

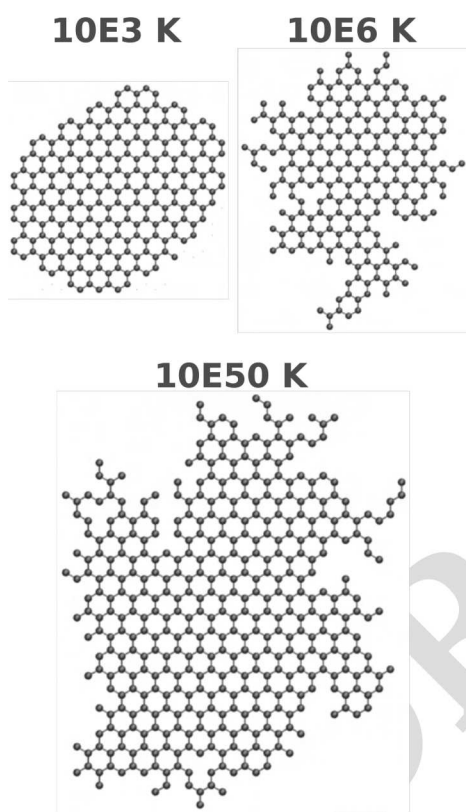


Figure 2: Geometries that arived from a growth process at 10^3 K, 10^6 K and , extremely, 10^{50} K, preserving only one survivor per generation and using the exact calculation of energy. For the smaller temperatures, we are plotting the geometry after 200 generations, and for the largest one, after 400 generation.

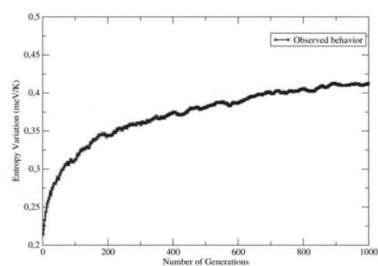


Figure 3: Observed entropy variation (considering $S = 0$ in the first generation) in a growth process at 1000K, preserving only one survivor per generation, using the interpolated calculation of the energy.

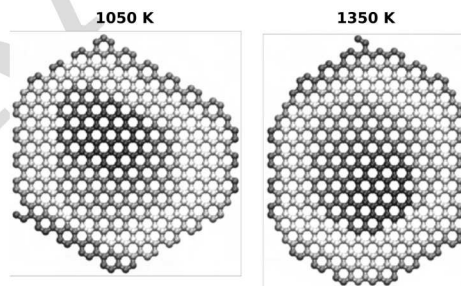


Figure 4: Resulting geometries from two 400 generation growth process at the indicated temperatures, preserving only one survivor per generation, using YAcHMOP energy values. In the picture, the colours indicate in with generation the atoms attach to the molecule, been the blue ones from the initial generations and the red ones to the final generations.

larger survivors number introduce a larger number of offspring structures, what we interpret as more entropy.

As this number is associated with the different positions that we consider as a possible father for the new generation, we associate it with an experimental variable that indicates how much carbon is introduced to the system at the same time. So, a larger number of survivors can be associated with carbon source density in the gas used in the CVD syntheses and to the flux in which this gas is pumped to the system.

Based on these affirmations, we proposed four growths that illustrate how these parameters interfere with the actual shape of the grown crystal. The final geometries obtained after 150 steps of simulation can be seen in fig. A.6.

What we observe is that a low number of survivors usually generate a more homogeneous border, that can be associated with more precise and rectilinear borders in the experimental results under low flux or less concentration of precursor carbon in the system.

On the other hand, larger temperatures have shown to generate geometries that are more rounded. This is explainable since, at low temperature, the reactivity of the molecular boundaries are very important in the process of growth based on the low kinetic energy of the particles of the gas. At higher temperatures, the gas particles have more kinetic energy and can react in low reactivity borders as well as in the higher ones. This effect appears in our calculation more because of the enlargement in Boltzmann distribution under larger temperatures, which decreases the probability differences between different offspring structures.

From these considerations, we can stat that, for graphene growths using atomic carbon precursors in a substrate that induces the formation of honeycomb geometry, our model predicts that low flux usually generates more exact and less defective borders. For more geometric or polygonal clusters, a lower temperature has shown to be ideal, while larger temperatures generate usually more rounded shapes.

The growth process we have done, anyway, describes just a few atoms structure, which is hardly seen in experimental data. Even with that, we can point towards the general shape of the grains since the edge growth behavior is supposed to be the same for small or large flakes. In this sense, the discussion we did in the last paragraph has been already observed in previous works from the literature, where small flux grants more geometric shapes and larger temperatures make the growth more isotropic.

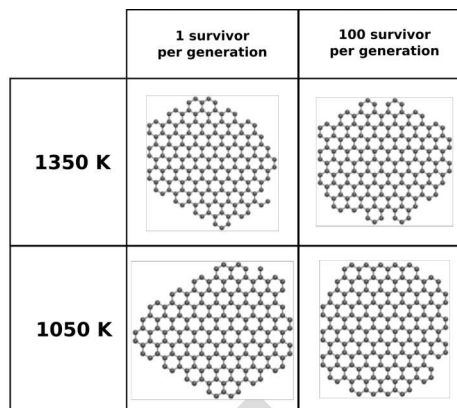


Figure 5: Resulting geometries (for the same random numbers seed) from simulations that are set to mimic experimental conditions.

References

- [1] W. A. Bryant, The fundamentals of chemical vapour deposition, *Journal of Materials Science* 12 (7) (1977) 1285–1306. doi: 10.1007/BF00540843. URL <https://doi.org/10.1007/BF00540843>
- [2] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry* 21 (10) (2011) 3324–3334.
- [3] R. Lv, J. A. Robinson, R. E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T. E. Mallouk, M. Terrones, Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets, *Accounts of chemical research* 48 (1) (2014) 56–64.
- [4] A. M. Turing, Computing machinery and intelligence, *Mind* 59 (236) (1950) 433–460.
- [5] N. A. Barricelli, et al., Esempi numerici di processi di evoluzione, *Methodos* 6 (21–22) (1954) 45–68.
- [6] N. A. Barricelli, Symbiogenetic evolution processes realized by artificial methods, *Methodos* 9 (35–36) (1957) 143–182.
- [7] T. Li, G. Shao, W. Zuo, S. Huang, Genetic algorithm for building optimization: State-of-the-art survey, in: *Proceedings of the 9th International Conference on Machine Learning and Computing*, ACM, 2017, pp. 205–210.
- [8] B. S. P. Mishra, S. Mishra, S. S. Singh, Parallel multi-criterion genetic algorithms: Review and comprehensive study, *Nature-Inspired Computing: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications* (2016) 172.
- [9] A. Boultif, A. Kabouche, S. Ladjel, Application of genetic algorithms (ga) and threshold acceptance (ta) to a ternary liquid-liquid equilibrium system, *International Review on Modelling and Simulations (IREMOS)* 9 (1) (2016) 29–36.
- [10] D. M. Deaven, K.-M. Ho, Molecular geometry optimization with a genetic algorithm, *Physical review letters* 75 (2) (1995) 288.
- [11] R. L. Johnston, Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries, *Dalton Transactions* (22) (2003) 4193–4207.

- [12] H. J. Xiang, S.-H. Wei, X. G. Gong, Structural motifs in oxidized graphene: A genetic algorithm study based on density functional theory, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 035416. doi:10.1103/PhysRevB.82.035416. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.035416>
- [13] T. Wu, G. Ding, H. Shen, H. Wang, L. Sun, Y. Zhu, D. Jiang, X. Xie, Continuous graphene films synthesized at low temperatures by introducing coronene as nucleation seeds, *Nanoscale* 5 (12) (2013) 5456–5461.
- [14] G.A.Landrum, W.V.Glassey, bind (ver 3.0) is distributed as part of the yaehmop extended huckel molecular orbital package. URL <http://sourceforge.net/projects/yaehmop/>
- [15] J. P. A. Mendona, M. G. M. Junior, S. A. Leonel, F. Sato, The method of selection laws and its applications to crystallography, *Blucher Physics Proceedings* 1 (3) (2015) 46–46. doi:<http://dx.doi.org/10.5151/phypro-sic100-64fa>.
- [16] G. Marsaglia, A. Zaman, Some portable very-long-period random number generators, *Computers in physics* 8 (1) (1994) 117–121.
- [17] G. Marsaglia, L.-H. Tsay, Matrices and the structure of random number sequences, *Linear algebra and its applications* 67 (1985) 147–156.
- [18] W. Zhang, P. Wu, Z. Li, J. Yang, First-principles thermodynamics of graphene growth on cu surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (36) (2011) 17782–17787.

Appendix A. Flowchart

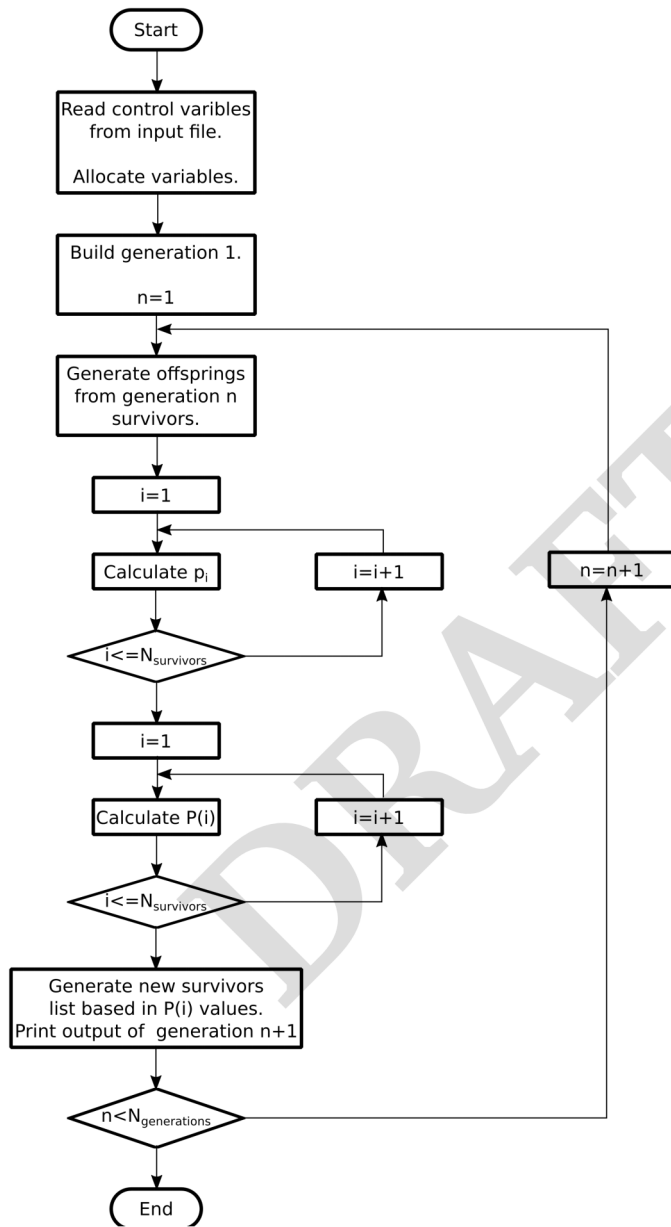


Figure A.6: Flowchart representing the main elements of source code.

8.2 Construção de fulerenos de formas exóticas

O termo “fulereno” é muitas vezes usado para se referir a uma bucky-bola (C_{60}). Embora esse uso comum não esteja de tudo errado, essa palavra é mais genérica e descreve qualquer molécula feita apenas de átomos de carbono em um arranjo fechado ou parcialmente fechado. A flexibilidade presente nas hibridizações de átomos de carbono abre a oportunidade de observarmos uma grande variedade de arranjos topológicos que os átomos podem assumir. Isso resulta em uma grande lista de fulerenos, assumindo as mais diversas formas. Para ilustrar as possíveis geometrias, podemos citar grafeno¹ (planar), nanotubos (tubulares), nanotorus (anéis tubulares), bucky-bola (e outros moléculas C_n esféricas/elipsoidais), entre muitos outros.

Virtualmente, pode-se construir um fulereno para reproduzir qualquer superfície fechada, recuperando sua forma com arranjos de átomos de carbono semelhantes ao arranjo visto nas moléculas citadas acima. Se pensarmos do ponto de vista prático, dada uma superfície fechada qualquer, o arranjo de átomos que podemos fazer sobre ela não é único e pode ser feito de infinitas maneiras se não levarmos em consideração coisas como energia e estabilidade das estruturas obtidas.

Mesmo para moléculas pequenas, buscar por fulerenos C_n de formas semelhantes inclui definir limitações e uma região de busca em um espaço de configuração $3n$ dimensional, onde procuramos por um ponto que seja ao mesmo tempo geometricamente similar à forma que queremos e estruturalmente estável (*i.e.*, que a molécula obtida seja energeticamente favorável). Essa busca pode ser desafiadora, uma vez que estamos lidando com um problema que para ser resolvido exatamente demandaria tempo não-polinomial (NP).

Para lidar com esse problema, desenvolvemos um software baseado em um algoritmo genético que pode procurar fulerenos que recuperam qualquer superfície com formato exótico. O formato pode ser fornecido pelo usuário como um arquivo de modelo 3D tipo PLY, gerado pela maioria dos códigos de modelagem. Uma vez a geometria conhecida, o código usa algoritmos genéticos e HPC para encontrar geometrias que melhor atendem os critérios acima citados.

A seguir, apresentamos o preprint de um artigo já submetido em que apresentamos o método citado e os resultados obtidos para uma série de testes. Embora não seja um método preditivo, no sentido que gere resultados e ou previsões experimentais comparáveis, este método se destaca como ferramenta computacional, pois permite a obtenção de moléculas que podem depois ser usadas em estudos de aplicação. No documento também discutimos detalhes da paralelização via dois métodos, sendo a paralelização via OpenMP a usada na versão final do código.

¹ Não há consenso na literatura se o grafeno (ou até mesmo os nanotubos) são fulerenos, isso porque a definição matemática de *fechado* só se aplica a eles em caso de sistemas ideais. No mundo real, a folha de grafeno é finita, então não seria realmente fechada no sentido de delimitar uma região do espaço.

Neste trabalho, o autor desta tese apenas não é responsável pela programação e caracterização do código, que foram responsabilidade do colaborador do Departamento de Ciência da Computação. Todas as demais discussões foram idealizadas e redigidas pelo autor desta tese.

Genetic Algorithm to search for exotically shaped fullerenes

Lohan R. N. Ferreira

Department of Computer Science, Universidade Federal de Juiz de Fora

E-mail: lohanext@gmail.com

João Paulo A. de Mendonça

Department of Physics, Universidade Federal de Juiz de Fora

E-mail: jpalastus@gmail.com

Fernando Sato

Department of Physics, Universidade Federal de Juiz de Fora

E-mail: fsato01@gmail.com

Abstract. The versatility of carbon-carbon bonds is in charge of various carbon-based structures including numerous possibilities for building fullerenes. Theoretically, it is possible to make any closed surface consisting of C atoms in a number of ways. However, the generation of possible arrangements and, furthermore, calculating the corresponding energetics is a great challenge even for a small molecule. In this context, we develop a genetic-algorithm-based code that can search for exotically shaped fullerenes. Furthermore, we discuss the construction and optimization of the algorithm assisted by some test results.

1. Introduction

Fullerene is the generic terminology used to describe a C-based molecule in a closed or partially closed arrangement. It is well-known that C atoms can adopt various shapes and arrangements thus providing a humongous variety of different patterns of fullerenes itself. Other than that, C atoms can be arranged to form various structures of different dimensions, such as graphene (planar) [1], nanotubes (tubular) [2], nanotorus (tubular rings) [3], buckyballs (spherical/ellipsoidal) [4], to name a few.

Naively speaking, a fullerene can be built in the shape of any closed surface in the form of graphene-like arrangements of carbon. However, from a computational aspect, several other (secondary) problems arise in the investigation of such processes. For each closed shape, there are infinite and nontrivial C arrangements even for a molecule consisting of a limited number of atoms. Consequently, the search for stable and energetically favorable fullerenes becomes challenging.

The problem of finding, in a 2D continuous surface, a set of N coordinates that minimize a given function (*e.g.*, the cohesive energy) is, in essence, the NP problem of optimizing a function

of N^2 continuous variables [5]. Along with the calculation of cohesive energy, it is a complex problem from computational point of view.

Bio-inspired algorithms [6], such as genetic algorithms (GA) or swarm optimizations[7], have been used as a good alternative for NP optimization problems. In addition, it has already been shown that this method is quite reasonable in predicting the experimental/theoretical geometries of organic compounds and complexes. In particular, these methods have already shown good results in finding geometries for organic compounds and complexes from experimental data and simulation comparison [8, 9, 10].

To handle the problem of building carbon molecules of more general shapes, we develop a software based on a genetic algorithm that can search for fullerenes that can be wrapped around in any exotically shaped surface. In this work, we highlight the main features of the code and shown the archived results for trial geometries. We also discuss on the development issues of this kind of software and on the optimization/parallelization process that made these calculations doable.

2. Methodology and Implementation

The main purpose of this work is to build a versatile code that can handle virtually any kind of structure. To do so, our input files should contain the maximum possible information about the C structure to be reproduced. There are many traditional file formats available for 3D geometry modeling, but we choose to work with *Polygon file format* (.ply). Having said that, vertex positions in this format are expressed as traditional Cartesian coordinates which makes it a more suitable format for reading and handling.

From the initials set of vertex containing the shape in the .ply file, we build a list of carbon structures to populate the first generation of the genetic algorithm. This was done by selecting a random subset of the original vertex set with the desired number of elements to be used as atomic positions. For the physical validity of our energy evaluations, the atoms should be sufficiently far from each other by obeying $r_{ij} < 2r_0$ for all i and j vertex in the selected subset (r_0 represents the covalent atomic radius of C).

Once the set of initial structures is generated, their energy is calculated using a combination of Tersoff Potential and Lennard-Jones Potential parametrized for sp^2 carbon [11]. Through the genetic algorithm, a given percentage (input parameter) of the lower energy structures is selected to “survive and reproduce”, producing a population for the next generation.

In the input .ply file, the vertex is read in order. We use this order to define the genetic representation of each element of the population as a vector that contains the indices of the vertices that have been selected to be a carbon atom in this structure. In this sense, a structure is genetically represented by an array of integers that can be converted into positions using the data from the .ply file. Crossover has been made by sorting an index where we split the parents’ genetic representation and then combining the parts from both. Mutations can occur in the descendant structures with a given probability. A schematic representation of this genetic algorithm can be seen in figure 1.

The reproduction process is made multiple times until a previously defined number of generations is archived. Since time is an important aspect when talking about the optimization of algorithms, the final code has been implemented in C++ due to its good performance in memory management and parallelization. A pseudo-code for this implementation can be seen in figure 2.

The parallelism was done by focusing on the energy calculation part during the stages of the generations. Two different types of parallelism were tested: One with the implementation of using the Open Multi-Processing (OpenMP) threads library and other using the Message Passing Interface (MPI) library. For both implementations, the parallelism was applied inside the `evaluateEnergy()` function, shown in the pseudocode, and both can be defined as Data

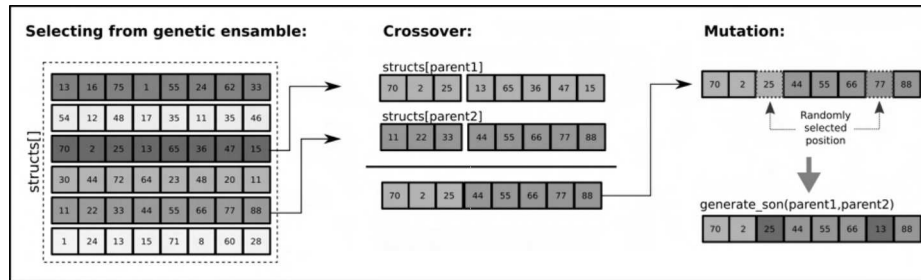


Figure 1. Schematic representation of the reproduction process, as implemented in our genetic algorithm.

```

n_structs           // number of structures
struct_size         // 'size' of the structures
steps               // total number of generations
structs[n_structs] // structures vector
new_structs[n_structs] // next generation structures vector

invalid_verif < MAX_INT
generation < 0
energy[n_structs] < 0
probs[n_structs] < 0

for i < 0 to i < n_structs
  structs[i] < initialStructure(energy)
  //To invalid structures energy[i] < invalid_verif + 1
end for

while generation < steps do
  highest_energy = MAX_INT;
  lowest_energy = MAX_INT;
  for i < 0 to i < n_structs
    if energy[i] < invalid_verif then
      energy[i] < evaluateEnergy(structs[i])
      if (highest_energy < energy[i]) highest_energy < energy [i]
      if (lowest_energy > energy[i]) lowest_energy < energy [i]
    end if
  end for
  probabilities(probs,energy,highest_energy,lowest_energy)
  for i < 0 to i < n_structs
    parent1 < rand_parent(probs, NULL);
    parent2 < rand_parent(probs, parent1);
    new_structs[i] < generate_son(parent1,parent2);
  end for
  structs < new_structs
  generation++
end while

// Evaluate last generation energies
for i < 0 to i < n_structs
  if energy[i] < invalid_verif then
    energy[i] < evaluateEnergy(structs[i])
  end if
end for

```

Figure 2. Pseudo-code showcasing the implementation strategy used here.

Parallelism since we focused on distributing the number of structures evenly between all processes (or all threads) and then each process/thread computes the full procedure for each of its structures.

3. Results

This software has been able to generate physically reasonable structures for all (or tested) geometries using `.ply` files. In tests using the Stanford Rabbit (scaled to support 150 atoms, a population of 1000 molecules and a mutation rate of 0.5%), an average of 10000 generations were done to obtain stable values of fitness. An example of the optimization-curve can be seen in figure 3, while more examples of obtained geometries can be seen in 4.

In a supplementary effort to verify the obtained geometries, we perform PM3 (semi-empirical) optimization using ORCA [12]. In addition, it is shown that the geometries converged in our proposed methodology don't suffer major deformations (only bond breaking or dihedral angle inversions have been verified) after the implementation of quantum chemical calculations. This is, in fact, combined merit of the effectiveness of our methodology to minimize functions and the accuracy of Tersoff to describe graphene-like systems. Since this analysis demands a full dedicated implementation and more complex numerical treatments, we will not further discuss it here.

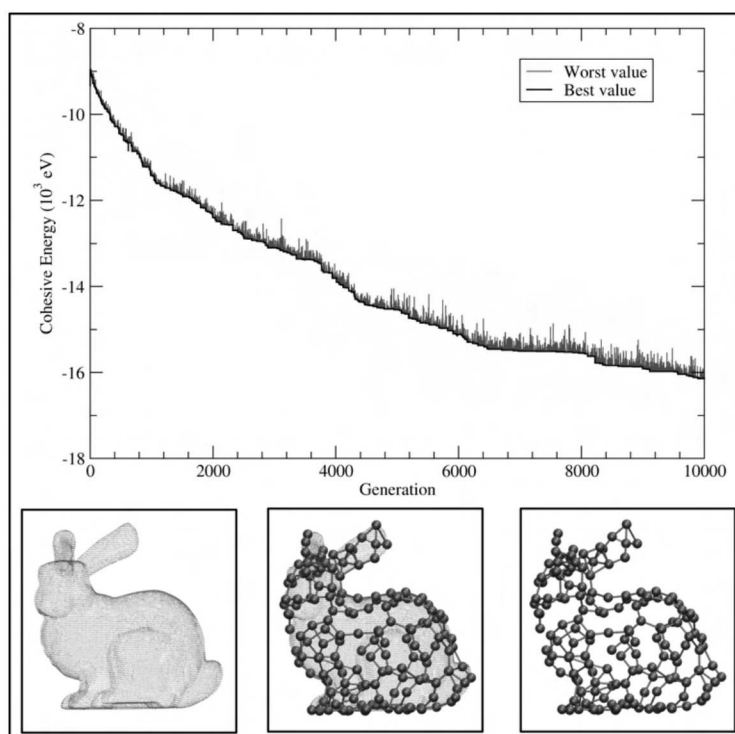


Figure 3. To illustrate the data obtained from a run of this code, we show here the energy evolution and final structure result for a fullerene grown over a Stanford Rabbit.

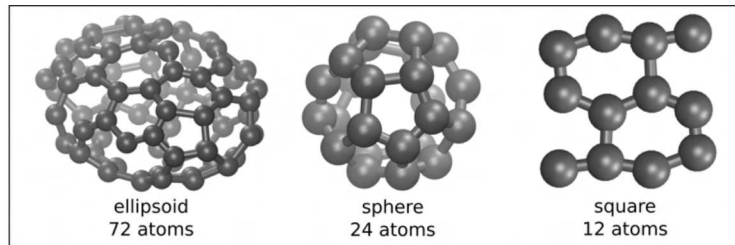


Figure 4. Some visual examples of structures obtained from the methodology presented here. The first two are the fruit of closed surface models and the last one have been obtained from a planar square, showing the effects of restricting the structure to the surface shape in the optimizations.

We also notice a strong dependency on the quality of the final geometry on the ratio between the number of atoms and the area of the surface to be reproduced. A good approach identified in the tests is to use the area of the input geometry (that can be approximately calculated using the polygons defined after the vertices at the end of the `.ply` file) and the graphene superficial density. For a smaller number of atoms than this, final structures can show holes. Besides, for a larger number of atoms, three and four atoms ring can be generated, which are not really stable in free optimization and are appearing as minima here as an artifice of the 2D confinement. In fact, this confinement constraint actuates here as a constraint actuates in classical mechanics and can generate “artificial” equilibrium configuration (that don’t exist without it).

Also, our studied subject which is the Stanford Rabbit has shown problematic parts for optimization, especially the ears. The algorithm tries to generate atoms for the sides of ears, however, ends up with a single-side final result as the these sides are very near to each other. Consequently, the methodology should be revised for applications that need a highly detailed geometry. An alternative to avoid this problem is the use of a scaled Stanford Rabbit model, where the thickness of the ear is larger than the van der Waals equilibrium distance among the C atoms.

Regarding the parallelism implementations, we compared the speed to iterate over a specific number of generations (an ellipsoid geometry has been built using 50000 points in the `.ply` file. 1000 generations have been processed). For this test, the size of each structure (number of atoms) is kept fixed while the number of structures per generation and number of threads/cores is increased on each run. For each run, we recorded the time needed to complete all the iterations for each implementation and the results can be seen in tables 1 and 2.

In general, MPI implementation proved to be slower, which is probably because of the extra memory needed for it to work. Unlike OpenMP (where all the threads have access to the same set of variables), on MPI, a lot of information was copied for each running process plus time spent sending and receiving messages between processes to share the progress.

Both tables show that the program is not scalable. this means that the efficiency (the ratio between speed gain and number of cores/threads used) only decreased when using more resources and did not change even when increasing the number of structures per generation. It is important to point out that only a part of the program was parallelized leaving other steps of the process still sequential, such as the reproduction phase. So, the code has space for improvements that may change the scalability factor.

Table 1. Average running time (s) for MPI implementation

	n_structs		
cores	400	800	1600
1	160	331	641
2	96	199	380
4	57	116	220
8	37	75	145
16	27	55	110
32	23	49	91

Table 2. Average running time (s) for OpenMP implementation

	n_structs		
threads	400	800	1600
1	160	331	641
2	89	185	354
4	52	108	207
8	33	71	135
16	23	49	98
32	19	43	78

4. Conclusion

We proposed the utilization of genetic algorithms to build fullerenes in generic shapes. In this regard, some considerations and approach choices have been made in order to implement this methodology. Molecules have been represented as integer arrays (genome) with positions labels, referring to an input `.ply` file vertices. Crossover and mutation have been implemented as schematized in figure 1.

Our tests pointed out that this methodology is promising since it is able to predict results in affordable computational time using classical methodologies and the obtained geometries were found to be stable after semi-empirical calculation. In addition, it is also shown that the methodology could further be improved by making some adjustments in order to capture the small details and complex geometries. That being said, a general recipe of choice of parameters is difficult (maybe impossible) to point out.

The code has been parallelized and, even with a small speedup in comparison to the ideal, is capable to generate guess geometries in a time much smaller than a single DFT geometry-optimization for this size/kind of system. In this regard, we see this methodology as a good alternative to generate prototypes and initial guesses for carbon materials in various problems, such as graphene coating of nanostructures or creating molecules with desired shapes for a given applications, saving computational time and the human efforts.

Acknowledgements

The author acknowledges support by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), the Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) and the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for financial support, as well as UFJF for the infrastructure used.

References

- [1] Ferrari A C, Meyer J, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K, Roth S *et al.* 2006 *Physical review letters* **97** 187401
- [2] Iijima S and Ichihashi T 1993 *nature* **363** 603
- [3] Liu L, Guo G, Jayanthi C and Wu S 2002 *Physical review letters* **88** 217206
- [4] Rohlfing E A, Cox D M and Kaldor A 1984 *The Journal of chemical physics* **81** 3322–3330
- [5] Ausiello G, Crescenzi P, Gambosi G, Kann V, Marchetti-Spaccamela A and Protasi M 2012 *Complexity and approximation: Combinatorial optimization problems and their approximability properties* (Springer Science & Business Media)
- [6] Fister Jr I, Yang X S, Fister I, Brest J and Fister D 2013 *arXiv preprint arXiv:1307.4186*
- [7] Banks A, Vincent J and Anyakoha C 2007 *Natural Computing* **6** 467–484
- [8] Deaven D M and Ho K M 1995 *Physical review letters* **75** 288
- [9] Li B, Li Y and Gong L 2014 *Engineering Applications of Artificial Intelligence* **27** 70–79
- [10] García-Godoy M J, López-Camacho E, García-Nieto J, Del Ser J, Nebro A J and Aldana-Montes J F 2019 *Applied Soft Computing* **79** 30–45
- [11] Rajasekaran G, Kumar R and Parashar A 2016 *Materials Research Express* **3** 035011
- [12] Neese F 2012 *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2** 73–78

8.3 Algoritmo dos Sapos aplicado ao estudo de skyrmions

Skyrmion é o nome que damos a uma classe de campos topologicamente estáveis, que recebem esse nome em homenagem à Tony Skyrme, que em 1962 os propôs como modelo para estudar [73]. Apesar de terem sido originalmente derivados com essa finalidade, existe toda uma classe de modelos em teoria de campos que apresenta skyrmions como soluções estáveis. Com a crescente troca de técnicas entre os mais diversos campos da física e, em particular, a aplicação de teoria de campos à matéria condensada, hoje skyrmions têm talvez sua maior aplicação no estudo de nano e micro sistemas magnéticos.

No contexto de física aplicada e de micromagnetismo, eles se tornaram candidatos importantes para o desenvolvimento de novos dispositivos de memória e aparelhos biomédicos, dada a sua estabilidade e a hipotética facilidade de manipulação e movimentação dos mesmos. No jargão da área, se diz que skyrmions são “topologicamente protegidos”, o que significa que existe uma grandeza conservativa que não seria conservada caso o skyrmion desaparecesse. Tal grandeza é exatamente o que chamamos de carga topológica, e está relacionada via Teorema de Noether à simetria na topologia (ou métrica) no espaço. Com isso, descontinuidades no espaço, tais como defeitos ou bordas, podem alterar o comportamento ou até destruir os skyrmions. Sendo assim, é grande o interesse por descrever e entender o comportamento dessas estruturas em sistemas finitos.

Uma das ferramentas teóricas mais importantes é a simulação de dinâmica micromagnética, que pode descrever a evolução temporal de domínios magnéticos e de estruturas tais como os skyrmions. Estruturas topológicas, no entanto, são geralmente descritas por meio de teorias de campo contínuas, e tais simulações tipicamente usam do artifício da discretização do espaço, como vimos na seção 3.2. A reintrodução da discretização nesses sistemas modifica a própria descrição topológica a ser usada e requer tratamento sofisticado dos campos estudados. Embora seja um estudo delicado, a descrição micromagnética de sistemas tipo skyrmions têm se mostrado extremamente confiável no que diz respeito à reprodução de observações experimentais.

Os resultados de uma simulação micromagnética, na maioria dos casos, são dados como um conjunto de momentos magnéticos distribuídos no espaço para cada passo de tempo. A partir desses dados, informações relevantes, como trajetória do skyrmion e magnetização média, podem ser adquiridas. Isso geralmente é feito plotando diretamente os momentos magnéticos de maneira espacial e obtendo uma impressão visual, ou calculando a média sobre sua densidade de carga topológica definida especificamente para o caso discreto, a fim de encontrar a posição dos picos, que representam a posição² dos entes

² Vale citar que como o skyrmion é na verdade um campo, o conceito de posição é muito difícil de estabelecer. Podemos pensar nele como um quanta de carga topológica que se move como um pacote bem localizado no espaço. A medida do raio do skyrmion corresponde, aproximadamente, à largura da meia altura desse pacote.

topológicos. Mais uma vez, a introdução de saltos discretos e fronteira limita um pouco essa análise, dificultando a medição confiável de posições reais de Skyrmion, além de uma dificuldade em identificar fenômenos mais elaborados, como a evolução do “tamanho” do skyrmion ao longo da dinâmica ou até mesmo a posição aproximada de cada elemento de um cluster de skyrmions.

Devido à dificuldade inerente de obter essas informações em sistemas discretos e também em sistemas com limites finitos, apresentamos uma nova metodologia capaz de rastrear de maneira confiável uma ampla variedade de estruturas topológicas diferentes, além de fornecer dados adicionais sobre os graus internos de liberdade, em casos estacionários e dinâmicos, onde aquisição não é trivial nem pode ser expressa simplesmente por uma fórmula. Esse algoritmo desenvolvido, baseado na metodologia apresentada na seção 5.1.2, é facilmente extensível a casos mais gerais, bem como para outros campos, e fornece uma ferramenta para automação prática da análise de dados em execuções massivas de simulações dinâmicas.

Para tal, definimos uma função utilidade f baseada nos valores obtidos na simulação da seguinte forma:

$$f(\vec{p}) = \sum_i |\vec{m}_i \cdot \hat{z} - m_z(\vec{r}_i, \vec{p})| \quad (8.1)$$

Onde m_z é um *ansatz* sobre a forma do campo que descreve o skyrmion de acordo com os parâmetros agrupados em \vec{p} e os \vec{m}_i são os momentos magnéticos obtidos via simulação para a posição \vec{r}_i . A forma de m_z dita quais parâmetros usar em \vec{p} , de forma que eles descrevam as variáveis de interesse a serem estudadas. Essa função utilidade permite que troquemos o problema de encontrar o valor dos graus de liberdade internos dos skyrmions pelo problema de encontrar o \vec{p} que minimiza f , que pode ser tratado usando o Método dos Sapos.

No trabalho anexado a seguir, mostramos a eficácia deste método comparando seus resultados com outros métodos previamente publicados. Nele, escolhemos uma parametrização para o skyrmion já conhecida na literatura, onde a posição do mesmo, seu raio e um expoente crítico são levados em consideração como parâmetro. Nossos resultados não só demonstraram a eficácia do método proposto, como deram acesso a esses últimos dois graus de liberdade internos do skyrmion, antes não mensuráveis via simulação.

Toda a inspiração e análise aqui apresentadas para o método dos sapos é de responsabilidade do autor desta tese, bem como a concepção deste método. Os cálculos micromagnéticos foram fornecidos pelos coautores.

The Frogs Method: A Bio-inspired Algorithm For Micromagnetic Dynamics Skyrmion Data Extraction

J. P. A. Mendonça, I. A. Santece, M. G. Monteiro Jr., S. A. Leonel, P. Z.
Coura, F. Sato

Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Brazil

Abstract

In this work we present a new bio-inspired method (using an adapted, frog based Particle Swarm Optimization) that can track a skyrmion's position in micromagnetic simulation. The structure and position of skyrmions in a given system is usually determined either by visual impression through a vector plot, or by averaging over magnetization and topological charge. Due to the inherent difficulty of acquiring this information in discrete systems, and also in systems with finite boundaries, we present a method which is able to reliably track a wide array of different topological structures, while also providing additional data about internal degrees of freedom, in both stationary and dynamic cases.

Keywords: Micromagnetism, Skyrmions, Bioinspired Algorithm, PSO, Optimization

1. Introduction

Skyrmions first appeared in particle physics [1], and are topological excitations of a system that behave as quasiparticles. From recent experimental results, we know that many systems in condensed matter [2, 3, 4, 5] and

Preprint submitted to Journal Name

November 20, 2019

materials science [6, 7, 8] can present skyrmions. In particular, they appear as stable states in some magnetic nanostructures, where they are studied in the context of fundamental nanomagnetism and also in employing skyrmion quasiparticles in spintronic devices [9, 10]. Regarding the latter, skyrmions represent a great alternative for the future of data storage and for logic processing devices [11, 12].

Experimentally, skyrmions have first been observed for systems under the effect of external magnetic fields [13, 14]. With the progress of experimental techniques, skyrmions have been stabilized at room temperature even without external magnetic fields [15, 16]. Usually, skyrmions can appear through two known mechanisms in magnetic systems: by the Chiral Magnetic Effect (CME) of a material, which may result in the creation of a lattice of stable and localized solitons [7, 17], and by the presence of an induced Dzyaloshinskii-Moriya (DM) coupling [18, 19] corresponding to a strongly antisymmetrical exchange interaction among magnetic moments in the interface of two materials [20, 21, 22]. In both cases, the fundamental property that rules the appearance of stable skyrmions is a breaking of inversion symmetry in systems with very strong spin-orbit coupling [23].

Because skyrmions are topological entities, they can be handled in a theoretical manner by continuous models [24, 25]. From the computational point of view, the mathematical treatment is done in a discretized and numerical way, typically being addressed by the micromagnetic approach [26]. Any comparison between theoretical, experimental and simulation data is strongly related to our capacity of obtaining properly comparable measurements from the three approaches. The quality and credibility of these measurements is

the core to our confidence in the results. Since more general software packages do not aim to address every kind of specific problem, it is not always easy to extract data from simulations at the same time as they are running. Even for some straightforward and fundamental measurements such as the skyrmion positions, there is no consensus in literature as to what is the most appropriate technique (given that it can be done in many different ways [27, 28, 29]), and also what is the error associated to each numerical approach.

During the last years, bio-inspired algorithms are appearing in many areas as a good alternative to more traditional methods, giving rapid and satisfying solutions to very complex computational problems [30, 31, 32]. Heuristics based in biological systems have already been used in other fundamental sciences, being able to predict optimal paths [32], geometric configurations of complex molecules [33, 34], and even to model potentials of interactions [35, 36].

Observing the difficulties of traditional methods in describing the position and internal degrees of freedom of skyrmions, we develop a rather flexible method that can describe many topological variants including skyrmions. To this purpose, in this work we present a technique to extract additional data from traditional micromagnetic simulations using a frogs inspired method. We focus our attention in obtaining skyrmion trajectories and other internal variables integrated over time during simulations, generating more coherent data sets and giving access into previously inaccessible values over the course of the magnetization dynamics. In the Methodology (section 2), we discuss the initial assumptions used in our micromagnetic calculations and the theory

behind the Frogs Method. In the Results (section 3), we present the obtained data for some test models, highlighting the advantages of the methodology presented, when compared to previously reported techniques.

2. Methodology

In the micromagnetic model [26], a given atomic system is redefined as a cluster of cells, each containing N atomic magnetic moments ($\boldsymbol{\mu}$) whose directions are roughly the same (i.e the angle θ among every $\boldsymbol{\mu}$ is very small and varies smoothly across cells). Considering these assumptions, the material can then be described by the average density of atomic moments contained in each cell. This average, for appropriate system size, is then approximately a continuous function of both time and cell position, $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$. Micromagnetism allows us to deal with systems of nano- and mesoscopic size, by reducing the number of effective interactions that would otherwise have to be calculated in a fully quantum mechanical description. With this, there is a considerable gain in simulation time and a decrease of the use of system RAM memory.

Since in practice the structure is composed of a cluster of cells, it is very convenient to employ a finite difference scheme to spatially decompose the field \mathbf{M} into a set of local magnetization vectors, located in each cell center, given by:

$$\mathbf{M}_i = \frac{1}{V_{cel}} \sum_k \boldsymbol{\mu}_k = \frac{\mathbf{m}_i}{V_{cel}} \quad (1)$$

where V_{cel} is the cell volume and \mathbf{m}_i the resulting magnetic moment in cell i .

The cell partition size must be bound within the exchange length $\lambda_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}}$, which represents the spatial scale at which the (local) exchange interactions becomes negligible, therefore degrading the resolution of our model. We choose a cubic cell of size a_0 such that $a_0 \leq \lambda_{ex}$ to ensure that the atomic moments contained in each cell will be approximately aligned i.e., the short range exchange interactions dominates magnetostatic effects. A represents the exchange stiffness, μ_0 is the vacuum permeability and M_s is the saturation magnetization.

We also assume the cells have the same number of atomic moments in average, therefore having a structure where the magnetization vectors have a constant modulus, varying only their directions. The latter approximation only fails in continuous boundaries that cannot be properly build up from a cubic lattice. Nevertheless, a smaller lattice parameter a might still be able to reasonably describe such systems.

This approach is very common in studying topological excitations of magnetic systems, like in the case of skyrmions [37, 38, 39, 40] or vortices [41, 42, 43]. As mentioned, this is due to the typical size range of structures lying in the interval from nanometers to several micrometers. In this size range, an atomistic approach would require handling as many as $(10^{10})^2$ interactions in average (e.g, for the widely used Cobalt, we have a numerical density of $\approx 9.1 \times 10^{10} \mu m^{-3}$). The necessity of simulating dozens or even hundreds of different initial conditions and constraints at a time for each such system puts the quantum mechanical approach far beyond the capabilities of available hardware.

As skyrmions are stable and topologically protected, it's common in lit-

erature to treat them by the continuous theoretical approach presented by Thiele [44] for magnetic bubbles. In this case, the dynamics of the magnetization field, given by the L.L.G. equation [45], is reduced by introducing the transformation $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{m}_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}(t))$, where $\mathbf{R}(t)$ is the skyrmion position. This is equivalent to a Galilei transformation, where the quasiparticle becomes the origin of the system of coordinates, and the evolution of the field \mathbf{m} can be described by a simple translation of $\mathbf{m}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{m}(\mathbf{r}, 0)$ over the trajectory $\mathbf{R}(t)$.

Following the method proposed in [15], we use the ansatz of a skyrmion in the form $\mathbf{m}_0 = \sin(\frac{\pi}{2}\phi + \delta)\hat{z} + \cos(\frac{\pi}{2}\phi + \delta)\hat{\theta}$, where we use a cylindrical coordinate system, i.e. $\mathbf{r} = r\hat{r}(\theta) + z\hat{z}$, δ is a phase angle and ϕ is given by

$$\phi(r) = \frac{1 - \left(\frac{r}{R_s}\right)^{2/(1-s)}}{1 + \left(\frac{r}{R_s}\right)^{2/(1-s)}} \quad (2)$$

In this ansatz, $s \in [0; 1)$ is a dimensionless parameter that can be associated with the strength of the magnetic interactions in the material and $R_s \in (0; \infty]$ is the skyrmion radius. From now on we will consider a null phase $\delta = 0$, but it can also be included in the optimization process for more complex skyrmion configurations.

In this setup, the full dynamics of a given magnetic system is completely known if we can determine $\mathbf{R}(t) = x_s(t)\hat{x} + y_s(t)\hat{y}$, R_s and s . In more general approaches, it could happen that boundary conditions, external driving forces and curvature change the skyrmion shape, and in this case we have both R_s and s as functions of time, or an even more complex ansatz would be needed to properly describe the skyrmion shape.

A typical micromagnetic simulation (such as the ones performed by popular software packages OOMMF [46] and MuMax³ [47]) usually gives as output the dataset $\mathbf{m}_i(t_n)$ for each moment i in given time steps t_n . We can then focus our efforts in extracting from this kind of data sets the values of \mathbf{R} , R_S and s . For that, we introduce a bio-inspired optimization algorithm that has its meta-heuristic based in a frog population searching for food abundant regions. In this methodology, closely related to the classical Particle Swarm Optimization (PSO) [48, 49], we explore the following assumptions over our motivating system, i.e. a population of frogs:

1. The frogs are able to change their positions all at once, leaping to randomized places from each one's vicinity, in search for a better place to hunt food.
2. Each frog uses the information given by the sounds emitted by others (*croaks*). Through this means of communication, in analogy to the PSO, a single frog has by itself the information of the best position already known by the whole group (*army*) and uses it to leap onto a better direction.
3. When jumping, a frog weights its own individual, fully randomized leap with one leap that is entirely based on the *army's* information. This is made by taking a mean value from the whole frog set, weighted by an adjustable parameter in the model.
4. The maximum size of a frog leap is limited to its physical capabilities. With this in mind, an additional adjustable parameter is introduced in order to give each frog a limit of single leap length.
5. If a leap puts a given frog in a place that is worse than the last one, the

frog will automatically undo its own leap. For all effects and purposes, it will be as if the frog didn't leap at the present time step.

We highlight that the item 1 of our assumptions introduces a key difference from the traditional PSO, that is, the frogs will have a randomized trajectory. Doing so, the model acts also in analogy to the well known Metropolis algorithm [50, 51, 52]. In a sense, this means that the Frog Method, as in Markov Chain Monte Carlo optimization, can potentially cover all of configuration space if given enough time. The advantage brought by the frogs in comparison to that class of methods, even against Multi-path Monte Carlo [53], is that the multi-agent approach of frogs enable also that the agents exchange information, thereby cutting down on computational time in many cases. In particular, it allows that different local minima are weighted in direct comparison during data analysis. PSO has been previously tested and its efficiency has been demonstrated in a series of sample cases, as can be seen in [54] and [55]. Some interesting applications can even be handled by a combination of PSO coupled to Monte Carlo, using MC output as an initial configuration to a PSO refinement, as done in [56]. Even more so, combining ideas from PSO and other methods, state of the art algorithms with high adaptability and efficiency are emerging, like in the case of the Elephant Herding Optimization algorithm [57].

Giving these assumptions, we can assign to a given frog f the 4D position vector (in configuration space) $\mathbf{x}^f(t) = (x_t^{1,f}, x_t^{2,f}, x_t^{3,f}, x_t^{4,f})$, with $x^1 := x_S$, $x^2 := y_S$, $x^3 := R_S$ and $x^4 := s$. The time evolution of a given configuration is then modelled by the change in the frogs position vectors, that will be processed just as in PSO, using $x_{t+1}^{i,f} = x_t^{i,f} + v_t^{i,f}$. Note that, in this model,

we are treating the discrete optimization “time” as dimensionless ($\Delta t = 1$), with $v_t^{i,f}$ having the same units as $x_t^{i,f}$. Also, the concept of “time” we are dealing with here is related to the optimization process in configuration space, and is not to be confused with the continuum real time that appears on both L.L.G. and Thiele equations.

To determine the optimization leaps given by the frogs, we will use the following formulae, based on our assumptions listed before:

$$v_t^{i,f} = \frac{L_{max}^i}{\rho + 1} \left(\mathbf{Rand}[-1, 1] + \rho \mathbf{Rand}[0, 1] \left(\frac{g_t^i - x_t^{i,f}}{|g_t^i - x_t^{i,f}|} \right) \right). \quad (3)$$

L_{max}^i is the max leap length for the i -th degree of freedom and ρ indicates how much the frog will trust the *army* opinion in detriment of the random step, both adjustable parameters presented in the assumptions. $\mathbf{Rand}[a, b]$ represents a random number generated in the interval $[a, b]$ each time this calculation is done and g_t^i represents the value for the i -th degree of freedom of the best position known by the *army* in the instant t .

At each step, it will be the case to one frog that $g_t^i = x_t^{i,s}$, which can cause problems with our v formulae as they are defined. Additional caution in calculations has to be taken to evade divisions by 0.

To evaluate the step in configuration space, the frog has to calculate the quality of its new proposed configuration in order to compare with the previous ones. This is the problem of finding a fit, i.e. a function that says how good a solution is. Here, we want to find the values of (x_s, y_s, R_s, s) that best represent the \mathbf{m}_i given by a previous micromagnetic simulation. To do so, we propose the fitting function $f(\mathbf{x}^f)$ as:

$$f(x_S, y_S, R_S, s) = \sum_i \left| \mathbf{m}_i \cdot \hat{z} - \sin \left(\frac{\pi}{2} \times \frac{1 - \left(\frac{(x_i - x_S)^2 + (y_i - y_S)^2}{R_S^2} \right)^{\frac{1}{1-s}}}{1 + \left(\frac{(x_i - x_S)^2 + (y_i - y_S)^2}{R_S^2} \right)^{\frac{1}{1-s}}} \right) \right|. \quad (4)$$

Where (x_i, y_i) is the position of the i -th micromagnetic cell. Expression (4) represents the total error in predicting the value of m_z , integrated over every cell. With this, the best position will be the one with the lower value of f . The full error integrating the difference in the three dimensions of \mathbf{m} can also be used, but it will require more computational time, and this choice of f has shown to be good enough in our studied systems (as will be seen in section 3).

For all the calculations shown in section 3, we used 10 frogs that scouted for the skyrmion during 50 steps. As a maximum leap length, we used $L_{max}^x = L_{max}^y = L_{max}^{R_s} = 0.5a_0$, $L_{max}^s = 0.5$. ρ has been chosen as 1.

In order to compare the obtained results of this method with others that can be found in literature, we estimated x_S and y_S by other two previously reported methods [29]. The first one is to determine the skyrmion core position by equating it to the location of the mean $\langle m_z \rangle$ of the structure, when m_z is treated in the sense of distributions. It can be done by the following equation:

$$x_{\langle m_z \rangle} = \frac{\int x(m_z - 1)dV}{\int (m_z - 1)dV}; \quad y_{\langle m_z \rangle} = \frac{\int y(m_z - 1)dV}{\int (m_z - 1)dV}. \quad (5)$$

A second way is to first calculate the density of topological charge, or winding number n , by the formula:

$$n = \frac{1}{2} \epsilon_{\mu\nu} (\partial_\nu \mathbf{m} \times \partial_\mu \mathbf{m}) \cdot \mathbf{m} \quad (6)$$

Where μ and ν sum over x , y and z . After that, we can equate the skyrmion center to the position of the mean of topological charge distribution of the system. This can be done by the following equation:

$$x_{<n>} = \frac{\int x n dV}{\int n dV}; \quad y_{<n>} = \frac{\int y n dV}{\int n dV}. \quad (7)$$

In both methods, the micromagnetic approximation is used, by changing the integral of dV into a sum over cell elements i . In the discrete systems, all the derivatives are treated as centered finite differences and all boundary cells have been unconsidered.

To apply the Frogs, the Center of m_z and the Center of n techniques, we generated three model micromagnetic structures, in which we evaluated the magnetization evolution over time starting from a skyrmion configuration. The model geometries and initial skyrmion positions can be seen in Fig. 1. In model III, a current density was also used as driver for the skyrmion motion. The simulation parameters are set for those of a standard CoPt interface with z-axis anisotropy K and an induced Dzyaloshinskii–Moriya interaction D : $M_s = 5.8 \times 10^5 [\text{A/m}]$, $A = 15 \times 10^{-12} [\text{J/m}]$, $K = 12.0 \times 10^5 [\text{J/m}^3]$, $D = 4.0 \times 10^{-3} [\text{J/m}^2]$. During dynamics simulations of the LLG equation, a damping parameter of $\alpha = 0.1$ and cell size parameter of $a = 2.0 \times 10^{-9} [\text{m}]$ were used, with a timestep of $\Delta t \approx 4.3 \times 10^{-15} [\text{s}]$. In the dynamics of model III, a Spin-Transfer Torque driving current [58] of $1.0 \times 10^{12} [\text{A/m}^2]$ was used, with a non-adiabatic momentum transfer parameter of $\beta = 0.35$ and a mean polarization of $P = 0.7$.

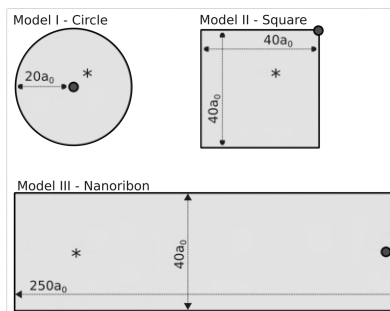


Figure 1: Three models used in our micromagnetic simulations. The blue asterisk represent the initial position of the skyrmion center and the red circle represent the origin of the coordinate system adopted (in the center of the model for I and III, but in the vertex of the square in model II).

Our implementation of the Frogs Method has been done using Fortran 90, in serial programming. A full pseudo-code describing the implementation can be found in Appendix A. The micromagnetic scheme used in our simulations is due to the authors own group, and has been previously used to describe a wide arrange of magnetic systems [41, 59, 37].

3. Results

The three proposed models were built as described in Fig. 1. We proceed with plotting the obtained trajectories for the three models and comparing the obtained results with the Frogs Method and the others. The obtained trajectories can be seen in figure 2 for model I, in figure 3 for model II and in figure 4 for model III.

In models I and II, even with very similar outcomes, we can begin to

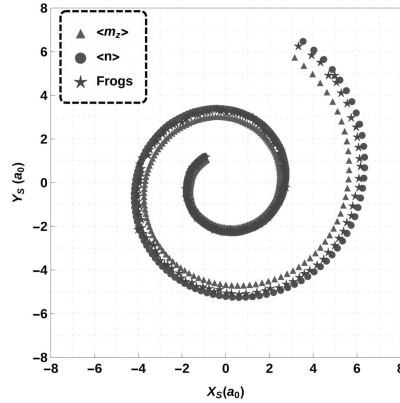


Figure 2: Trajectories obtained for the three tested methodologies in the model I.

see the nature of the behavior of each method. The Frogs Method usually returns a position in between the predicted position from the expected values of m_z and n , with the one from m_z closer to the center of the structure. Even with the geometric center of model II not coinciding with the origin of the coordinate system, the results of taking the position as the position of mean value $\langle m_z \rangle$ seems to present a systemic deviation in the direction of the structure geometric center.

This divergence becomes notable when analyzing the trajectory for model III, where the initial stable values of x_S using m_z are approximately $25a_0$ higher than the same value from n or from the frogs method. From the frame in figure 5, we can see that in fact the m_z based prediction is far from the visual skyrmion position. Also in this figure, we can see that even the prediction from n deviates slightly from the actual center of the skyrmion.

From the definition of both skyrmion positions, based on m_z and n , we

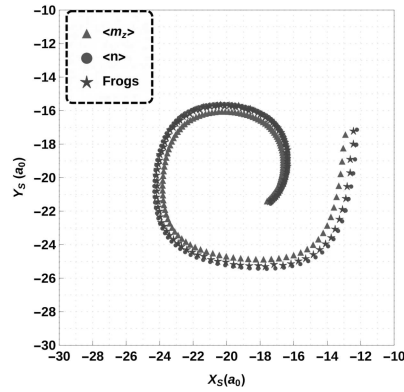


Figure 3: Trajectories obtained for the three tested methodologies in the model II.

can see that near a boundary, the values will tend either away from, or towards the edges, due to translation symmetry breaking that produce a net topological charge. This effect in turn pulls the position of both mean values out of the actual skyrmion core, coinciding only in the limiting case of a plane.

Even though the Frogs Method introduces noise through random number trials, which is not present in the other methodologies, it does not show any position bias, either towards to, or away from edges. This is because each frog purposely considers the magnetization changes close to boundaries in the integration, repeatedly during each leap, by use of the fitting function.

Regarding precision, the frogs results can be systematically improved by changing the parameters and averaging over many calculations of the same value using different seeds. However, even within a single attempt at predicting the position, each obtained value from the frogs comes with the calculated

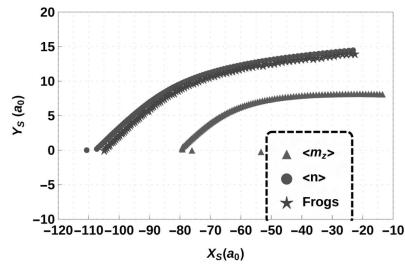


Figure 4: Trajectories obtained for the three tested methodologies in the model III.

fitting function defined in eq. 4, therefore giving a direct notion of whether or not, and by how much, can the measurement be trusted. The combination of these factors leads to a straightforward self-consistent optimization algorithm that is likely to be better suited in describing more complex systems, where the assumption that \mathbf{m}_i and n are smooth distributions during all of dynamics breaks down, and also in the cases where they do not have clearly defined peaks, such as skyrmion lattices or during the interaction of one or more skyrmions or anti-skyrmions.

In addition, our tests pointed out that the typical deviation in the skyrmion tracking position for the same input \mathbf{m}_i and with the parameters used in this work, i.e only modifying the random numbers, is approximately $0.1a_0$, which represents a remarkable achievement in precision, compared against results from the other methods.

With every studied case, the dynamics started with an ideal skyrmion as described by equation 2, using $R_S = 4.00a_0$ and $s = 0.50$. We additionally used the Frogs Method to directly track time evolution of these parameters, since they are inaccessible to the other methods.

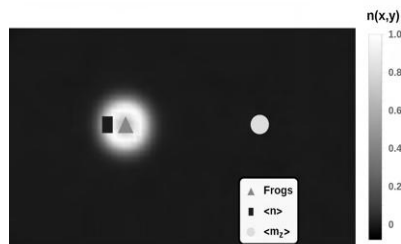


Figure 5: Graphic representations of the predicted position of the skyrmion by the different methods for model III. The background is a density plot of the topological charge n across the ribbon, and markers correspond to the prediction by each method.

During the total course of simulating with model I, the initial configuration evolved to $R_S = (3.25 \pm 0.11)a_0$ and $s = (0.38 \pm 0.04)$. For model II, these values are $R_S = (3.33 \pm 0.04)a_0$ and $s = (0.40 \pm 0.01)$, and for model III, $R_S = (3.01 \pm 0.36)a_0$ and $s = (0.36 \pm 0.05)$. The larger deviation in model III comes from a temporal dependence of R_S through the dynamics, in which the skyrmion radius shrinks as it approaches a boundary. The same reduction in the proximity of a boundary can be seen in s , but with smaller deviation. This behavior is shown in figure 6.

From the $R_s(t)$ profile, it can be seen that the skyrmion radius reduces as the time passes and it approaches the nanoribbon edge. This effect is due to a skyrmion-edge repulsion which also reduces the skyrmion velocity as it starts to travel tangentially to the closest boundary. It has been modeled in stationary cases and equilibrium values have been observed experimentally and also qualitatively in simulations [60, 61]. Note however, that a prop-

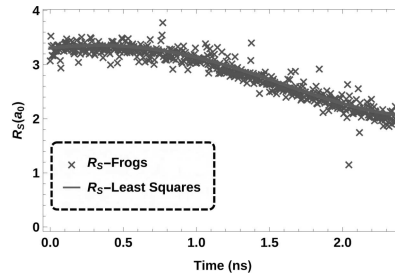


Figure 6: Evolution of R_S for the initial 2.5 ns of dynamics simulation using model III. The graph shows that the skyrmion radius decreases in time, just as the skyrmion approaches the edge of the nanoribbon. This is a good example of dynamically changing behavior that can be thoroughly quantified using the Frogs Method. The cross markers show data obtained by the Frogs while the line shows a least squares fitting of this same data.

erly quantified measurement of the change in skyrmion size, obtained in the course of the dynamics simulations to a high degree of precision, is neither readily accessible nor trivial from first principles and the magnetization profiles alone. This description thus immediately showcases the usefulness of the Frogs Method.

4. Conclusion

We proposed a bio-inspired data extracting method to handle typical $\mathbf{m}_i(t_n)$ data obtained from most of the traditional micromagnetism packages and to obtain skyrmion trajectory and information regarding internal coordinates. The so called Frogs Method is inspired by the search of food in a hypothetical frog army, which is in essence very similar to the traditional PSO, but brings a random walk approach to the problem that is comparable

to the widely used Monte Carlo techniques.

Our methodology has been compared with previously reported ones in handling output from skyrmion dynamics of three model structures, to obtain the trajectory of a skyrmion towards equilibrium. The Frogs Method has been able, in addition to properly modelling the trajectory, to also track data from equilibrium R_S and s values, as well as showing their behavior over time. This data pointed to a shrinking of R_S over time that is clearly visible in the dynamics, but so far remained elusive to quantify in a readily accessible manner.

In the trajectories, the Frogs Method has shown to satisfiably track skyrmion position in comparison to the other methods. The value obtained by m_z systematically gives positions deviated towards the center of the studied structures (by failing to account for boundary demagnetization), while the trajectory obtained by n does the same in the opposite direction, towards boundaries (by failing to account for a small but non-negligible boundary topological charge). The Frogs Method on the other hand, gives a trajectory that shows a random error that is estimated to be around $0.1a_0$, significantly smaller than the errors from the other methods even in the visual impression from figure 5. This error can be further reduced if required, by averaging over a larger number of measurements with different random numbers or even by using different adjustable parameters that better model the desired system.

We present a method that has been shown very helpful in obtaining data from micromagnetic simulations. Though the direct application to the particular case of skyrmion dynamics was shown, the method's fitting function and variables can be easily redefined in order to extract data from more

general systems, including systems both inside and outside of the field of micromagnetism.

Acknowledgements

The author acknowledges support by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), the Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) and the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for financial support, as well as UFJF for the infrastructure used.

Appendix A. Pseudo-code

In order to illustrate the implementation of our proposed meta heuristics, we proceed to show a pseudo-code in which we minimize $f()$, that could be any function, not only the one that was used for the case of a skyrmion. The value of this function is evaluated for every frog i , for which the associated position is given by $x(i)$. At each step, we print g and $best$, representing the value of the function and the position for the best frog.

```
BEGIN

READ{Rmax, phi, x0, dx, nstep, nfrog}

INITIALIZE best=+inf
FOR i < nfrog DO
```

```
INITIALIZE  $x_0 - dx < x(i) < x_0 + dx$ 
CALCULATE  $f(i)$ 
IF  $f(i) < best$  THEN
     $best = f(i)$ 
     $g = x(i)$ 
END IF
 $f_{previous}(i) = f(i)$ 
END FOR

FOR  $t < nstep$  DO
    FOR  $i < nfrog$  DO
         $v(i) = R_{max} / (\phi + 1) * (Rand(-1, 1) + \phi * Rand(0, 1) * sign(g_x(i)))$ 
         $x(i) = x(i) + v(i)$ 
    END FOR
    FOR  $i < nfrog$  DO
        CALCULATE  $f(i)$ 
        IF  $f(i) < best$  THEN
             $best = f(i)$ 
             $g = x(i)$ 
        END IF
        IF  $f(i) > f_{previous}(i)$  THEN
             $x(i) = x(i) - v(i)$ 
        END IF
    END FOR
END FOR
```

```
PRINT{g,best}
FOR i < nfrog DO
    fprevious(i)=f(i)
END FOR
END FOR

END
```

In addition, this code can be adapted for maximization problems or for higher dimensions by changing some IF inequalities or making $\mathbf{x}(i)$ a matrix variable. The code can be even further generalized in more abstract forms of $\mathbf{x}(i)$; the only condition is to have a suitable fitting function $f(i)$ to treat the problem. In the particular case of this work, $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, but the approach we demonstrated can be adapted to larger and even more complex optimization problems.

References

- [1] T. Skyrme, A unified field theory of mesons and baryons, Nuclear Physics 31 (1962) 556-569.
- [2] D. C. Wright, N. D. Mermin, Crystalline liquids: the blue phases, Reviews of Modern physics 61 (1989) 385.
- [3] T.-L. Ho, Spinor bose condensates in optical traps, Physical review letters 81 (1998) 742.

- [4] J.-y. Choi, W. J. Kwon, M. Lee, H. Jeong, K. An, Y.-i. Shin, Corrigendum: Imprinting skyrmion spin textures in spinor bose–einstein condensates (2012 new j. phys. 14 053013), *New Journal of Physics* 17 (2015) 069501.
- [5] T. Ohmi, K. Machida, Bose-einstein condensation with internal degrees of freedom in alkali atom gases, *Journal of the Physical Society of Japan* 67 (1998) 1822–1825.
- [6] C. Morice, D. Chakraborty, X. Montiel, C. Pépin, Pseudo-spin skyrmions in the phase diagram of cuprate superconductors, *Journal of Physics: Condensed Matter* 30 (2018) 295601.
- [7] N. Nagaosa, Y. Tokura, Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions, *Nature nanotechnology* 8 (2013) 899.
- [8] J. Sampaio, V. Cros, S. Rohart, A. Thiaville, A. Fert, Nucleation, stability and current-induced motion of isolated magnetic skyrmions in nanostructures, *Nature nanotechnology* 8 (2013) 839.
- [9] A. Fert, N. Reyren, V. Cros, Magnetic skyrmions: advances in physics and potential applications, *Nature Reviews Materials* 2 (2017) 17031.
- [10] C. Chappert, A. Fert, F. N. van Dau, The emergence of spin electronics in data storage, pp. 147–157.
- [11] A. Fert, V. Cros, J. Sampaio, Skyrmions on the track, *Nature Nanotechnology* 8 (2013) 152–156.

- [12] N. S. Kiselev, A. N. Bogdanov, R. Schäfer, U. K. Röbler, Chiral skyrmions in thin magnetic films: new objects for magnetic storage technologies?, *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011) 392001.
- [13] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, P. Böni, Skyrmion lattice in a chiral magnet, *Science* 323 (2009) 915–919.
- [14] N. Romming, C. Hanneken, M. Menzel, J. E. Bickel, B. Wolter, K. von Bergmann, A. Kubetzka, R. Wiesendanger, Writing and deleting single magnetic skyrmions, *Science* 341 (2013) 636–639.
- [15] D. Bazeia, M. Doria, E. Rodrigues, Topological excitations in magnetic materials, *Physics Letters A* 380 (2016) 1947 – 1952.
- [16] S. Zhang, J. Zhang, Q. Zhang, C. Barton, V. Neu, Y. Zhao, Z. Hou, Y. Wen, C. Gong, O. Kazakova, W. Wang, Y. Peng, D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, X. Zhang, Direct writing of room temperature and zero field skyrmion lattices by a scanning local magnetic field, *Applied Physics Letters* 112 (2018) 132405.
- [17] Y. Y. Dai, H. Wang, P. Tao, T. Yang, W. J. Ren, Z. D. Zhang, Skyrmion ground state and gyration of skyrmions in magnetic nanodisks without the dzyaloshinsky-moriya interaction, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 054403.
- [18] I. Dzyaloshinsky, A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of antiferromagnetics, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 4 (1958) 241 – 255.

- [19] T. Moriya, Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism, *Phys. Rev.* 120 (1960) 91–98.
- [20] A. Crépieux, C. Lacroix, Dzyaloshinsky–moriya interactions induced by symmetry breaking at a surface, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 182 (1998) 341 – 349.
- [21] K. Xia, W. Zhang, M. Lu, H. Zhai, Noncollinear interlayer exchange coupling caused by interface spin-orbit interaction, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 12561–12565.
- [22] A. N. Bogdanov, U. K. Rößler, Chiral symmetry breaking in magnetic thin films and multilayers, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 037203.
- [23] N. Kanazawa, K. Shibata, Y. Tokura, Variation of spin–orbit coupling and related properties in skyrmionic system $m\text{mfe x ge}$, *New Journal of Physics* 18 (2016) 045006.
- [24] F. Büttner, I. Lemes, G. S. D. Beach, Theory of isolated magnetic skyrmions: From fundamentals to room temperature applications, *Scientific Reports* 8 (2018).
- [25] B.-H. Lee, K. Moon, C. Rim, Noncommutative field theory description of quantum hall skyrmions, *Physical Review D* 64 (2001).
- [26] W. Brown, *Micromagnetics*, Interscience tracts on physics and astronomy, Interscience Publishers, 1963.
- [27] N. Papanicolaou, T. Tomaras, Dynamics of magnetic vortices, *Nuclear Physics B* 360 (1991) 425 – 462.

- [28] S. Komineas, N. Papanicolaou, Topology and dynamics in ferromagnetic media, *Physica D: Nonlinear Phenomena* 99 (1996) 81 – 107.
- [29] C. Moutafis, S. Komineas, J. A. C. Bland, Dynamics and switching processes for magnetic bubbles in nanoelements, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 224429.
- [30] S. Olariu, A. Y. Zomaya, *Handbook of bioinspired algorithms and applications*, Chapman & Hall/CRC, 2006.
- [31] M. Mukhopadhyay, *A brief survey on bio inspired optimization algorithms for molecular docking* (2014).
- [32] M. Gong, P. Linqiang, S. Tao, K. Tang, X. Zhang, *Bio-Inspired Computing – Theories and Applications: 10th International Conference, BIC-TA 2015 Hefei, China, September 25-28, 2015, Proceedings, Communications in Computer and Information Science*, Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [33] G. Heberle, W. F. D. Azevedo, *Bio-inspired algorithms applied to molecular docking simulations*, *Current Medicinal Chemistry* 18 (2011) 13391352.
- [34] B. Li, Y. Li, L. Gong, *Protein secondary structure optimization using an improved artificial bee colony algorithm based on an off-lattice model*, *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 27 (2014) 70 – 79.
- [35] Z. Li, J. R. Kermode, A. D. Vita, *Molecular dynamics with on-the-fly machine learning of quantum-mechanical forces*, *Physical Review Letters* 114 (2015).

- [36] S. Chmiela, A. Tkatchenko, H. E. Saucedo, I. Poltavsky, K. T. Schütt, K.-R. Müller, Machine learning of accurate energy-conserving molecular force fields, *Science Advances* 3 (2017).
- [37] D. Toscano, S. Leonel, P. Coura, F. Sato, Building traps for skyrmions by the incorporation of magnetic defects into nanomagnets: Pinning and scattering traps by magnetic properties engineering, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 480 (2019) 171 – 185.
- [38] O. Boule, J. Vogel, H. Yang, S. Pizzini, D. de Souza Chaves, A. Locatelli, T. O. Mentes, A. Sala, L. D. Buda-Prejbeanu, O. Klein, M. Belmeguenai, Y. Roussigné, A. Stashkevich, S. M. Chérif, L. Aballe, M. Foerster, M. Chshiev, S. Auffret, I. M. Miron, G. Gaudin, Room-temperature chiral magnetic skyrmions in ultrathin magnetic nanostructures, *Nature Nanotechnology* 11 (2016) 449–454.
- [39] Y. Zhou, E. Iacocca, A. A. Awad, R. K. Dumas, F. C. Zhang, H. B. Braun, J. Åkerman, Dynamically stabilized magnetic skyrmions, *Nature Communications* 6 (2015).
- [40] D. Bhattacharya, M. M. Al-Rashid, J. Atulasimha, Voltage controlled core reversal of fixed magnetic skyrmions without a magnetic field, *Scientific Reports* 6 (2016).
- [41] C. Moreira, M. Monteiro, D. Toscano, S. Leonel, F. Sato, Decreasing the size limit for a stable magnetic vortex in modified permalloy nanodiscs, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 443 (2017) 252 – 260.

- [42] S. Petit-Watelot, J.-V. Kim, A. Ruotolo, R. M. Otxoa, K. Bouzehouane, J. Grollier, A. Vansteenkiste, B. V. de Wiele, V. Cros, T. Devolder, Commensurability and chaos in magnetic vortex oscillations, *Nature Physics* 8 (2012) 682–687.
- [43] J. Brandão, R. L. Novak, H. Lozano, P. R. Soledade, A. Mello, F. Garcia, L. C. Sampaio, Control of the magnetic vortex chirality in permalloy nanowires with asymmetric notches, *Journal of Applied Physics* 116 (2014) 193902.
- [44] A. A. Thiele, Steady-state motion of magnetic domains, *Phys. Rev. Lett.* 30 (1973) 230–233.
- [45] T. L. Gilbert, A phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials, *IEEE Transactions on Magnetics* 40 (2004) 3443–3449.
- [46] M. J. Donahue, OOMMF user’s guide, version 1.0, Technical Report, 1999.
- [47] A. Vansteenkiste, J. Leliaert, M. Dvornik, M. Helsen, F. Garcia-Sanchez, B. Van Waeyenberge, The design and verification of mumax3, *AIP Advances* 4 (2014) 107133.
- [48] M. Clerc, Beyond standard particle swarm optimisation, in: *Innovations and Developments of Swarm Intelligence Applications*, IGI Global, 2012, pp. 1–19.
- [49] D. Bratton, J. Kennedy, Defining a standard for particle swarm optimization, in: *Swarm Intelligence Symposium, 2007. SIS 2007. IEEE*, IEEE, pp. 120–127.

- [50] W. K. Hastings, Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications, *Biometrika* 57 (1970) 97–109.
- [51] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953) 1087–1092.
- [52] J. C. Spall, *Introduction to stochastic search and optimization: Estimation, simulation and control*, Wiley-Interscience, 2003.
- [53] P. S. Rakić, S. M. Radošević, P. M. Mali, L. M. Stričević, T. D. Petrić, Multipath metropolis simulation: An application to the classical heisenberg model, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 441 (2016) 69–80.
- [54] J. Vesterstrom, R. Thomsen, A comparative study of differential evolution, particle swarm optimization, and evolutionary algorithms on numerical benchmark problems, in: *Proceedings of the 2004 Congress on Evolutionary Computation (IEEE Cat. No. 04TH8753)*, volume 2, IEEE, pp. 1980–1987.
- [55] H. Zhu, Y. Wang, K. Wang, Y. Chen, Particle swarm optimization (pso) for the constrained portfolio optimization problem, *Expert Systems with Applications* 38 (2011) 10161–10169.
- [56] H.-F. Gong, Z.-S. Chen, Q.-X. Zhu, Y.-L. He, A monte carlo and pso based virtual sample generation method for enhancing the energy prediction and energy optimization on small data problem: An empirical study of petrochemical industries, *Applied energy* 197 (2017) 405–415.

- [57] M. A. Elhosseini, R. A. El Schiemy, Y. I. Rashwan, X. Gao, On the performance improvement of elephant herding optimization algorithm, *Knowledge-Based Systems* 166 (2019) 58–70.
- [58] C. Melcher, M. Ptashnyk, Landau–Lifshitz–Slonczewski equations: Global weak and classical solutions, *SIAM Journal on Mathematical Analysis* 45 (2013).
- [59] E. L. M. Paixão, D. Toscano, J. C. S. Gomes, M. G. Monteiro, F. Sato, S. A. Leonel, P. Z. Coura, Depinning of the transverse domain wall trapped at magnetic impurities patterned in planar nanowires: Control of the wall motion using low-intensity and short-duration current pulses, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 451 (2018) 639 – 646.
- [60] X. Wang, H. Yuan, X. Wang, A theory on skyrmion size, *Communications Physics* 1 (2018) 31.
- [61] X. Zhang, G. P. Zhao, H. Fangohr, J. Liu, W. Xia, J. Xia, F. Morvan, Skyrmion-skyrmion and skyrmion-edge repulsions in skyrmion-based racetrack memory, *Scientific Reports* 5 (2015) 7643.

9 Física em sistemas não convencionais

Até aqui, usamos os métodos apresentados na parte II para tratar problemas em física, passando por exemplos de estudos sobre sistemas diferentes. Porém, o olhar da física sobre sistemas fora do seu escopo tradicional pode ser muito benéfico e gerar oportunidades para colaborações frutíferas entre diferentes áreas do conhecimento. Nesse capítulo, apresentamos o exemplo de um estudo feito em nosso laboratório sobre um sistema biológico.

Além dele, outros estudos já foram desenvolvidos e/ou estão em desenvolvimento no grupo, tendo partido de uma publicação inicial na área de ensino e divulgação de ciência [74]. Os principais estudos em desenvolvimento nesta área serão citados junto às perspectivas na parte IV deste texto.

9.1 Estudo da interação Microbiota-hospedeiro via sistemas dinâmicos

Este estudo surge no contexto de uma série de estudos recentes de diversos grupos ao redor do mundo que apontam para um papel muito maior para a flora intestinal humana no desejo descontrolado, na abstinência e para as alergias alimentares. Já foi demonstrado também que existe uma relação entre a flora intestinal e o humor ou comportamento humano e que a ingestão regular de certos tipos de alimentos pode causar o desenvolvimento de bactérias específicas como parte de sua flora intestinal que acabam por estimular o consumo de tais alimentos, como já foi demonstrado para o caso do consumo de algas marinhas no Japão [75] e de alimentos ricos em celulose por crianças na África central [76].

Uma frente de pesquisa entre estes estudos têm apontado para a possibilidade de toda uma linha de terapia baseada na flora intestinal, uma vez que a mesma já foi correlacionada a problemas como obesidade, diabetes, síndrome do intestino irritável, doenças hepáticas e até depressão [77]. Segundo essa linha de pesquisa, há possibilidade de usarmos probióticos, pré-bióticos e antibióticos para modular as populações bacterianas da flora intestinal de um paciente e com isso ajudar ou até solucionar problemas como esses listados acima. No entanto, tais técnicas ainda estão em fase de testes preliminares *in vitro* e *in vivo* com animais, sendo esses tradicionalmente precursores dos testes com humanos.

Hoje em dia, o uso das técnicas ditas *in silico* têm lentamente ganhado espaço junto a esta frente de pesquisa. Contudo, são poucos os trabalhos que buscam dar sustento teó-

rico ao estudo da interação microbiota-hospedeiro, sendo esse um sistema extremamente complexo de ser tratado em toda a sua profundidade e o interesse sobre ele ser algo novo.

Ferramentas computacionais já têm sido usadas no estudo de sistemas biológicos há algum tempo. Inclusive para a modelagem do crescimento bacteriano e para interações complexas em sistemas ecológicos, com destaque para estudos usando sistemas dinâmicos, teoria dos jogos e algoritmos evolutivos. No estudo apresentado a seguir, mostramos como as técnicas apresentadas aqui podem ser associadas à ideias já conhecidas sobre este sistema para a construção de modelos de teste no estudo da interação da flora intestinal com o seu hospedeiro. Nosso modelo, apesar de fazer considerações minimalistas sobre a realidade experimental, combina duas aplicações de técnicas sofisticadas: A primeira é o uso de um sistema dinâmico para simular a relação bactéria-hospedeiro dentro de um organismo hipotético que chamamos de *Digital Being* (DB). A segunda é o uso de um algoritmo evolutivo que modela as mudanças em uma população de bactérias apresenta devido à pressão evolutiva externa à qual estão expostas.

Para comprovar sua eficiência no que diz respeito a modelar o sistema estudado, o modelo foi testado comparando as observações que fizemos sobre seu comportamento com resultados anteriores obtidos em experimentos com ratos, focando em resultados sobre compulsão alimentar e sobre a relação dieta versus tempo de vida.

Este trabalho é de completa elaboração e idealização do autor desta tese, salvaguardado o mérito do segundo autor pela revisão e elaboração das análises em material suplementar.

Digital Beings as an option to study gut flora evolution and adaptation

João Paulo A. de Mendonça,* Leonardo M. V. Teixeira, and Fernando Sato

*Departamento de Física
Universidade Federal de Juiz de Fora,
Minas Gerais, Brazil*

(Dated: September 11, 2019)

In this work, we introduce a computational model for the study of the host-bacteria interaction and the influence of the intestinal microbiota on the behavior and feeding pattern of an individual. The model is based on digital entities, which we've called Digital Beings (DBs), modeled using dynamic systems and genetic algorithms. We have successfully tested the use of the DBs by reproducing observation in previously made studies using rats and humans. Among these studies, we highlight those on how the bacteria in an individual's stomach could influence their eating behavior and how a controlled and continuous diet can affect the longevity of a certain population. Our results point that the Digital Beings can be used as a tool for supporting the devising of experiments and corroborating with theoretical hypotheses, reducing the number of *in vivo* tests.

I. INTRODUCTION

Food is strongly related to a given people's history, society and religion[15, 31], being a main feature in the definition of cultural identity[16, 20]. Thinking of feeding simply as one of the mechanism that sustains our metabolism is a very simplified and inaccurate model. Nowadays, with global growth of food related problems such as obesity[25, 29, 32], food intolerance[23] and starvation[10], our relation to what we eat deserves a special attention of the scientific community. The understanding of this relation can be the key for a more sustainable and healthier future for humanity.

There is a popular conception that says: the food that we eat define us. Recent studies, however, have pointed to an extension of this conception by showing the important rule that gut flora represents in food craving and intolerance[1, 8, 26]. Also, it has already been shown that there is a relationship between gut flora and human mood or behavior[3, 28]. Some studies also pointed that the systemic ingestion of a kind of food by a person can cause specific bacteria to develop as part of its gut flora, as it's the case of seaweed[12] or other cellulose rich

foods[7]. The scientific community is now looking at food with a new perspective, focusing on the host-microbiota relationship mediated by it.

Comprehending this relationship can be very advantageous for the future of medicine, since a research front points towards a gut flora based therapy for obesity[6, 14], diabetes[5, 33], bowel syndrome[30], liver diseases[18, 21, 27] and even depression[2, 19], among many others that have already been tested. These therapies are usually done by means of the use of probiotics, prebiotics and antibiotics in order to modulate the population of a specific bacteria in the gut flora.

The majority of those studies are made in live specimens, usually rats, and then subsequently tested in humans. Others choose to work with *in vitro* tests before the *in vivo* ones. This is expected, since there is little theoretical support for the hypotheses and explanations in this field. Part of this can be related to the fact that it is a new, thus under development, area of research. The systems focused are very complex and show many interactions that are already being discovered and debated by the scientific community.

Now, computer science have been used as an important ally in understanding medicine and biology problems or systems[11, 22, 24]. Simulations have already been used to model bacterial development and complex interactions in ecologic systems, with highlight to studies using dynamical systems[4, 9], game theory[17] and

* jpamendonca@fisica.ufjf.br

evolutionary algorithms[13].

In this paper we propose a theoretical model that captures the main features of the actual proposed mechanisms of host-gut bacteria interactions. Our model combines two main features: The first is a dynamical system to simulate the bacteria-host relation inside a hypothetical host that we have called a Digital Being (DB). The second is an evolutionary algorithm that models the changes in a DB population which appear due to external pressure to which it is exposed. Our model was tested by comparing to previous results obtained from experiments on rats on previously published studies, regarding alimentary compulsion and lifespan. Our results show that the DB can be used efficiently as a platform to test hypotheses in this kind of study, giving theoretical feedback, reducing the overall costs and cutting down on the number of living animal subjects.

II. METHODOLOGY

The proposed model that we studied is based on some basic assumptions on the nature of the host-microbiota system, which aims to represent the physical reality of the system:

1. **Three bacteria populations** compose the DB (host) gut flora. The number of specimens for each kind of bacteria at a given moment t shall be called $A(t)$, $B(t)$ and $C(t)$.
2. The DB diet is composed basically of **three types of food**, each of which favors individually one of the three kinds of bacteria. The proportion of the type of food associated to bacteria A that the DB ingests at a given moment t will be called $N_A(t)$. The same notation shall be used for the other two types of food.
3. **The host eats at regular intervals**, such that we associate to each individual DB two characteristic times: t_{fr} (time interval at which the bacteria environment is food rich) and t_{fp} (time interval at

which the bacteria environment is food poor).

4. **The bacteria populations decay over time naturally**, with a half-life (the time needed for a given bacteria population to become halved) which we shall call $t_{\frac{1}{2}}^A$ for population A . In the dynamical system, we shall make use of a set of constants, namely α_A for population A , representing the decay rate of the bacteria population. The same notation shall be used for populations B and C .
5. **When exposed to a food rich environment, the populations of bacteria grow over time**, with a doubling-time (the time needed for a given population to become twice what it was) we shall call T_2^A for population A . The growth rate is influenced linearly by the abundance of the respective bacteria's given type of food (our N values), with the proportionality constant given by the β 's in the dynamical system. The same notation shall be used for populations B and C .
6. There is a mechanism through which the **bacteria can influence the DB eating behavior**. This process can be treated in many ways, and we shall use a simple set of constants (γ_A , γ_B and γ_C) to regulate this mechanism. These constants also incorporate the interaction with any DB related agent other than the three bacteria we are working with, e.g. other bacteria populations, or even hypothetical diseases.
7. **Extinction or overpopulation of any type of bacteria will kill the host DB**. We call extinction when a population fall under 0.1% of the initial average population (i.e., $(A(0) + B(0) + C(0))/3$) and overpopulation when a population gets bigger than a value 1000 times this initial average.

When considering a different system, different assumptions may have to be made. It is

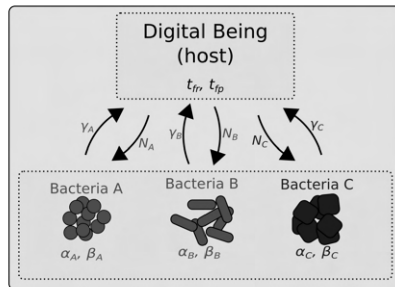


FIG. 1. Schematic representing the interactions we introduced in the dynamical system that models a DB's life-cycle. Even if they are being represented separately, it is important to realize that all these variables are in fact emergent from the adaptation between host and bacteria, as can be seen in section III. At the same time, we can say the α 's and β 's characterize a given bacteria population in the same manner that t_{fr} and t_{fb} characterizes the host DB.

important to understand that these assumptions are in fact what we consider as hypotheses. If the simulations don't behave exactly like the system that's being simulated, it's probably because one or more of the considerations we made are, in fact, wrong or that we forgot something important. This is one of the best payoffs given by numerical models: A wrong hypothesis usually means loss of implementation and processing time, coupled with the human effort made in putting the ideas into the model. If this hypothesis test had been done via an experiment, a wrong model could represent a larger cost, which usually comprehends human working time summed with laboratory materials and, sometimes, animal lives.

A graphic and schematic representation of all the constants we introduced in the model can be seen in figure 1. In modeling the life of one individual DB and its interactions with their gut flora, we first need to define the equations that represent the features presented as the assumptions. In order to make our set of time evolution equations easier, we calculate the following con-

stant associated to our proposed values:

$$\alpha_A = \frac{\log(2)}{t_{\frac{1}{2}}^A}$$

$$\beta_A = \frac{\log(2)}{T_2^A}$$

In which \log denotes the natural logarithm. The same equations are valid for populations B and C . The mechanism of food craving that responds to bacteria stimulus will be modeled by a simple proportional division, where the weight is the bacteria stimulus strength, which we are representing as our γ constants, multiplied by the bacteria population at the moment the meal starts. The food preferences of the DB is directly associated to the amount of food available to the bacteria in its gut flora, so it can be better represented by this variable. So, the food availability for bacteria will be modeled as the following example for population A related food:

$$N_A(t) = \begin{cases} \frac{\gamma_A A(t_0)}{\gamma_A A(t_0) + \gamma_B B(t_0) + \gamma_C C(t_0)}, & \text{if with food} \\ 0, & \text{if without food} \end{cases}$$

Where $A(t_0)$, $B(t_0)$ and $C(t_0)$ express the A , B and C populations at the moment in which the respective DB meal will start. The same equations apply to populations B and C . Considering these variables previously defined, and our assumptions about the system studied, we can write the following set of time evolution equations for the DB bacteria populations, properly written for Euler integration:

$$\begin{cases} A(t+dt) = A(t)[1 + (\beta_A N_A(t) - \alpha_A)dt] \\ B(t+dt) = B(t)[1 + (\beta_B N_B(t) - \alpha_B)dt] \\ C(t+dt) = C(t)[1 + (\beta_C N_C(t) - \alpha_C)dt] \end{cases}$$

At a first glance these equations seem independent of each other, but in fact we have six dynamic equations: Three for population evolution and three for food availability evolution.

4

From this, one can derive a set of differential equations for the same problem, but we shall work with the equations as shown, which are more suitable for a direct numerical implementation. As convention, we choose as standard values $dt = 0.01atu$ and $t_{max} = 24000.00atu$, where atu stands for *arbitrary time unit*, which we shall omit from now on.

For direct applications, the values have to be chosen in real world units. For example, one can express A in CFU/mL and $t_{\frac{1}{2}}^A$ in seconds. Anyway, we will focus on the behavior of the DBs, not directly comparing the values with real world ones. That being said, we will present our variables as being dimensionless.

III. APPLICATION AND RESULTS

Let's now apply the model to a test problem. First, we will show the evolution of the bacteria populations in the life cycle of a DB. For this, we choose arbitrary values for the α 's, γ 's and β 's, as well as the DB initial bacteria population and feeding cycle. The set of values and the graphical behavior of the dynamical variables can be seen in fig. 2.

As the values were set such that bacteria C influences a little more in food preferences, the other species were rapidly suppressed by C , even with their larger population variation rates. It elucidates the already proposed idea that food preferences play a positive feedback cycle with bacteria population. However, as γ is a variable that derives from the host-bacteria relationship, it is natural to think that evolutionary processes can change this value in order to enlarge the lifespan of our DB.

To test the previous hypothesis, we set an evolutionary algorithm that starts with a random 1000 DBs population and evolves it, positively selecting the DBs that have survived the longer. Through 1000 generations, the 25% DBs with longer lifespans were chosen to generate asexually 4 offspring each. Normally, one feature of the DB son differs from its parent in as much as 2%, preserving all the other features identical. So, with a chance of 0.2%, we consid-

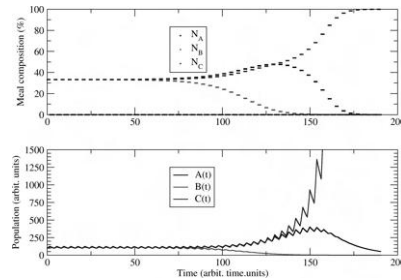


FIG. 2. Profile of the functions N and of the bacteria populations in a life cycle of a DB that suffers from an excessive growth of C bacteria population, which generates a total suppression of B bacteria favorite food ingestion. The parameters used are $A_0 = 100$, $B_0 = 100$, $C_0 = 100$, $t_{\frac{1}{2}}^A = 10.4$, $t_{\frac{1}{2}}^B = 8.0$, $t_{\frac{1}{2}}^C = 7.6$, $T_2^A = 1.3$, $T_2^B = 1.0$, $T_2^C = 0.95$, $\gamma_A = 220.0$, $\gamma_B = 220.1$ and $\gamma_C = 220.2$. The feeding pattern is set to consist of an interval of 1.5 of full followed by 2.5 of empty gut.

ered a total mutation of this random characteristic, assuming completely independent values from the ones in its DB parent. A , B and C were set to be in a range from 10.0 to 50.0 in the first step of each generation. Also, $0.5 < t_{\frac{1}{2}} < 50.0$, $0.5 < T_2 < 50.0$, $100.0 < \gamma < 1000.0$, $t_{fr} + t_{fp} = 5.0$ and $0.5 < t_{fp} < 4.5$.

The behavior of this DB population's lifespan over the generations can be seen as the black line in fig. 3. The results successfully pointed that DB populations can evolve over time and adapt their relationship with bacteria. After 1000 generations, the evolution was really slow, and the population assumed a lifespan of 602.2 ± 105.6 .

Other possible hypothesis that can be tested at this point is that populations of individuals that are less susceptible to diet fluctuations, following a solid and constant diet over life, can evolve into larger lifespans than the one we observed previously. To test this, we repeated the evolutionary process described before, excluding the γ 's and making $N_i(t) = N_{0i}$ for $i = A, B, C$. The N_{0i} values are let to evolve,

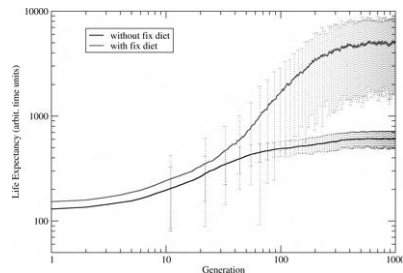


FIG. 3. Lifespan behavior of DB populations with controlled and uncontrolled diets, with standard deviation, during the evolutionary process.

being always larger than 0.1 and preserving the relation $N_{0A} + N_{0B} + N_{0C} = 1.0$.

As can be seen again in fig. 3, the same behavior we saw before was repeated, but this time with an immediate gain in life span, which grows over the generations, stabilizing in a lifespan of 5061.1 ± 3498.7 . Our results point that DB populations that eat following controlled diets can evolve longer lifespan over generations than DBs from a population that follows an impulsive diet (in this case, generated by bacteria).

On the other hand, it revealed more than that: We observed that long lifespans seems to be a characteristic associated to fixed diets, which is only intensified in the evolutionary process. This can be exemplified when looking to the first random populations, which have a lifespan of 145.8 ± 123.6 eating a rigid diet, while 124.0 ± 100.4 eat a bacteria induced one. So, even confirming our hypothesis, we observed that the evolutionary process simply intensifies the effects that are already present when we compare both random initial populations.

IV. CONCLUSIONS

Attending to the crescent attention that the host-microbiota relationship is gaining in the literature, our aim here was to give support to this important field of research. In this work,

we presented a theoretical and computational tool to test hypotheses and study problems that arrive from the long and complex interactions between the gut flora and its host's brain. We developed a model based on the dynamical systems' description of a hypothetical specimen, which we called a Digital Being, and its relation with its gut flora. From the tests, we observed that the DBs indeed exhibit the food craving caused by host-bacteria interaction, and its susceptibility in the choice of the parameters γ .

Combining this model with an evolutionary algorithm, we were able to study the impact of this relationship through generations and see how the mutual adaptations develop. We performed tests over two controlled populations of DBs: One evolved with microbiota induced eating behaviors and other with a fixed diet followed over all its life. From these tests, we confirmed that the population with a fixed diet evolved to an approximately ten times larger lifespan than the population that is subject only to bacteria induced behavior. This confirmed our hypothesis that the evolutionary process can enhance the variables of the specimens in order to maximize lifespan, but also pointed that fixed diets usually induce longer lives in random populations, independent of evolution itself. The evolution only intensifies this difference. All these results are in good agreement and give new insights into previous works on the literature[1]. As our aim in this work was just to show the efficiency of our methodology, we shall not delve further into this matter.

With this in mind, we are presenting our DB based model for bacteria-host interaction to the scientific community. Since DB simulations are very adaptable and can be written and run on average computers, we hope that it can become an useful tool to support researchers in biology and medicine, by giving them theoretical support and controlled conditions' tests over proposed hypothesis, reducing costs and saving animal lives.

We, the authors, acknowledge to Capes, Fapemig, CNPq, Finep and UFJF for all the support provided on this work. We are also thankful to our colleagues from the Depart-

mento de Física - UFJF, for the time spent in discussions that indirectly helped on this work.

-
- [1] Joe Alcock, Carlo C Maley, and C Athena Aktipis. Is eating behavior manipulated by the gastrointestinal microbiota? evolutionary pressures and potential mechanisms. *Bioessays*, 36(10):940–949, 2014.
- [2] Michael T Bailey, Scot E Dowd, Jeffrey D Galley, Amy R Hufnagle, Rebecca G Allen, and Mark Lyte. Exposure to a social stressor alters the structure of the intestinal microbiota: implications for stressor-induced immunomodulation. *Brain, behavior, and immunity*, 25(3):397–407, 2011.
- [3] Premysl Bercik, Emmanuel Denou, Josh Collins, Wendy Jackson, Jun Lu, Jennifer Jury, Yikang Deng, Patricia Blennerhassett, Joseph Macri, Kathy D McCoy, et al. The intestinal microbiota affect central levels of brain-derived neurotrophic factor and behavior in mice. *Gastroenterology*, 141(2):599–609, 2011.
- [4] Vanni Bucci, Belinda Tzen, Ning Li, Matt Simmons, Takeshi Tanoue, Elijah Bogart, Luxue Deng, Vladimir Yeliseyev, Mary L Delaney, Qing Liu, et al. Mdsine: Microbial dynamical systems inference engine for microbiome time-series analyses. *Genome biology*, 17(1):121, 2016.
- [5] Patrice D Cani, Bibiloni Rodrigo, Claude Knaut, Aurélie Waget, Audrey M Neyrinck, Nathalie M Delzenne, and Rémy Burcelin. Changes in gut microbiota control metabolic endotoxemia-induced inflammation in high-fat diet-induced obesity and diabetes in mice. *Diabetes*, 2008.
- [6] Olga Castaner, Albert Goday, Yong-Moon Park, Seung-Hwan Lee, Faidon Magkos, Sue-Anne Toh Ee Shioh, and Helmut Schröder. The gut microbiome profile in obesity: A systematic review. *International journal of endocrinology*, 2018, 2018.
- [7] Carlotta De Filippo, Duccio Cavalieri, Monica Di Paola, Matteo Ramazzotti, Jean Baptiste Poullet, Sebastien Massart, Silvia Collini, Giuseppe Pieraccini, and Paolo Lionetti. Impact of diet in shaping gut microbiota revealed by a comparative study in children from europe and rural africa. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(33):14691–14696, 2010.
- [8] Carolina de Weerth, Susana Fuentes, Philippe Puylaert, and Willem M de Vos. Intestinal microbiota of infants with colic: development and specific signatures. *Pediatrics*, pages peds–2012, 2013.
- [9] Didier Gonze, Katharine Z Coyte, Leo Lahti, and Karoline Faust. Microbial communities as dynamical systems. *Current opinion in microbiology*, 44:41–49, 2018.
- [10] George G Graham. Starvation in the modern world. *New England Journal of Medicine*, 328(14):1058–1061, 1993.
- [11] Julie Hallet, Brice Gayet, Allan Tsung, Go Wakabayashi, Patrick Pessaux, and 2nd International Consensus Conference on Laparoscopic Liver Resection group. Systematic review of the use of pre-operative simulation and navigation for hepatectomy: current status and future perspectives. *Journal of Hepato-Biliary-Pancreatic Sciences*, 22(5):353–362, 2015.
- [12] Jan-Hendrik Hehemann, Gaëlle Correc, Tristan Barbeyron, William Helbert, Mirjam Czjzek, and Gurvan Michel. Transfer of carbohydrate-active enzymes from marine bacteria to japanese gut microbiota. *Nature*, 464(7290):908, 2010.
- [13] Nádia M Heilbuth, Valter R Linardi, Andrea S Monteiro, Roney A da Rocha, Luis A Mimim, and Vera L Santos. Estimation of kinetic parameters of phenol degradation by bacteria isolated from activated sludge using a genetic algorithm. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(11):2066–2075, 2015.
- [14] Samuel J Kallus and Lawrence J Brandt. The intestinal microbiota and obesity. *Journal of clinical gastroenterology*, 46(1):16–24, 2012.
- [15] Kenneth F Kiple and Kriemhild Coneè Ornelas. *The Cambridge world history of food*, volume 2. Cambridge University Press, 2000.
- [16] Pamela Goyan Kittler, Kathryn P Sucher, and Marcia Nelms. *Food and culture*. Cengage Learning, 2011.
- [17] Guillaume Lambert, Saurabh Vyawahare, and Robert H Austin. Bacteria and game theory: the rise and fall of cooperation in spatially heterogeneous environments. *Interface focus*,

- 4(4):20140029, 2014.
- [18] Tiphaine Le Roy, Marta Llopis, Patricia Lepage, Aurélie Bruneau, Sylvie Rabot, Claudia Bevilacqua, Patrice Martin, Catherine Philippe, Francine Walker, André Bado, et al. Intestinal microbiota determines development of non-alcoholic fatty liver disease in mice. *Gut*, pages gutjnl-2012, 2012.
- [19] Francis E Lotrich, Hani El-Gabalawy, Lyn C Guenther, and Carl F Ware. The role of inflammation in the pathophysiology of depression: different treatments and their effects. *The Journal of Rheumatology Supplement*, 88:48–54, 2011.
- [20] Massimo Montanari. *Food is culture*. Columbia University Press, 2006.
- [21] Mariarena Mouzaki, Elena M Comelli, Bianca M Arendt, Julia Bonengel, Scott K Fung, Sandra E Fischer, Ian D McGilvray, and Johane P Allard. Intestinal microbiota in patients with nonalcoholic fatty liver disease. *Hepatology*, 58(1):120–127, 2013.
- [22] Jessica Nasica-Labouze, Phuong H Nguyen, Fabio Sterpone, Olivia Berthoumieu, Nicolae-Viorel Buchete, Sebastien Cote, Alfonso De Simone, Andrew J Doig, Peter Faller, Angel Garcia, et al. Amyloid β protein and alzheimers disease: When computer simulations complement experimental studies. *Chemical reviews*, 115(9):3518–3563, 2015.
- [23] BI Nwaru, L Hickstein, SS Panesar, G Roberts, A Muraro, A Sheikh, EAACI Food Allergy, and Anaphylaxis Guidelines Group. Prevalence of common food allergies in europe: a systematic review and meta-analysis. *Allergy*, 69(8):992–1007, 2014.
- [24] Xavier Portell, Valérie Pot, Patricia Garnier, Wilfred Otten, and Philippe C Baveye. Microscale heterogeneity of the spatial distribution of organic matter can promote bacterial biodiversity in soils: Insights from computer simulations. *Frontiers in microbiology*, 9, 2018.
- [25] Rebecca M Puhl and Chelsea A Heuer. The stigma of obesity: a review and update. *Obesity*, 17(5):941–964, 2009.
- [26] Serge Rezzi, Ziad Ramadan, Francois-Pierre J Martin, Laurent B Fay, Peter Van Bladeren, John C Lindon, Jeremy K Nicholson, and Sunil Kochhar. Human metabolic phenotypes link directly to specific dietary preferences in healthy individuals. *Journal of proteome research*, 6(11):4469–4477, 2007.
- [27] Bernd Schnabl and David A Brenner. Interactions between the intestinal microbiome and liver diseases. *Gastroenterology*, 146(6):1513–1524, 2014.
- [28] Frederick A Schroeder, Cong Lily Lin, Wim E Crusio, and Schahram Akbarian. Antidepressant-like effects of the histone deacetylase inhibitor, sodium butyrate, in the mouse. *Biological psychiatry*, 62(1):55–64, 2007.
- [29] Boyd A Swinburn, Gary Sacks, Kevin D Hall, Klim McPherson, Diane T Finegood, Marjory L Moodie, and Steven L Gortmaker. The global obesity pandemic: shaped by global drivers and local environments. *The Lancet*, 378(9793):804–814, 2011.
- [30] C Tana, Y Umesaki, A Imaoka, T Handa, M Kanazawa, and S Fukudo. Altered profiles of intestinal microbiota and organic acids may be the origin of symptoms in irritable bowel syndrome. *Neurogastroenterology & Motility*, 22(5):512–e115, 2010.
- [31] Reay Tannahill. *Food in history*, volume 47. Penguin London, 1988.
- [32] Youfa Wang and May A Beydoun. The obesity epidemic in the united states: gender, age, socioeconomic, racial/ethnic, and geographic characteristics: a systematic review and meta-regression analysis. *Epidemiologic reviews*, 29(1):6–28, 2007.
- [33] Li Wen, Ruth E Ley, Pavel Yu Volchkov, Peter B Stranges, Lia Avanesyan, Austin C Stonebraker, Changyun Hu, F Susan Wong, Gregory L Szot, Jeffrey A Bluestone, et al. Innate immunity and intestinal microbiota in the development of type 1 diabetes. *Nature*, 455(7216):1109, 2008.

APPENDIX: DETAILED ANALYSIS

A. Initial Populations

We begin our analysis with the *initial population* parameters. The graphs showing the evolution of their mean values, for both DB types, can be seen in Figure 4. From the diet DB graph, we see that even though the mean values change slightly over time, with no very significant changes observed, but the deviation are such that, in the end, it can be considered that no difference in the initial populations occur. For the standard DB, however, one of the bacteria attains a greater initial population, while the population of the other two evolve together with the same value. This difference in the evolution behavior may be related to a longer lifespan, but given that for the diet DBs, the ones with the longest lifespan, the change in the initial population is not significant, the influence should be minimal.

B. Half-life Time

The next parameter is the *half-life time*. This parameter is associated with the reduction of the bacteria populations throughout the dynamics, and thus pose an important parameter in the equilibrium of the gut flora in the Digital Beings. The graphs displaying the evolution can be seen in Figure 5.

The behavior observed in the evolution of this parameter is analogous for both types of DB. There is a significant increase that takes place still at the initial generations, in which the value of the parameter almost saturates the upper limit stipulated for the simulation, and is kept balanced throughout the rest of the evolution. This behavior happens for all three kinds of bacteria, and the value attained is also virtually the same. It indicates that this parameter is essential to the increase in the lifespan of the DBs, and higher values are most valued.

There is, however, a small difference between the standard and diet DB parameters. The increase in the value for the standard DB hap-

pens faster, whereas for the diet DB the parameter takes a longer time to reach its final value. This hints that the increase in the parameter for the diet DB happens in greater balance with changes in other parameters, and in the standard DB it is more independent.

C. Doubling Time

After looking at the half-life time, the question on the behavior of the doubling time naturally arrives. The *doubling time* dictates the growth rate of the bacteria in the gut flora, and together with the half-life time, help to maintain a population balance in the DBs bacteria numbers, being an important factor in the lifespan, remembering that the causes of death of the DBs are either overpopulation or disappearance of a given bacteria in its microbiota. The graphs presenting its evolution are shown in Figure 6. Unlike the half-life time, the behavior of the doubling time is completely different for each DB type.

The most striking detail is that the behavior of the doubling time, for the diet DBs, is similar to that of the half-life time, but now with a sudden reduction in the first generations, with a later slow evolution to its final value. This final value, however, is far from the lower limit imposed on the simulation, which is 0.5. Notice also that, albeit the mean value for one of the populations differ, when considering the standard deviation we see that they are substantially the same, and they evolve together for all populations.

For the standard DB, the difference is radical compared to the diet DB. The overall deviation in the values is significantly smaller, with two populations showing an overall increase in the value, with the same deviation compared to initial values. One of the populations achieve a different value – smaller – than the other two, even considering the deviation. Notice also that the values do not stabilize at a value, like the diet DB, but slowly change until the end of the evolution. The mean values form a pattern that shall be explored further in the conclusions.

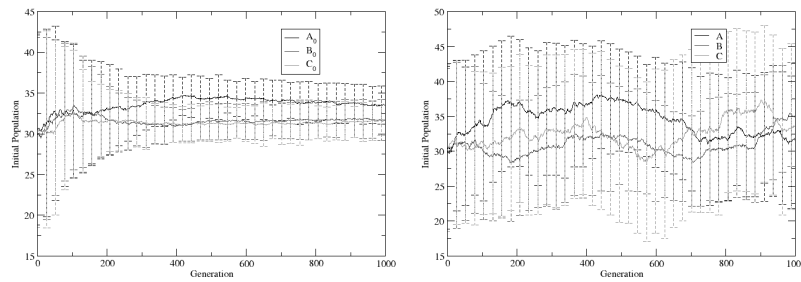


FIG. 4. Evolution of the initial populations for the standard DB (left) and the diet DB (right). When taking the standard deviation into consideration, the difference in the values doesn't prove too significant.

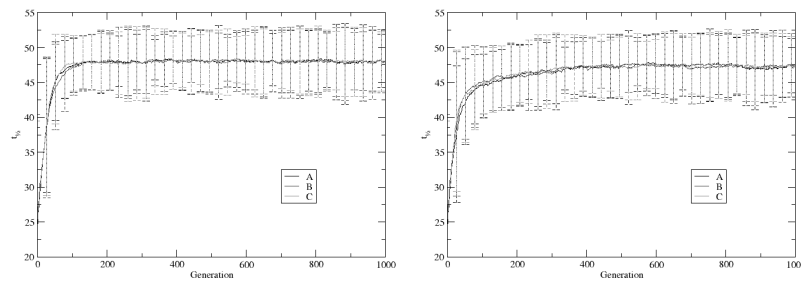


FIG. 5. Graphs showing the evolution of the half-time parameter for the standard DB on the left and for the diet DB on the right. Their overall behavior is the most striking characteristic that can be extracted.

D. Full and Empty Stomach Time

The doubling time determines the rate in which the number of bacteria increase, but they only proliferate when there is food on the DB's stomach. Therefore, the amount of time in which the DB has, or not, food in its stomach is important. This characteristic is regulated by

the *full stomach time* and *empty stomach time* parameters, and as such it is important to understand their evolution. The graphs showing their evolution are shown in Figure 7.

The same overall behavior is seen for both DB types: the empty and full stomach time values are reversed, remembering that the values are constrained by their sum. Nonetheless, the de-

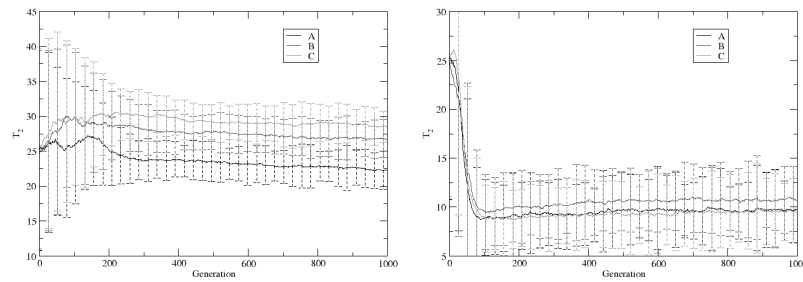


FIG. 6. Evolution of the doubling time parameter for the standard DB (left) and the diet DB (right). Notice the difference in the pattern on the graphs.

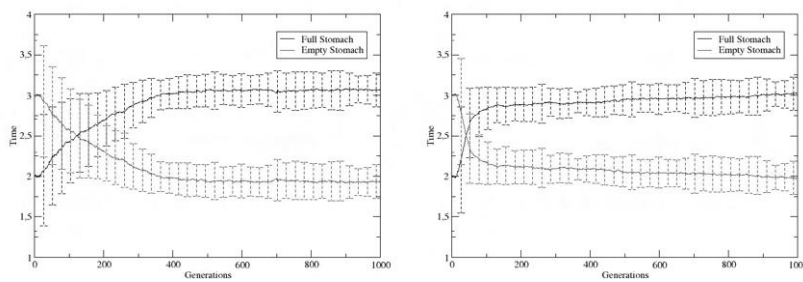


FIG. 7. Evolution of full and empty stomach times. In the left, we see the graph showing the evolution for the standard DB. In the right, the graph showing the evolution for the diet DB.

tails of the evolution is different for each type of DB. For the diet DBs, the reversal happens more suddenly, but the subsequent change happens slowly, with the total reversal – the moment when one parameter assumes the initial value of the other – happening only at later generations. The value of the parameters also do not stabilize: there is a non-zero inclination in both curves.

For the standard DBs, the reversal is slower, taking a longer time to happen, but the total reversal of the parameters happens much faster than that of the diet DBs. After the total reversal, those parameters increase until a final value, at which they remain fixed throughout the rest of the evolution. Notice that again we see a pattern in which the diet DB's parameters increase slower than the standard DB parame-

ters. We shall delve further into this detail in the conclusions.

E. Feeding Pattern

At last, the analysis is not complete without talking about the *feeding pattern*. It is the most important parameter, around which the entire study revolves, important to both the growth and decline of the bacteria populations, and the one that most deeply regulates it, without being a characteristic dependent on the bacteria alone. We now look at its evolution in dept.

The feeding pattern is governed by different parameters in the standard and diet DBs. In the former, the proportion of each kind of food that the DBs ingest throughout a generation varies during its entire life, and cannot be used as a representative of the generation's feeding pattern. Nonetheless, these are influenced by the γ parameters, which represent the sensibility of the DB to the tastes of the bacteria. These parameters are dependent on the bacteria in their gut microbiota, and thus are fixed throughout an entire DB generation, therefore being the best parameter to represent the evolution of the feeding pattern for the standard DBs.

The diet DBs, as their name suggest, follow a strict diet, therefore their sensibility to the bacteria preferences is irrelevant (indeed, the γ parameters are zero for the diet DBs). Nonetheless, since their diet is fixed for each DB in a given generation, this diet itself represent their feeding pattern. In terms of the parameters used in the simulation, we are talking about the proportion of each kind of food that they ingest.

This difference in the parameters representing the feeding pattern is the main difference in the characterization of the DB types, and as mentioned before, is central to the study. The graphs showing the evolution of the feeding pattern, each type of DB with its relevant parameter, can be seen in Figure 8.

For the diet DBs, they develop a preference for the kind of food associated to one type of bacteria, represented by the greater amount of that kind of food ingested by the DBs. As for

the other two, the difference is two slim that do not overcome the error bars, meaning that there is no significant change in interest between one another. The final pattern is a gap between two of the food preferences and the third one.

For the standard DBs, the scenario is different. We observe that the DBs develop a greater taste for the kind of food associated with two distinct bacteria populations, with this taste competing, as the difference in their values is no greater than their deviation. The taste for the food associated with the third bacteria is significantly smaller than the others, meaning it is less desired by the DBs. This is the opposite to the scenario seen for the diet DBs, in which we observe only one dominant bacteria, with the other two competing at smaller values.

This completely opposite result is one of a kind among the parameters, and is very important. Remembering that after the evolution the diet DBs can achieve lifespan values almost 10 times the greater values achieved by the standard DB, the difference shown in their feeding behavior poses the only factor with a significant enough difference to justify this result. None of the other parameters have shown a difference so drastic to justify the obtained results.

A. CONCLUSIONS

Throughout the text we analyzed the evolution of all the main parameters of our models, in order to compare their behavior for both the standard and the diet Digital Beings, and to obtain their relation to the increase in lifespan for the DBs. First we note that none of the bacteria had any special advantage over the others, thus what is relevant in the observed results aren't the numbers or the characteristic for every bacteria, but the overall pattern and behavior shown by the parameters.

From the analysis, we observed that the *initial population* doesn't seem to have a strong influence in the increase in lifespan, given the fact that its variation was slight, and in the diet DB scenario no significant variation was seen whatsoever. In order to have a long lifespan, the

12

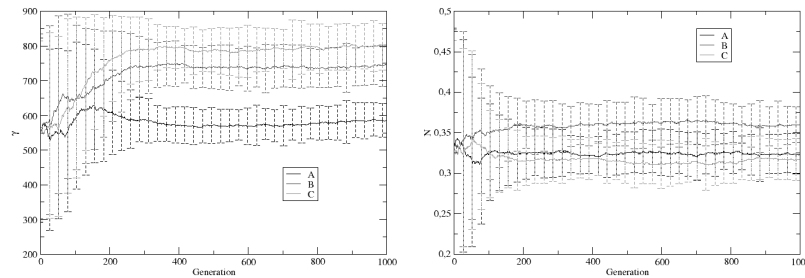


FIG. 8. Graphs depicting the evolution of the feeding pattern for the standard DB (left) and for the diet DB (right).

bacteria in the DB's gut must take a long time to die, as evidenced by the spike in their *half-life time* values, and no bacteria must take longer to die than the other. Besides, they can't take too long to multiply, as shown by the evolution of the *doubling time* parameter: the shorter the time they take to multiply, the longer the DBs are expected to live, as evidenced in the diet DB parameter.

Coupled to that, it is clear that the DBs must spend most of their time with a *ful stomach*, and a lesser time with an *empty stomach*, in order to allow for the bacteria population to stabilize. Most importantly, however, it's the *feeding pattern*, which governs all of the above. There was a total opposition on the patterns, and from the diet DB pattern there's a hint that, for a longer lifespan, only one bacteria preference should be allowed.

These results were drawn by considering the parameters one by one. The biggest, and most interesting results, however, are obtained when we look at the evolution of the parameters as a whole, and compare the outcomes. By doing that, we see that not only a longer half-life time and a smaller doubling time contributes to a longer lifespan, but a combination of both represent the optimal condition for the longest

lifespans. On top of that, but the doubling time pattern is directly associated to that of the feeding pattern: the bacteria who receives the most amount of food is the one that takes longer to multiply, and vice-versa. This can be seen clearly when comparing both the pattern in the doubling time graphs with those on the feeding pattern graphs. One more feature that we can observe is that a longer adaptation time among the parameters seem to be key in allowing the hosts to have a longer lifespan. This longer adaptation time can be seen in the *half-life time*, *doubling time* and *full and empty stomach time* parameters for the diet DBs, whereas the change in the standard DB generations is faster. These characteristics combined form the structure for a long-lived Digital Being.

Nonetheless, it is important to note that these results are only valid for the single simulation we presented in the text. The genetic algorithm rely on probabilities and chance, this means that it is not deterministic. Take, for instance, the fact that even though no bacteria had any advantage over the others, they presented different behaviors. This means that if we were to do another run of the simulation, we could expect completely different results as outputs. Thus, for the study we made, the results presented

above are relevant, but if we were trying to define the reasons and characteristics that under- mine the long-living characteristic of a popu- lation, we wouldn't have enough data. If one wished to do such a study, an statistical study comparing many evolution trajectories and ex-

tracting their key characteristics would prove extremely significant, granting more general re- sults and information, and providing a deeper insight on the mechanisms governing the inter- action between the lifespan and the gut micro- biota of a living being.

Parte IV

Conclusões Gerais

10 Conclusão

10.1 Recapitulação

Nessa tese, começamos por apresentar e expor, de maneira narrativa e didática, conceitos como física computacional, computação de auto desempenho e algoritmos bioinspirados. Embora tenham um grande arcabouço técnico por trás delas, essas áreas do conhecimento estão tão próximas ao assunto que abordamos aqui que se tornou fundamental que tivéssemos uma ideia, mesmo que intuitiva, do que elas tratam. Ao introduzirmos esses conceitos, também demos uma noção histórica de como a física computacional surgiu como uma nova maneira de se pensar e modelar sistemas físicos. Falamos também de alguns de seus maiores sucessos e de como a introdução de técnicas de ciência da computação podem torná-la (e têm a tornado) uma poderosa aproximação à compreensão e estudo de sistemas nas mais diversas aplicações.

Uma vez passada a introdução, seguimos para a apresentação das técnicas computacionais relevantes no contexto desse trabalho. Preferimos apresentar primeiro as técnicas mais tradicionais no contexto de física computacional. No capítulo 2, discutimos técnicas que permitem modelar sistemas formados com átomos e moléculas. Devido a complexidade de técnicas que existem na literatura, dividimos as abordagens comumente utilizadas para tal em três grupos: (i) A abordagem *ab initio*, que aplica diretamente mecânica quântica ao tratamento dos problemas. Embora seja a abordagem tida como mais precisa, lembramos que ela tem elevado custo computacional. (ii) A abordagem semi-empírica, que também aplica mecânica quântica diretamente, porém usa cálculos prévios ou parametrizações experimentais para anular ou não ter que calcular algumas das integrais que surgiriam em estudos do primeiro grupo. No entanto, ressaltamos que, embora ela seja mais aproximada do que o primeiro grupo, o uso de dados experimentais ajuda a modelar problemas que seriam muito complexos se tratados com o primeiro grupo de métodos. (iii) A abordagem de mecânica molecular, por sua vez, é uma aproximação clássica dos últimos dois grupos de métodos, onde tratamos o sistema apenas como partículas pontuais (que representam os átomos) que interagem via um potencial ou campo de força (que representa todas as interações relevantes do sistema estudado). Como os cálculos que restam ao aplicar esse tipo de modelagem são bem mais simples do que os apresentados nos primeiros dois grupos, essa terceira abordagem é ideal para tratar sistemas com muitos corpos. Essas definições foram seguidas de descrições mais detalhadas que, de uma maneira simplista, introduzem o leitor a alguns dos parâmetros a serem considerados e escolhas que devem ser tomadas ao tratar um sistema via modelagem molecular.

No capítulo 3, apresentamos discursivamente as principais ideias por trás de uma

abordagem micromagnética, sem entrar em grandes detalhes da derivação das equações (seguindo o estilo escolhido para essa tese). Apresentamos as aproximações necessárias para a obtenção do modelo de campo contínuo a partir do modelo de Heisenberg. Em seguida, apresentamos a equação de Brown para o micro magnetismo, que dá as soluções estáticas do campo magnetização, e a equação de Landau-Lifshitz-Gilbert, que dá a evolução temporal do campo magnetização. Uma vez que essas equações são analíticas e descrevem campos contínuos, dedicamos também uma breve seção para abordar como o modelo é tratado computacionalmente.

Dedicamos o capítulo 4 à introdução de termos e ideias relacionados ao estudo de sistemas dinâmicos, para familiarizar o leitor à terminologia e as técnicas mais comuns nesse campo da matemática. Discutimos a diferença do termo dinâmica usado aqui e o termo dinâmica comumente usado em física, deixando claro que sistemas dinâmicos incluem, mas são muito mais gerais do que sistemas de mecânica clássica. Ilustramos essa generalidade e sua aplicabilidade via três exemplos tradicionais nesse campo de estudo: A equação de logística (exemplificada derivando a distribuição de Fermi-Dirac), o mapa logístico (versão discreta e caótica da equação de logística) e o sistema predador-presa (Exemplificado com o sistema de um único predador estritamente carnívoro e uma única presa estritamente herbívora).

Uma vez introduzidas as ideias de sistemas dinâmicos, no capítulo 5 falamos sobre técnicas de otimização bioinspiradas, que, no fundo, consistem no uso de sistemas dinâmicos discretos que nos permitem nos aproximar sistematicamente de um ponto ótimo de uma função. Nesse capítulo definimos precisamente o que é um problema de otimização e mostramos três técnicas bioinspiradas para a solução dos mesmos: O PSO, o Métodos dos Sapos e os Algoritmos Genéticos.

Embora tenhamos apresentado ideias avançadas no que diz respeito às técnicas e abordagens metodológicas, o texto da introdução e da metodologia desta tese tem como principal função apresentar as ideias centrais para estudantes que seguem ou que entrarão futuramente para o grupo. Embora demonstrações rigorosas não tenham sido mostradas, focamos em apresentar descrições e argumentos que sustentam as ideias apresentadas, bem como em informar fontes complementares para o estudo individual.

Nos resultados, por sua vez, apresentamos diretamente os trabalhos que foram desenvolvidos em paralelo a esta tese, aplicando as técnicas descritas aqui. Como essas técnicas permitiram o estudo de uma gama de temas, dividimos os resultados em quatro capítulos.

Apresentamos dois trabalhos que têm como base a colaboração com o grupo NANO-UFJF no estudo do óxido de grafeno, e estes se encontram no capítulo 6. No primeiro artigo, usamos métodos quânticos (do primeiro e segundo grupo, como descritos na seção 2.1) para criar um modelo molecular para o óxido de grafeno que se tornou base

de vários outros estudos. No segundo, usamos técnicas numéricas de otimização computacional análogas às de otimização de geometria molecular para encontrar a de-convolução de picos em espectros experimentais de XPS.

No capítulo 7.1, introduzimos um dos trabalhos feitos em paralelo a esta tese que usou técnicas de modelagem molecular via mecânica clássica (terceiro grupo descrito na seção 2.1) para tratar as dinâmicas moleculares enquanto usou cálculos quânticos (do primeiro e segundo grupo) para realizar cálculos estacionários de energia e níveis eletrônicos. Neste artigo, apresentamos um dispositivo oscilador termicamente ativado feito a base de flocos de nanografeno, podendo atingir frequências da ordem de meio tera Hertz.

Partindo para a aplicação de novas técnicas no contexto de física computacional, apresentamos no capítulo 8 três exemplos de trabalhos que foram e estão sendo desenvolvidos em nosso grupo. Na seção 8.1, falamos de um modelo construído a partir de algoritmos genéticos, capaz de modelar o crescimento CVD de grafeno a partir de diversos precursores, ilustrando com os resultados já obtidos até o momento. Na seção 8.2, usamos também os algoritmos genéticos, mas agora para a obtenção de fulerenos de formas exóticas que podem ser usados para estudos das mais diversas finalidades. Já na seção 8.3, mostramos como o algoritmo dos sapos (nossa própria adaptação do PSO) pode ser usado para o tratamento de dados de saídas de códigos de dinâmica micromagnética visando a obtenção de medidas tais como a posição, raio e expoente s de skyrmions.

Fechando os resultados, no capítulo 9 apresentamos um trabalho que toma vantagem da generalidade dos sistemas dinâmicos para abordar um problema não tradicionalmente estudado em física. No préprint apresentado, estudamos um modelo minimalista para um assunto novo em biologia, a interação da flora intestinal com os hábitos alimentares do hospedeiro. O modelo apresentado combina ideias de algoritmos genéticos com sistemas dinâmicos para criar cobaias virtuais (chamadas de DBs) e reproduzir experimentos da literatura onde as cobaias eram ratos.

10.2 Lista completa de publicações

Os trabalhos aqui apresentados foram escolhidos e mostrados numa ordem que reforçasse o poder da física computacional e suas técnicas tradicionais, mas que também validasse a versatilidade e poder das técnicas modernas que foram introduzidas nos dois últimos capítulos da metodologia. Embora tenhamos dado destaque aos artigos citados acima, segue a lista completa de publicações que antecede e que se dão em paralelo a esta tese, bem como as futuras publicações que já estão em processo de elaboração ou revisão.

Artigos publicados durante o doutorado

1. [PREPRINT] **Suppression of the skyrmion Hall effect in planar nanomagnets by the magnetic properties engineering: Skyrmion transport on nanotracks with magnetic strips**
D Toscano, JPA Mendonça, ALS Miranda, F Sato, PZ Coura, SA Leonel
arXiv preprint arXiv:1912.03403 2019
2. **Modeling a Hypothetical Zombie Outbreak Can Save Us from Real-World Monsters**
JPA de Mendonça, LMV Teixeira, F Sato, LRN Ferreira
The Mathematical Intelligencer 41 (3), 72-79 2019
arXiv preprint arXiv:1802.10443 2018
3. [PREPRINT] **Digital Beings as an option to study gut flora evolution and adaptation**
JPA de Mendonça, LMV Teixeira, F Sato
arXiv preprint arXiv:1909.04560 2019
4. **High-Frequency Oscillator Based on Nano Graphene**
JPA de Mendonça, JPC Silva, F Sato
Brazilian Journal of Physics 49 (4), 488-493 2019
5. **Electronic properties and vibrational spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M= Ni, Cu) Tutton's salt: DFT and experimental study**
Santunu Ghosh, Saif Ullah, João PA de Mendonça, Luciano G Moura, Marcos G Menezes, Leonã S Flôres, Tiago S Pacheco, Luiz FC de Oliveira, Fernando Sato, Sukarno O Ferreira
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 218, 281-292 2019
6. [PREPRINT] **The Frogs Method: A Bioinspired Algorithm For Micromagnetic Dynamics Skyrmion Data Extraction**
João Paulo Almeida de Mendonça, Isaac Andrade Santece, Marwel Gama Monteiro Jr, Sidiney Andrade Leonel, Pablo Zimmermann Coura, Fernando Sato
arXiv preprint arXiv:1906.11375 2019
7. **Graphene oxide in water: a systematic computational experimental study**
Valdemir Ludwig, João Paulo Almeida de Mendonça, Alessandro Henrique de Lima, Zélia Maria Da Costa Ludwig, Geórgia Maria Amaral Junqueira, Welber Gianini Quirino, Fernando Sato
Graphene Technology, 1-8 2019

8. **Growth and characterization of ammonium nickel-copper sulfate hexahydrate: A new crystal of Tutton's salt family for the application in solar-blind technology**
Santunu Ghosh, Alessandro H Lima, Leonã S Flôres, Tiago S Pacheco, Ananias A Barbosa, Saif Ullah, João PA de Mendonça, Luiz FC Oliveira, Welber G Quirino
Optical Materials 85, 425-437 2018
9. **The role of sulfate in the chemical synthesis of graphene oxide**
João Paulo A de Mendonça, Alessandro H Lima, Juan C Roldao, Jefferson da S Martins, Georgia MA Junqueira, Welber G Quirino, Fernando Sato
Materials Chemistry and Physics 215, 203-210 2018
10. [COVER] **Modeling surface energy in porous metallic nanostructures**
JPA de Mendonça, MG Monteiro, S de Andrade Leonel, F Sato
The European Physical Journal B 91 (5), 88 2018
11. **Exploring the effect of substitutional doping on the electronic properties of graphene oxide**
EBV Freire, JPA de Mendonça, S Ullah, GMA Junqueira, F Sato
Journal of materials science 53 (10), 7516-7526 2018
12. **Reduced graphene oxide prepared at low temperature thermal treatment as transparent conductors for organic electronic applications**
AH Lima, JP Mendonça, M Duarte, F Stavale, C Legnani, GSG De Carvalho, IO Maciel, F Sato, B Fragneaud, WG Quirino
Organic Electronics 49, 165-173 2017
13. **Structural and vibrational study of graphene oxide via coronene based models: theoretical and experimental results**
João Paulo Almeida de Mendonça, Alessandro Henrique de Lima, Georgia Maria Amaral Junqueira, Welber Gianini Quirino, Cristiano Legnani, Indhira Oliveira Maciel, Fernando Sato
Materials Research Express 3 (5), 055020 2016
14. **Enhancement of nonlinear optical properties of graphene oxide-based structures: push-pull models**
GMA Junqueira, JPA Mendonça, AH Lima, WG Quirino, F Sato
RSC Advances 6 (97), 94437-94450 2016

Artigos publicados anteriormente

1. [PROCEEDINGS] **Phase transition and nanowire dormation in B2 and B19 NiTi metallic alloys**
MGM Junior, JPA Mendonça, DMV Silva, PZ Coura, SA Leonel, F Sato
Blucher Physics Proceedings 1 (3), 103-106 2015
2. [PROCEEDINGS] **The Method of Selection Laws and its Applications to Crystallography**
JPA de Mendonça, MGM Junior, S de Andrade Leonel, F Sato
Blucher Physics Proceedings 1 (3), 75-84 2015

Artigos em processo de publicação

1. [PROCEEDINGS] **Genetic Algorithm to search for exotically shaped fullerenes**
Lohan R. N. Ferreira, João Paulo A. de Mendonça, Fernando Sato
Em revisão
2. **Suppression of the skyrmion Hall effect in planar nanomagnets by the magnetic properties engineering: Skyrmion transport on nanotracks with magnetic strips**
D Toscano, JPA Mendonça, ALS Miranda, F Sato, PZ Coura, SA Leonel
Em revisão
3. **The Frogs Method: A Bioinspired Algorithm For Micromagnetic Dynamics Skyrmion Data Extraction**
João Paulo Almeida de Mendonça, Isaac Andrade Santece, Maxwell Gama Monteiro Jr, Sidiney Andrade Leonel, Pablo Zimmermann Coura, Fernando Sato
Em revisão
4. **Estudo da Formação de Nanofios e do Processo de Memória de Forma em Ligas Metálicas de NiTi**
Maxwel Gama Monteiro Junior, João Paulo Almeida de Mendonça, Fernando Sato
Aceito para publicação, Principia – Caminhos da Iniciação Científica
5. **Origin of optical bandgap fluctuations in graphene oxide**
A.H. Lima, C.T. Tavares, C.S. Cunha, N.C. Vicentini, G.R. Carvalho, B. Fagnaud, I.O. Maciel, C. Legnani, W.G. Quirino, L.F.C. Oliveira, F. Sato, J.P.A. Mendonça
Colóquio convidado para a revista The European Physical Journal B, em revisão

10.3 Considerações pessoais e Perspectivas

Este documento traz consigo um compêndio de tópicos que resume os quatro anos de doutoramento e os últimos dez anos em que fiz parte do Laboratório de Simulação Computacional, no Grupo de Física da Matéria Condensada do Departamento de Física da UFJF. Nele, viso não somente cumprir as exigências para a obtenção do grau de Doutor em Física, como também documentar minha contribuição para a academia e para o meu grupo de pesquisa, de forma que seja acessível e sirva de referência de estudo para futuros alunos e integrantes do grupo.

Conforme discutimos ao longo do texto, a física computacional por si só já têm um arcabouço de técnicas poderosíssimas, que podem ser aplicadas a diversos sistemas. Revisitamos algumas dessas técnicas ao longo do texto e suas aplicações nas quais eu estive diretamente envolvido.

Contudo, também apresentamos novas técnicas que ajudei a introduzir no grupo ao longo dos anos. O uso de algoritmos bioinspirados acoplados aos métodos tradicionais se mostrou uma ferramenta muito poderosa, que viabilizou vários estudos que seriam antes impraticáveis por conta de nossa infraestrutura computacional ou até mesmo por falta de outros métodos alternativos. Além disso, a introdução do estudo de sistemas dinâmicos (que incluiu a elaboração e aplicação de uma disciplina para os alunos do grupo) acabou por abrir ainda mais nossas possibilidades de aplicações, tornando possíveis projetos em colaboração com outros grupos e originando publicações científicas e voltadas para o ensino e popularização da física.

Embora esta tese marque a finalização de uma etapa de trabalho, vários outros projetos associados ao conteúdo aqui mostrado estão em andamento. Dentre estes projetos, destaco o estudo de modelagem do crescimento de materiais 2D via CVD. Este trabalho, que teve parte apresentada aqui, segue em desenvolvimento em duas frentes. Experimentalmente, esperamos medidas para a finalização dos resultados mostrados aqui e elaboração de artigo para publicação.

Já do ponto de vista de simulação, foi elaborado um segundo modelo capaz de abordar a fase mesoscópica do crescimento e reproduzir resultados macroscópicos da forma de flocos de grafeno CVD encontrados na literatura. Em 2009, Gravner e Griffeath introduziram um sistema dinâmico discreto no espaço e no tempo (3D+T) que é capaz de gerar modelos (chamados de *snowflakes*) que reproduzem a forma de muitos flocos de neve naturais [78]. O principal sucesso de seu modelo é que ele possui um grande conjunto de parâmetros, com paralelo direto a observáveis físicos. Estes parâmetros podem ser ajustados para reproduzir flocos de neve muito complexos, que só foram fotografados alguns anos depois. Tendo em mente as semelhanças e diferenças dos processos físicos que ocorrem numa câmara de CVD e no processo de crescimento de cristais naturais, adaptamos

o modelo de Gravner e Griffeath para o cenário do crescimento via CVD. O código já foi testado e resultados já foram tomados para dados aleatórios. O modelo está em etapa de parametrização, mas já apresenta resultados promissores.

Dois projetos também seguem em andamento junto a alunos de iniciação científica: O primeiro visa o uso de algoritmos de otimização bioinspirados e de cálculos tradicionais de modelagens molecular para a otimização das propriedades de grafeno dopado e com defeitos, visando aplicações específicas. Aqui, queremos usar algoritmos evolutivos para otimizar certos valores (como reatividade ou função trabalho) de interesse para aplicações (tais como catálise ou uso em dispositivos de eletrônica orgânica).

O segundo, por sua vez, visa usar algoritmos evolutivos e sistemas dinâmicos para estudar o impacto de leis de pesca sobre o tamanho médio do pescado ao longo dos anos. Este trabalho se baseia em resultados de Hard *et al.* [79] que analisavam qualitativamente dados históricos de pesca e levantaram a possibilidade de que leis que limitam um tamanho mínimo para pesca podem fazer com que populações píceas se adaptem, de forma que suas curvas de crescimento não cheguem ao valor de pesca ou demorem para atingi-lo. Desenvolvemos um modelo computacional que reproduz uma população de peixes de uma espécie nativa e de interesse comercial brasileiro, sobre a qual aplicaremos uma pressão evolutiva artificial que modela a pesca. Nossos resultados parciais confirmam o que foi sugerido pelo trabalho citado. Nosso objetivo final é sugerir uma estratégia legal que viabilize a pesca esportiva e amadora, mas que proteja as espécies de pescado e mantenha a qualidade dos peixes.

Além dos projetos acima citados, existem alguns outros em paralelo sustentando a histórica cooperação que firmamos com o grupo NANO-UFJF, focados na modelagem molecular do óxido de grafeno. Ainda iniciamos uma série promissora de colaborações com o Laboratório de Física Aplicada da UFJF, focando em uso de sistemas dinâmicos para estudo de sistemas biológicos e análise de medidas experimentais.

Tendo em vista as ideias, publicações, trabalhos e projetos mostrados ao longo deste texto, termino esta tese com o desejo de que o foi visto aqui sirva ao leitor como inspiração e como motivação para aumentar seu ferramental de métodos e diversificar sua abordagem, seja qual for o seu campo de estudo. Um físico computacional, bem como qualquer cientista que lide com a modelagem de sistemas naturais, só tem a ganhar com o aprendizado de novas técnicas e modelos computacionais. Ao leitor iniciante, deixo também a recomendação de procurar os materiais auxiliares citados ao longo do texto caso haja interesse de se aprofundar nos métodos que vimos aqui.

Referências

- 1 FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. *The Feynman lectures on physics, Vol. I: The new millennium edition: mainly mechanics, radiation, and heat*. [S.l.]: Basic books, 2011. Citado na página 14.
- 2 SHIELDS, C. *The Oxford Handbook of Aristotle*. Oxford University Press, 2012. (Oxford Handbooks). ISBN 9780199938438. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=FyFpAgAAQBAJ>>. Citado na página 14.
- 3 HUTTEN, E. H. The language of modern physics. 1958. Citado na página 14.
- 4 STEINHAEUER, J. Observation of self-amplifying hawking radiation in an analogue black-hole laser. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 11, p. 864, 2014. Citado na página 15.
- 5 HODGES, A. *Alan Turing: The Enigma: The Enigma*. [S.l.]: Random House, 2012. Citado na página 15.
- 6 MACKINTOSH, A. R. Dr. atanasoff's computer. *Scientific American*, JSTOR, v. 259, n. 2, p. 90–96, 1988. Citado na página 15.
- 7 METROPOLIS, N.; ULAM, S. The monte carlo method. *Journal of the American statistical association*, Taylor & Francis, v. 44, n. 247, p. 335–341, 1949. Citado 3 vezes nas páginas 15, 40 e 43.
- 8 ULAM, S.; RICHTMYER, R.; NEUMANN, J. V. Statistical methods in neutron diffusion. *LAMS-551, Los Alamos National Laboratory*, p. 1–22, 1947. Citado na página 15.
- 9 NEUMANN, J. V.; BURKS, A. W. et al. Theory of self-reproducing automata. *IEEE Transactions on Neural Networks*, v. 5, n. 1, p. 3–14, 1966. Citado na página 15.
- 10 ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 31, n. 2, p. 459–466, 1959. Citado na página 15.
- 11 GREAT Internet Mersenne Prime Search - PrimeNet. 2019. Disponível em: <<https://www.mersenne.org/>>. Citado na página 16.
- 12 DAGUM, L.; MENON, R. Openmp: An industry-standard api for shared-memory programming. *Computing in Science & Engineering*, IEEE, n. 1, p. 46–55, 1998. Citado na página 17.
- 13 WALKER, D. W. *Standards for message-passing in a distributed memory environment*. [S.l.], 1992. Citado na página 17.
- 14 GABRIEL, E. et al. Open mpi: Goals, concept, and design of a next generation mpi implementation. In: SPRINGER. *European Parallel Virtual Machine/Message Passing Interface Users' Group Meeting*. [S.l.], 2004. p. 97–104. Citado na página 17.

- 15 CUDA C Best Practices Guide. <http://developer.nvidia.com/nvidia-gpu-computing-documentation>: NVIDIA, 2011. Citado na página 17.
- 16 SANDERS, J.; KANDROT, E. *CUDA by Example: An Introduction to General-Purpose GPU Programming*. 1. ed. [S.l.]: Addison-Wesley Professional, 2010. Paperback. ISBN 0131387685. Citado na página 17.
- 17 M.RESCH et al. *High Performance Computing on Vector Systems*. Berlin: Springer-Verlag, 2010. Citado na página 17.
- 18 CHEN, Z.-Y. et al. 64-qubit quantum circuit simulation. *Science Bulletin*, Elsevier, v. 63, n. 15, p. 964–971, 2018. Citado na página 17.
- 19 PERILLA, J. R. et al. Molecular dynamics simulations of large macromolecular complexes. *Current opinion in structural biology*, Elsevier, v. 31, p. 64–74, 2015. Citado na página 17.
- 20 COOK, S. The p versus np problem. *The millennium prize problems*, p. 87–104, 2006. Citado na página 18.
- 21 P vs NP Problem. Disponível em: <<https://www.claymath.org/millennium-problems/p-vs-np-problem>>. Citado na página 18.
- 22 ISING, E. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, Springer, v. 31, n. 1, p. 253–258, 1925. Citado na página 18.
- 23 LEACH, A. R.; LEACH, A. R. *Molecular modelling: principles and applications*. [S.l.]: Pearson education, 2001. Citado na página 22.
- 24 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Citado na página 24.
- 25 JONES, J. E. On the determination of molecular fields.—ii. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 106, n. 738, p. 463–477, 1924. Citado na página 25.
- 26 ROSATO, A. et al. Why the brazil nuts are on top: Size segregation of particulate matter by shaking. *Physical Review Letters*, APS, v. 58, n. 10, p. 1038, 1987. Citado na página 25.
- 27 MÖBIUS, M. E. et al. Brazil-nut effect: Size separation of granular particles. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 414, n. 6861, p. 270, 2001. Citado na página 25.
- 28 RAPPÉ, A. K. et al. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American chemical society*, ACS Publications, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, 1992. Citado na página 25.
- 29 TERSOFF, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B*, APS, v. 39, n. 8, p. 5566, 1989. Citado na página 25.

- 30 TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, APS, v. 37, n. 12, p. 6991, 1988. Citado na página 25.
- 31 BROOKS, B. R. et al. Charmm: the biomolecular simulation program. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 30, n. 10, p. 1545–1614, 2009. Citado na página 25.
- 32 CASE, D. A. et al. *Amber 10*. [S.l.], 2008. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 72.
- 33 DUIN, A. C. V. et al. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 105, n. 41, p. 9396–9409, 2001. Citado na página 25.
- 34 CLERI, F.; ROSATO, V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, APS, v. 48, n. 1, p. 22, 1993. Citado na página 25.
- 35 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. Citado na página 26.
- 36 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 27.
- 37 DEWAR, M. J. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 72.
- 38 STEWART, J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods ii. applications. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 10, n. 2, p. 221–264, 1989. Citado na página 27.
- 39 STEWART, J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods v: modification of nndo approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular modeling*, Springer, v. 13, n. 12, p. 1173–1213, 2007. Citado na página 27.
- 40 BROWN, W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 130, p. 1677–1686, Jun 1963. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.130.1677>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- 41 LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies [re-editado]. In: *Perspectives in Theoretical Physics*. [S.l.]: Elsevier, 1992. p. 51–65. Citado na página 28.
- 42 BUTCHER, J. C. *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations, 3rd Edition*. 3rd. ed. [S.l.]: Wiley, 2016. Citado na página 30.
- 43 RUNGE, C. Ueber die numerische auflösung von differentialgleichungen. *C. Math. Ann.*, Springer, v. 46, p. 167, 1895. Citado na página 30.
- 44 SÜLI, E.; MAYERS, D. F. *An Introduction to Numerical Analysis*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2003. Citado na página 30.

- 45 MCLACHLAN, R.; MODIN, K.; VERDIER, O. A minimal-variable symplectic integrator on spheres. *Math. Comp.*, American Mathematical Society, v. 86, p. 2325–2344, 2017. Citado na página 30.
- 46 DAVIDS, K.; ARAÚJO, D.; SHUTTLEWORTH, R. Applications of dynamical systems theory to football. *Science and football V*, Routledge London, v. 537, p. 550, 2005. Citado na página 33.
- 47 FRY, H. *The mathematics of love: Patterns, proofs, and the search for the ultimate equation*. [S.l.]: Simon and Schuster, 2015. Citado na página 33.
- 48 FERMI, E. Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico. *Rendiconti Lincei*, v. 145, 1926. Citado na página 34.
- 49 DIRAC, P. A. M. On the theory of quantum mechanics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 112, n. 762, p. 661–677, 1926. Citado na página 34.
- 50 LAIRD, A. K. Dynamics of tumour growth. *British journal of cancer*, Nature Publishing Group, v. 18, n. 3, p. 490, 1964. Citado na página 34.
- 51 YIN, X.; ZELENAY, P. Kinetic models for the degradation mechanisms of pgm-free orr catalysts. *ECS Transactions*, The Electrochemical Society, v. 85, n. 13, p. 1239–1250, 2018. Citado na página 34.
- 52 DUONG-VAN, M. The physics of the logistic map in the continuous-time limit. *Physics Letters A*, v. 151, n. 9, p. 493 – 499, 1990. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960190904673>>. Citado na página 35.
- 53 PHATAK, S.; RAO, S. S. Logistic map: A possible random-number generator. *Physical review E*, APS, v. 51, n. 4, p. 3670, 1995. Citado na página 35.
- 54 LOTKA, A. J. Contribution to the theory of periodic reactions. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 14, n. 3, p. 271–274, 2002. Citado na página 37.
- 55 MALASPINA, U.; FONT, V. The role of intuition in the solving of optimization problems. *Educational Studies in Mathematics*, Springer, v. 75, n. 1, p. 107–130, 2010. Citado na página 39.
- 56 HESTENES, M. R.; STIEFEL, E. *Methods of conjugate gradients for solving linear systems*. [S.l.]: NBS Washington, DC, 1952. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 61.
- 57 CLERC, M. Standard particle swarm optimisation. 2012. Citado na página 41.
- 58 BRATTON, D.; KENNEDY, J. Defining a standard for particle swarm optimization. In: IEEE. *Swarm Intelligence Symposium, 2007. SIS 2007. IEEE*. [S.l.], 2007. p. 120–127. Citado na página 41.
- 59 DARWIN, C. *On the origin of species, 1859*. [S.l.]: Routledge, 2004. Citado na página 45.

- 60 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado na página 48.
- 61 FREIRE, E. B. et al. Exploring the effect of substitutional doping on the electronic properties of graphene oxide. *Journal of materials science*, Springer, v. 53, n. 10, p. 7516–7526, 2018. Citado na página 49.
- 62 MENDONÇA, J. P. A. de et al. The role of sulfate in the chemical synthesis of graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 215, p. 203–210, 2018. Citado na página 49.
- 63 JUNQUEIRA, G. M. A. et al. Enhancement of nonlinear optical properties of graphene oxide-based structures: push–pull models. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 97, p. 94437–94450, 2016. Citado na página 49.
- 64 LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/321/5887/385.abstract>>. Citado na página 71.
- 65 MADAKAM, S.; RAMASWAMY, R.; TRIPATHI, S. Internet of things (iot): A literature review. *Journal of Computer and Communications*, Scientific Research Publishing, v. 3, n. 05, p. 164, 2015. Citado na página 71.
- 66 BARTOLOMEO, A. D. Graphene schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction. *Physics Reports*, Elsevier, v. 606, p. 1–58, 2016. Citado na página 71.
- 67 SCHWIERZ, F. Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 7, p. 487, 2010. Citado na página 71.
- 68 SUN, D.-M. et al. A review of carbon nanotube-and graphene-based flexible thin-film transistors. *Small*, Wiley Online Library, v. 9, n. 8, p. 1188–1205, 2013. Citado na página 71.
- 69 TIAN, H. et al. A graphene-based resistive pressure sensor with record-high sensitivity in a wide pressure range. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 8603, 2015. Citado na página 71.
- 70 MILLER, J. R.; OUTLAW, R.; HOLLOWAY, B. Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 329, n. 5999, p. 1637–1639, 2010. Citado na página 71.
- 71 POREZAG, D. et al. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Physical Review B*, APS, v. 51, n. 19, p. 12947, 1995. Citado na página 72.
- 72 MENDONÇA M. G. MONTEIRO JUNIOR, S. A. L. F. S. J. P. A. The method of selection laws and its applications to crystallography. *Blucher Physics Proceedings*, v. 1, n. 3, p. 46 – 46, 2015. ISSN 2358-2359. Disponível em: <www.proceedings.blucher.com.br/article-details/the-method-of-selection-lawsand-its-applications-to-crystallography-14397>. Citado na página 79.

- 73 SKYRME, T. H. R. A unified field theory of mesons and baryons. *Nuclear Physics*, Elsevier, v. 31, p. 556–569, 1962. Citado na página 98.
- 74 MENDONÇA, J. P. A. de et al. Modeling a hypothetical zombie outbreak can save us from real-world monsters. *The Mathematical Intelligencer*, v. 41, n. 3, p. 72–79, Sep 2019. ISSN 1866-7414. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00283-019-09893-9>>. Citado na página 129.
- 75 HEHEMANN, J.-H. et al. Transfer of carbohydrate-active enzymes from marine bacteria to japanese gut microbiota. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 464, n. 7290, p. 908, 2010. Citado na página 129.
- 76 FILIPPO, C. D. et al. Impact of diet in shaping gut microbiota revealed by a comparative study in children from europe and rural africa. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 107, n. 33, p. 14691–14696, 2010. Citado na página 129.
- 77 ALCOCK, J.; MALEY, C. C.; AKTIPIS, C. A. Is eating behavior manipulated by the gastrointestinal microbiota? evolutionary pressures and potential mechanisms. *Bioessays*, Wiley Online Library, v. 36, n. 10, p. 940–949, 2014. Citado na página 129.
- 78 GRAVNER, J.; GRIFFEATH, D. Modeling snow-crystal growth: A three-dimensional mesoscopic approach. *Physical Review E*, APS, v. 79, n. 1, p. 011601, 2009. Citado na página 151.
- 79 HARD, J. J. et al. Evolutionary consequences of fishing and their implications for salmon. *Evolutionary Applications*, Wiley Online Library, v. 1, n. 2, p. 388–408, 2008. Citado na página 152.
- 80 HIRSCH, M. W.; SMALE, S.; DEVANEY, R. L. *Differential equations, dynamical systems, and an introduction to chaos*. [S.l.]: Academic press, 2012. Citado na página 160.
- 81 TEMAM, R. *Infinite-dimensional dynamical systems in mechanics and physics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. Citado na página 160.

Apêndices

APÊNDICE A – Tópicos em Sistemas Dinâmicos

Nosso intuito aqui é tentar formalizar um pouco mais a ideia matemática do que é um sistema dinâmico e quais são as suas propriedades, de uma maneira que seja didática e expositiva, ao mesmo tempo que suficiente para estudantes de nível superior. Para tal, vamos formalizar as definições e derivar algumas propriedades básicas, porém não iremos nos atentar à demonstração de todos os teoremas.

Uma vez que esta é uma grande área de estudo, o leitor que desejar se aprofundar um pouco mais no tema pode consultar as referências passadas ao longo da Metodologia, ou até consultar um bom livro texto da área¹.

A.1 Construindo passo a passo uma definição mais rigorosa de SD

Para chegarmos à nossa definição, vamos partir de algumas outras definições e teoremas auxiliares. Antes de cada teorema, é importante ter claro cada definição anterior, por isso, gastaremos algum tempo entre elas detalhando as considerações ou ilustrando com exemplos.

Definição 1. *Uma equação diferencial autônoma é uma equação que pode ser reduzida à forma*

$$\dot{r} = V(r) \tag{A.1}$$

onde $r : S \rightarrow \mathbb{R}^n$, S é um espaço de parâmetros e $V : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ é um campo vetorial contínuo.

Em outras palavras, chamamos de autônoma uma equação diferencial onde a variação de r depende, no máximo, somente de r . Ela não pode depender diretamente do parâmetro que recebe de S , por exemplo. Mas pode ser que V seja uma constante, não dependendo nem de r . Nesse último caso, a equação ainda se encaixaria na definição anterior. Já se houver outras dependências que não em r , a equação diferencial é dita não-autônoma.

Nesse sentido, podemos dizer que a equação diferencial $\dot{\vec{v}} = -\vec{g} - \lambda\vec{v}$ é autônoma. Por outro lado, a equação $\dot{x} = at$ não é autônoma, pois depende explicitamente de t .

¹ Recomendação pessoal: [80, 81]. O primeiro é mais introdutório (o que não significa simples ou fácil) e com uma linguagem mais voltada para matemática. O segundo é mais avançado, porém tem uma linguagem mais próxima da que usamos em física.

Definição 2. Para uma equação diferencial autônoma na forma $\dot{r} = V(r)$, o mapeamento $x : I \rightarrow \mathbb{R}^n$, sendo I um intervalo em S , é dito **solução local desta equação** se e somente se $\forall t \in I$ verifica-se

$$\frac{dx}{dt} = V(x(t)) \tag{A.2}$$

Embora seja uma maneira mais rigorosa de escrever, essa é exatamente a nossa definição usual de solução ampliada para o caso de validade apenas local. Por exemplo, o mapeamento $\vec{v}(t) = \vec{v}_0 - \vec{g}t$ que leva do espaço dos parâmetros tempo (S) ao espaço das velocidades (\mathbb{R}^3) é uma solução da equação diferencial autônoma $\dot{\vec{v}} = -\vec{g}$. Nesse exemplo, $\vec{v}(t)$ satisfaz a equação para todo t , sendo assim ele é dito uma solução local e também dita uma solução global da equação.

Vale ressaltar também que o conceito de local que estamos introduzindo aqui se refere a um intervalo do domínio, e não da imagem. Um bom exemplo é o caso da ED $\dot{x} = 1 + x^2$, que tem $x(t) = \tan(t - t_0)$ como solução com domínio restrito para $t_0 - \pi/2 < t < t_0 + \pi/2$, ou seja, ele é uma solução local. Em contrapartida, nesse intervalo $x(t)$ tem como imagem toda a reta real, e isso em nada viola a definição anterior.

Definição 3. Seja $U \subset \mathbb{R}^n$ uma região e $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$. Se $\forall x, y \in U \exists k \in \mathbb{R}$ tal que $|f(x) - f(y)| < k(x - y)$, f é dita **Lipschitz contínua em U** .

Embora o conceito matemático possa ser assustador em primeira instância, o conceito de continuidade de Lipschitz pode ser tão visual quanto o conceito de continuidade comum que vemos desde o ensino médio. A maneira com que os livros tipicamente ilustram a continuidade de Lipschitz é pensando que tal propriedade implica, em uma $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, que para todo ponto $(x, f(x))$ é possível desenhar um “X” simétrico usando duas retas de inclinação k e $-k$ que se cruzam nesse ponto, de tal forma que a função f só cruza essas retas nesse ponto. Isso é equivalente a dizer que existe um k para qual é possível construir tal “X” e “arrastar” ele ao longo da curva definida por $(x, f(x))$ sem que em nenhum momento a f corte as retas.

Isso vai ser verdade sempre que a função que estamos estudando não possui nenhum ponto onde ela seja localmente vertical nem tem derivadas que crescem arbitrariamente em módulo. Por exemplo, senos e cossenos são funções Lipschitz contínuas, enquanto polinômios de grau maior ou igual a dois são não-Lipschitz contínuos. Esse conceito é muito importante pra animadores, programadores de jogos e outros meios onde seja importante gerar terrenos que sejam navegáveis por veículos ou criaturas. O porquê disso ficará mais claro a seguir.

Teorema 1. *Seja $\dot{r} = V(r)$ com $V : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ Lipschitz contínua e $r : S \rightarrow \mathbb{R}^n$. Para todo par ordenado $(x_0, t_0) \in \mathbb{R}^n \times S$, existe uma única x tal que:*

- $r = x$ é solução global de $\dot{r} = V(r)$;
- $x(t_0) = x_0$;
- x depende continuamente de x_0 .

Esboço de demonstração: Esse é um teorema muito importante no estudo de equações diferenciais e é conhecido por vários nomes. Mais comuns em matemática estão os nomes Teorema de Picard-Lindelöf ou Teorema da Existência de Picard, porém em física é mais comum aprendermos sobre esse teorema com o nome de Teorema de Cauchy-Lipschitz ou Teorema de Existência e Unicidade. Sua demonstração exige muito mais álgebra do que seria interessante discutir aqui, mas em poucas palavras, ela consiste de transformar a equação diferencial em integral e aplicar a resolução por método iterativo (método de Picard), mostrar a convergência da sequência iterativa, provar por absurdo que toda outra solução hipotética da ED tem que ser igual ao limite da sequência de Cauchy encontrada no método de Picard e por último mostrar a dependência contínua deste limite em x_0 .

O mais importante aqui é a compreensão do que o teorema diz. Esse teorema nos garante que se V é Lipschitz contínua, pra qualquer valor de x_0 e t_0 existe um x que satisfaz simultaneamente $\dot{x}(t) = V(x(t)) \forall t \in S$ e $x(t_0) = x_0$. Além disso, ele garante que pequenas flutuações em t_0 ou em x_0 resultam em pequenas flutuações em x .

Note que essas condições são extremamente restritivas quando pensamos no mundo real. Se o universo fosse regido por equações diferenciais com campos e interações bem-comportadas (de forma a satisfazer a condição de V ser Lipschitz contínua), toda a história (incluindo o futuro) do universo poderia ser descrita por uma foto de como ele está hoje. Sistemas que obedecem essas condições são não caóticos e completamente determinísticos. Embora a maioria dos sistemas físicos tenha interações que violam as condições aí impostas, podemos adaptar tais modelos para outros que, embora restritivos, são não caóticos.

Apenas para ilustrar o teorema acima e deixar a ideia um pouco mais clara, vamos apresentar alguns exemplos. Um exemplo (**Exemplo 1**) seria o da equação $\dot{x} = ax$ com condição inicial $x(0) = x_0$. Podemos mostrar que apenas $x(t) = x_0 e^{at}$ satisfaz esse problema de valor inicial (PVI) mas, mesmo que não pudéssemos, sua existência e unicidade estão garantidos pois $V(x) = ax$ é Lipschitz contínua. Além disso, se tomássemos qualquer pequena variação δ_x em x_0 ou δ_t no tempo inicial mostrado acima, obteríamos como solução $x(t) = (x_0 + \delta_x) e^{a(t-\delta_t)}$, que exemplifica a dependência contínua nas condições iniciais.

Já o **Exemplo 2** seria o caso de $\dot{x} = 3x^{\frac{2}{3}}$ com $x(0) = 0$. Podemos verificar que tanto $x(t) = 0$ quanto $x(t) = t^3$ são soluções deste PVI, o que poderia ser uma violação do teorema de existência e unicidade. porém, $V(x) = 3x^{\frac{2}{3}}$ não é Lipschitz contínua, uma vez que sua derivada vai para infinito quando x vai para zero. Aqui, o fato da função V não ser Lipschitz contínua se reflete na não unicidade de solução para todos os x_0 .

Um último exemplo interessante (**Exemplo 3**) é o da equação $\dot{x} = 1+x^2$ munida da condição inicial $x(0) = x_0$. Podemos verificar que $x(t) = \tan(t + c)$ (onde $c = \tan^{-1}(x_0)$) é solução do PVI e nesse caso a única solução. porém, como a função tangente tem domínio definido no intervalo $(-\pi/2, \pi/2)$, a nossa função x é definida apenas no intervalo $(-\pi/2 - c, \pi/2 - c)$, o que faz com que x seja apenas uma solução local, e não uma global como predito pelo teorema. Aqui novamente está em questão uma V que não é Lipschitz contínua, agora resultando na falha da globalidade da solução.

Tendo em mente as condições do teorema de existência e unicidade, podemos agora passar para definições que usam seu resultado. Considerando o caso onde S seja o próprio \mathbb{R} :

Definição 4. *Seja a ED $\dot{r} = V(r)$ com $V : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ Lipschitz contínua e $r : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n$. Para todo $t \in \mathbb{R}$ definimos o **mapa de tempo t** (ou ainda a **evolução temporal de tempo t**) como $f^t : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$, tal que $f^t(x_0) = x(t)$, onde x é a solução da ED dada com condição inicial $r(0) = x_0$.*

Da definição de evolução temporal como dada acima e do teorema de existência e unicidade, para todo $x_0 \in \mathbb{R}^n$, t_1, t_2 e $t \in \mathbb{R}$ e usando a notação $x(t) \equiv x_t$ podemos mostrar que:

$$\begin{cases} f^0(x_0) = x_0 \implies f^0 = \mathbf{1}_{\mathbb{R}^n} \\ f^{t_1} \circ f^{t_2}(x_0) = f^{t_1}(x_{t_2}) = x_{t_1+t_2} = f^{t_1+t_2}(x_0) \implies f^{t_1} \circ f^{t_2} = f^{t_1+t_2} \\ f^t \circ f^{-t} = f^{t-t} = f^0 \implies f^{-t} = (f^t)^{-1} \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Isso, mais o fato de que a composição é uma função sempre associativa, faz com que o conjunto $\{f^t\}_{t \in \mathbb{R}}$ seja um grupo sobre a composição. Esse grupo é chamado de **fluxo** (em inglês, *flow*) **da equação diferencial** à qual ele está associado.

Como queremos chegar a uma definição bem genérica e ao mesmo tempo sólida de sistemas dinâmicos, podemos pensar em como esse mesmo grupo pode ser generalizado. Uma generalização da ideia de fluxo de uma equação diferencial seria o fluxo de uma equação à diferenças (e.g., $x_{t+1} = V(x_t)$). Nesse caso, teríamos um conjunto $\{f^n\}_{n \in \mathbb{Z}}$ que, por preservar todas as propriedades acima descritas, seria um grupo também. Uma vantagem no caso de fluxos discretos é que o grupo pode ser todo reconstruído a partir

de f^1 por um processo que parte de encontrar sua inversa² e tratar todos os elementos do conjunto como composições dos mesmos.

Tendo visto tudo isso, já estamos prontos para definir de maneira mais rigorosa o que são sistemas dinâmicos:

Definição 5. Chamamos de **Sistema Dinâmico** o par ordenado $(E, \{f^t\})$ onde E é um conjunto não vazio e $\{f^t\}$ um grupo de mapas de E em E .

Essa definição é boa pois engloba a ideia inicial apresentada no capítulo 4, à saber: “podemos considerar como uma primeira definição informal de sistemas dinâmicos um conjunto de leis que liga ou relaciona o próximo estado de um sistemas aos estados anteriores, pelos quais já estive”. O tal conjunto de leis está aqui representado pelo grupo de mapas f^t e os estados do sistema compõem o conjunto E . Desta forma, toda a generalidade de nossa definição anterior está mantida, incluindo aqui um pouco mais de estrutura matemática.

A escolha de definir sistemas dinâmicos desta forma não é universal, e existem muitas outras maneiras de definir sistemas dinâmicos conforme o interesse de aplicação. Uma definição alternativa seria defini-lo como a tripla ordenada (T, E, f) , onde T é um corpo, E é um conjunto não vazio e $f : T \times E \rightarrow e$, exigindo também que $f(t_1, f(t_2, x)) = f(t_1 + t_2, x)$ e $f(0, x) = x$. Essa definição é análoga à apresentada nesse apêndice, com apenas uma mudança na notação e a aparência explícita do corpo T . Algumas outras definições podem também mostrar explicitamente a operação sobre a qual o grupo é construído.

No estudo de sistemas puramente caóticos ou ainda em alguns campos da teoria ergódica, por vezes se abre mão da necessidade de existência ou unicidade do elemento inverso em $\{f^n\}$ quando definimos sistemas dinâmicos, o que faz com que $\{f^n\}$ não seja um grupo. Embora essa definição alternativa abra mão de estruturas matemáticas que poderiam ser úteis para a resolução de problemas, ela inclui como sistemas dinâmicos sistemas onde o estado atual de um sistema não pode dar informação alguma sobre os estados anteriores em que o sistema esteve.

Outra definição alternativa, comum em teoria dos jogos, é a que inclui a possibilidade de f^n não ser completo. Ela é usada quando se tem como objetivo o estudo de sistemas dinâmicos em que se parte de um dado tempo, e tempos anteriores a este não fazem sentido (como em uma partida de xadrez ou uma corrida de cavalo).

É importante notar que a generalidade e a flexibilidade por trás dos sistemas dinâmicos tem como principal foco a aplicação. A definição que escolhemos mostrar aqui é como é justamente pois se adéqua bem aos casos de interesse em modelagem de sistemas

² Se V for Lipschitz contínua, a existência de f^{-1} é garantida.

naturais. Além disso, por ser compatível com as demais definições, o leitor pode facilmente associar essa forma de definição com a notação ou construção de qualquer outro material que eventualmente venha a ler nesse campo de estudo.

APÊNDICE B – Comparação entre soluções de diferentes métodos

Na parte II da tese, apresentamos com destaque três métodos de otimização bioinspirada: O PSO, o método dos sapos e os algoritmos genéticos. Embora eles tenham sido discutidos separadamente, na metodologia eles não foram aplicados diretamente a nenhum problema de otimização. Como os problemas otimizados nos resultados são de uma complexidade mais elevada, nesse apêndice focaremos em mostrar como esses métodos se saem na otimização pura de uma função matemática.

Nesse exemplo de aplicação, vamos procurar o mínimo de uma função $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$, comumente usada para esse tipo de teste e definida pela seguinte fórmula:

$$f(x, y) = 3(1 - x)^2 e^{-x^2 - (y+1)^2} - 10 \left(\frac{x}{5} - x^3 - y^5 \right) e^{-x^2 - y^2} - \frac{1}{3} e^{-(x+1)^2 - y^2} \quad (\text{B.1})$$

Note que f é uma combinação (soma) de funções tipo produto de polinômios com gaussianas em x e y . Como a exponencial vai para zero (no sentido de limite) muito mais rápido que o polinômio vai para infinito, temos que essa função só terá algum comportamento significativo próximo ao centro das exponenciais que a compõem (isso é, próximo à $(0, -1)$, $(0, 0)$ e $(-1, 0)$), como pode ser visto na figura 6. Sendo assim, faremos buscas por mínimos partindo da região $\{(x, y) \mid -3 < x < 3 \wedge -3 < y < 3\}$. Note que alguns

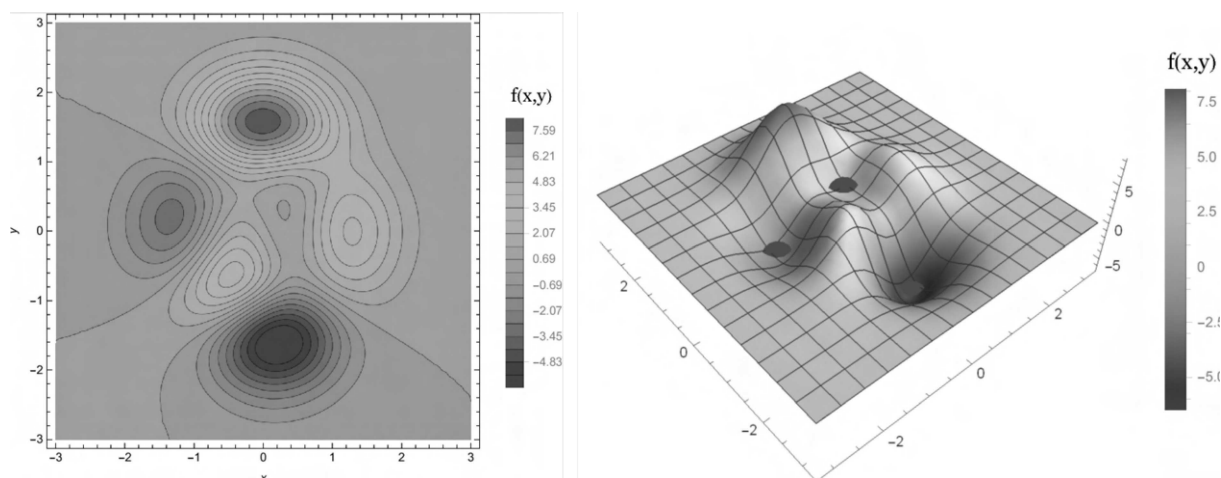


Figura 6: Representações gráficas da função $f(x, y)$ usada nos nossos testes. À esquerda, um mapa com curvas de nível da função. À direita, plot tridimensional com as três raízes próximas à origem destacadas em vermelho, sendo suas posições (x, y) dadas por $(-1.3474, 0.204519)$, $(0.228279, -1.62553)$ e $(0.296446, 0.320196)$. (figuras obtidas com o uso do Wolfram Mathematica, cortesia de Maxwell G. Monteiro Jr.)

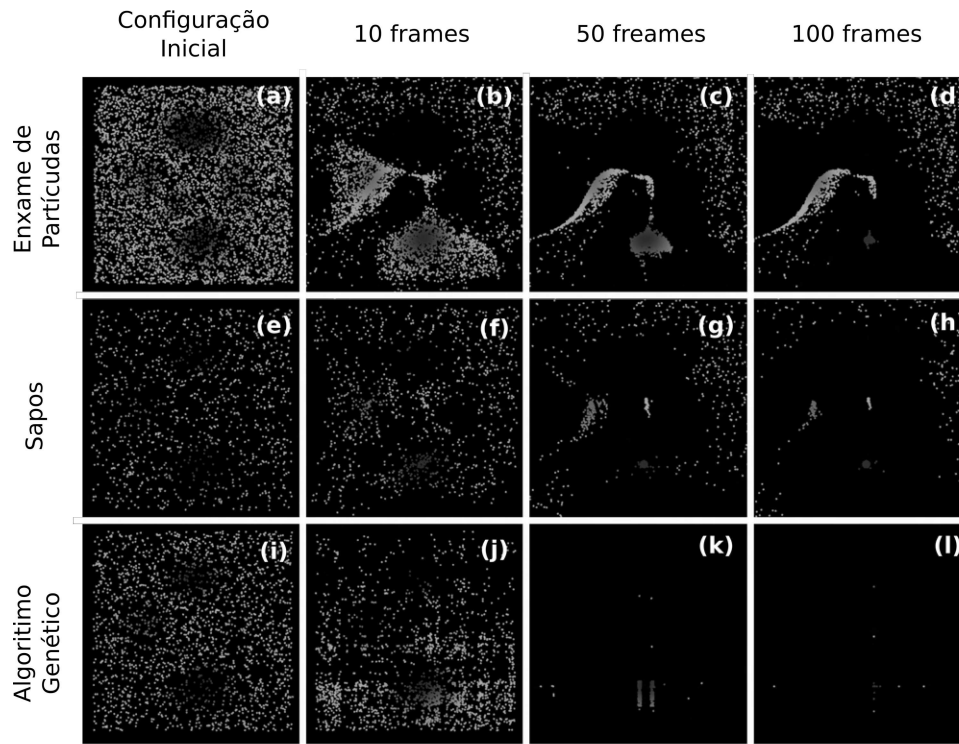


Figura 7: Evolução dos pontos (x, y) ao longo da otimização bioinspirada via cada um dos três métodos propostos. Os passos descritos na figura são os vistos no arquivo de saída, de forma que para o PSO, cada passo da saída equivale na verdade dez passos do programa de otimização.

métodos podem jogar pontos fora dessa região, uma vez que não implementamos nenhuma condição de contorno adicional.

Para o PSO, foram usadas 5000 partículas, com os parâmetros $\omega = -0.8$, $\phi_M = 0.20$ e $\phi_G = 0.01$. Para cada *frame* da trajetória de otimização foram rodados 10 passos do algoritmo. Para o método dos Sapos, usamos 1000 sapos, onde $R_{max}^x = R_{max}^y = 0.2$ e $\phi = 0.01$, sendo cada *frame* correspondente exatamente a um passo do algoritmo de sapos.

Quanto ao Algoritmo Genético, seguimos o algoritmo descrito no esquema da figura 3 para uma população inicial de 2000 pontos. A representação genética foi construída escrevendo $x = -3.0 + 6.0b_x$, onde b_x é um número entre $[0.0000000000]_2$ e $[0.1111111111]_2$ com representação binária de 10 dígitos à direita da vírgula. Esse mesmo raciocínio é feito para y . A sequência de 20 bits obtida juntando os dígitos de b_x aos de b_y é a representação genética do par (x, y) .

As chances de mutação foram tomadas como 5% e o processo de *crossover* trata como equiprováveis os genes dos dois pontos pais. A função utilidade (*fitness*) foi definida como $\mathcal{F}_i = 10.0 - f(x_i, y_i)$ e a probabilidade de sorteio foi definida como $p_i = \frac{g_i}{\sum_j g_j}$.

Na figura 7 vemos o desempenho destes três algoritmos no teste proposto.

Numericamente falando, os três métodos se mostraram eficientes no que diz res-

peito a encontrar o mínimo global da função como sendo $(x_{min}, y_{min}) \approx (0.2283, -1.6255)$, para o qual avaliamos $f(x_{min}, y_{min}) \approx -6.5511$. A maior diferença que podemos notar nos resultados é de fato o comportamento visto durante a otimização.

No caso do PSO, podemos ver na figura 7, de (a) até (d), que um processo de formação de nuvem de partículas se dá logo no início da trajetória de otimização. Por ser inspirado em enxames, cardumes ou revoadas, esse algoritmo foi pensado para ter correlação alta e de longo alcance entre as partículas usadas para otimização. Essa correlação não só é importante para a formação das nuvens de partículas, como é a principal causa dos desvios vistos nos mínimos locais da função, como pode ser visto em (d). O termo que faz com que uma partícula tenha a velocidade influenciada pela posição da partícula de melhor *fitness* cria um movimento que se assemelha a uma “escalada” da “barreira” que separa o mínimo local do global.

A solução via método dos Sapos (cuja trajetória pode ser vista na figura 7, de (e) até (h)) mostra uma correlação de efeito bem mais sutil do que o visto no PSO. A completa aleatoriedade dos passos somada à um raio limite na movimentação acaba por gerar nuvens de partículas bem mais dispersas e com distribuições mais homogêneas de velocidade. Outra coisa que desaparece é o efeito de “escalada” citado anteriormente, que aqui se torna impossível uma vez que os sapos não se movem para posições piores do que as que eles já estão e acabam confinados caso a “barreira” que isola o mínimo local do global seja maior que o R_{max} .

Já no caso dos algoritmos genéticos, vemos uma rápida seleção e evolução de uma população inicialmente aleatória (em (i) na figura 7) até uma população quase perfeitamente homogênea (em (l)). O algoritmo genético se mostrou o mais rápido e eficiente dos métodos aqui apresentados em encontrar o mínimo global com precisão, em compensação, foi o único dos métodos que não mostrou nenhum acúmulo nos mínimos locais da função. Isso em parte se deve ao fato de que os demais métodos mostrados aqui (PSO e Sapos) estão associados à espaços de busca bidimensionais e contínuos, o que no computador é transcrito (usando pontos flutuantes de dupla precisão) como um espaço discreto de $2^{2 \times 64}$ elementos (palavras de 2×64 bits). Quando optamos por nossa representação genética, escolhemos um espaço de busca que é o das palavras de 20 bits associadas à representação genética, o que é o mesmo que fazer uma busca em 2^{20} elementos.

Sendo assim, fica claro que a representação genética é uma abstração adicional no tratamento do problema, que limita nosso espaço de busca. Ao optarmos por números binários de 10 casas decimais, no fundo estamos dizendo que $2^{-10} = 0.0009765625$ é uma precisão boa o suficiente para a solução do problema. Essa escolha tem que ser feita pensando se de fato não estamos comprometendo nossos resultados esperados.

De um modo geral, a escolha de um dos três métodos em detrimento de métodos tradicionais tende a ser uma boa opção, como discutimos no capítulo 5. Contudo, escolher

o método bioinspirado que melhor se adapta à uma aplicação específica é uma tarefa mais complicada, e geralmente tange temas como tempo de máquina, qualidade e sensibilidade da metodologia escolhida e compatibilidade entre a metodologia e o problema a ser estudado. Não há uma receita ou guia que se aplique a todas as situações, mas esperamos que as análises aqui apresentadas sejam úteis na tomada desta decisão.