



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATEMÁTICA E ESTATÍSTICA

Percolação em Nanotubos

Andrey Brito Nascimento

Orientação: Prof. Dr. Héilton Ribeiro Tavares
Co-orientação: Dra. Maria Regina Madruga Tavares

Durante a elaboração deste trabalho o autor recebeu apoio financeiro da CAPES

Belém
2018

Andrey Brito Nascimento

Percolação em Nanotubos

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Matemática e Estatística da Universidade Federal do Pará, como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Estatística.

Orientação: **Prof. Dr. Heliton Ribeiro Tavares**
Co-orientação: **Dra. Maria Regina Madruga Tavares**

Belém

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N244p Nascimento, Andrey Brito,

Percolação em Nanutobos / Andrey Brito Nascimento - 2018.
58f.:il.color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Matemática e Estatística, Belém, 2018.

Orientador: Heliton Ribeiro Tavares

Co-orientadora: Maria Regina Madruga Tavares

1. Percolação. 2. Nanotubos. 3. Redes. I Tavares, Heliton Ribeiro, *orient.* II. Título

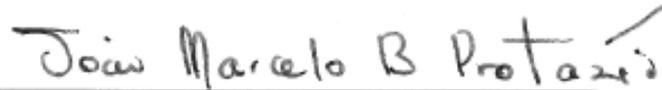
CDD 519

Andrey Brito Nascimento

Percolação em Nanotubos

Esta Dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do grau de Mestre em Estatística, no Programa de Pós-Graduação em Matemática e Estatística da Universidade Federal do Pará.

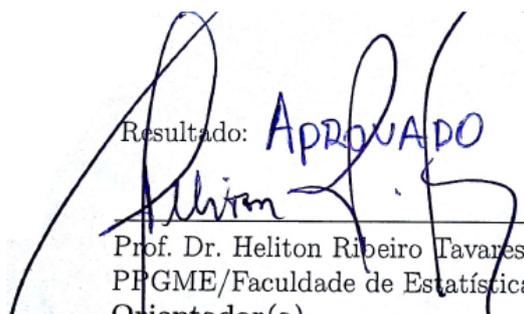
Belém, 03 de abril de 2018



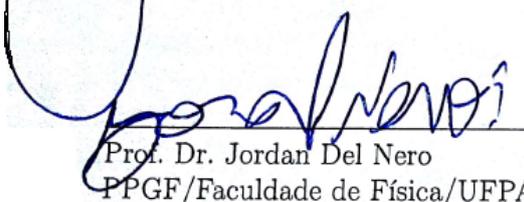
Prof. Dr. João Marcelo Brazão Protázio
(Coordenador(a) do Programa de Pós-Graduação em Matemática e Estatística - UFPA)

Banca Examinadora

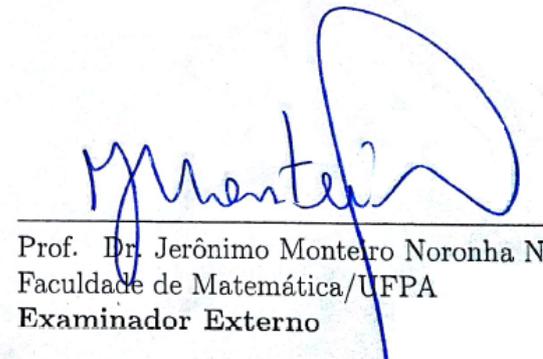
Resultado: **APROVADO**



Prof. Dr. Heliton Ribeiro Tavares
PPGME/Faculdade de Estatística/UFPA
Orientador(a)



Prof. Dr. Jordan Del Nero
PPGF/Faculdade de Física/UFPA
Examinador Externo



Prof. Dr. Jerônimo Monteiro Noronha Neto
Faculdade de Matemática/UFPA
Examinador Externo

Aos meus pais, parentes e aderentes.

Agradecimentos

A Deus por ter me dado saúde para nunca desistir.

Ao meu orientador Heliton Tavares por todo o apoio neste trabalho e pelos grandes ensinamentos sobre Percolação, e a coorientadora Maria Regina Tavares, não apenas pela coorientação, mas pelos ensinamentos nas disciplinas de Estatística Matemática e Inferência Bayesiana, e por me servirem como referência de profissional.

Aos meus pais Sandra e Antonio, ao meu avô Henrique, meu irmão Andesson e a minha companheira e principalmente amiga Rafaela, por sempre estarem ao meu lado nessa longa jornada.

Aos meus grandes amigos Raissa, Nayara, Maurício e Junior, pelo companheirismo de mais de 13 anos de amizade.

Aos colegas e amigos do PPGME, em especial aos meus amigos do LAM, Alice, Armando, Fernando, Miguel e Thamara, pelo companheirismo, amizade e pelos diversos litros de açaí compartilhados.

Finalmente, gostaria de agradecer à UFPA pelo ensino gratuito de qualidade, ao PPGME e à CAPES, sem os quais essa dissertação dificilmente poderia ter sido realizada e a todos mais que eu não tenha citado nesta lista de agradecimentos, mas que de uma forma ou de outra contribuíram não apenas para a minha dissertação, mas também para eu ser quem eu sou.

*”Por mais impenetrável que pareça, se
você não tentar, nunca vai conseguir”*

Andrew Wiles

Resumo

Neste trabalho fez-se uma adaptação do Modelo de Percolação para estudar a condutividade de Nanotubos, que são estruturas nanométricas formadas por cadeias carbônicas, e por esse motivo possuem formato de estrutura hexagonal enrolada, dando a ele uma geometria cilíndrico. Foi considerada uma rede hexagonal tubular $L_1 \times L_2$ (L_1 = perímetro circular; L_2 : Comprimento), onde cada sítio está aberto com probabilidade $p \in [0, 1]$, é então estimada a probabilidade de percolação $\theta_{L_1, L_2}(p)$ de forma a avaliar sua capacidade de condutibilidade. Através de estudos de simulação foram estimadas as probabilidades de percolação no nanotubo para várias configurações da dimensão do nanotubo. O algoritmo utilizado na simulação baseou-se no eficiente Algoritmo de Ziff. Por meio de Modelos de Regressão obteve-se uma boa aproximação para $\theta_{L_1, L_2}(p)$ empregando-se a Função Logística.

Abstract

This study performed an adaptation of the percolation model to study the nanotube conductivity, which is a nanometric lattice formed carbon chain that have the appearance of hexagonal lattices rolled up, giving them a cylindrical geometry. It was considered a tubular hexagonal lattices $L_1 \times L_2$ (L_1 : Circular Perimeter; L_2 : Length), where each site is open with probability $p \in [0, 1]$, and then it was estimated the percolation probability $\theta_{L_1, L_2}(p)$ as a way to evaluate its capacity of conductivity. The percolation probability in nanotube for various configurations of nanotube's dimension was estimated through simulation studies. The algorithm used in the simulation was based on efficient algorithm of Ziff (2000). By Regression Models, a satisfactory approximation was obtained for $\theta_{L_1, L_2}(p)$ using the Logistic Function.

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Tabelas	xii
Lista de Figuras	xiii
1 Introdução	1
1.1 Aspectos gerais	1
1.2 Justificativa e Importância da Dissertação	3
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo Geral	4
1.3.2 Objetivos Específicos	4
1.4 Sumário da Dissertação	4
2 A Teoria da Percolação	6
2.1 Introdução	6
2.2 Conceitos Probabilísticos	7
2.2.1 Probabilidade Condicional	8
2.2.2 Lei da Probabilidade Total	8
2.2.3 Lei dos Grandes Números	9
2.3 Definições Básicas de Percolação	9
2.3.1 Aglomerado	9
2.3.2 Fronteira	10
2.3.3 Caminho	10
2.3.4 Norma	10
2.3.5 Função de Conectividade: τ_{xy}	11
2.4 Redes	12
2.4.1 Dualidade	13
2.5 Probabilidade de Percolação: $\theta(p)$	14
2.6 Probabilidade Crítica: p_c	16
2.6.1 Transição de Fase	16
2.7 Sítios \times Ligações	18

3	Nanotubos	20
3.1	Definição e Elementos Básicos	20
3.1.1	Alótropos de Carbono	21
3.2	Interpretação Matemática	21
3.2.1	Geometria e Estrutura	21
3.2.2	A Construção da Estrutura	23
3.2.3	Propriedades Físicas	25
3.2.4	Principais Aplicações de Nanotubos	25
3.3	Modelagem Física-Estatística	26
3.4	O Algoritmo de Newman e Ziff	28
3.4.1	Boundaries	28
3.4.2	Permutation	29
3.4.3	Percolate	30
3.4.4	O Vetor de Rótulos	31
3.5	Metodologia	34
3.6	Simulação Estocástica	36
3.7	A Probabilidade de Percolação Estimada: $\theta_{L_1, L_2}(p)$	37
3.7.1	A Regressão Linear Múltipla	40
3.8	Discussão	43
5	Conclusões e Considerações Gerais	45
5.1	Pespectivas para Trabalhos Futuros	46
A	Algoritmos de Percolação	47
A.1	Percolate	47
A.2	Raiz à Esquerda e à Direita	48
A.2.1	Gráfico do Nanotubo	50
A.3	Looping Principal	50
A.4	Boundaries Hexagonais	51
A.4.1	Sobre a Rede Retangular	51
A.4.2	A Partir da Rede Retangular	53
	Referências Bibliográficas	56

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros α e β estimados	39
3.2	α e β estimados	42

Lista de Figuras

1.1	Redes Quadrada (à esquerda) e Hexagonal (à direita)	2
1.2	Nanotubo básico	2
2.1	Exemplo de Grafo	6
2.2	Aglomerado na origem	10
2.3	Caminho de ω_{xy}	11
2.4	Triangular \times Hexagonal	13
2.5	Diferentes Redes arquimedianas	14
2.6	Processo de Transição de fase	17
3.1	Nanotubo de parede simples	20
3.2	Nanotubo de parede múltipla	20
3.3	Diamante	21
3.4	Grafite	21
3.5	Diferentes formas de nanotubos	22
3.6	Planificação do Nanotubo	22
3.7	Vetor quiral	23
3.8	Referência numérica da estrutura hexagonal	24
3.9	Achatamento da estrutura Hexagonal	24
3.10	Geometria das redes	28
3.11	Vizinhos da rede quadrada 7×7 no Algoritmo de Ziff	29
3.12	Enumeração de sítios	30
3.13	Junção de dois aglomerados	31
3.14	Gráfico de Estado da Rede	32
3.15	Gráfico de Estado da Rede no processo de união de dois cluster's	33
3.16	Configurações que forma o caminho	35
3.17	Curvas acumuladas da rede quadrada se interceptando em p_c	36
3.18	Função densidade da rede hexagonal se interceptando em p_c	37
3.19	Curva logística padrão	38
3.20	Curva logística \times função acumulada	39
3.21	Resíduos do modelo $\alpha = a_1 + a_2L_1 + a_3L_2$	40
3.22	Gráfico de β	41
3.23	Gráfico de α em função de $\ln(L_2)$	42
3.24	Função $\theta_{L_1, L_2}(p)$ gerada com os parâmetros estimados, comparada com a aproximação logística e acumulada geradas pelos dados	43

Capítulo 1

Introdução

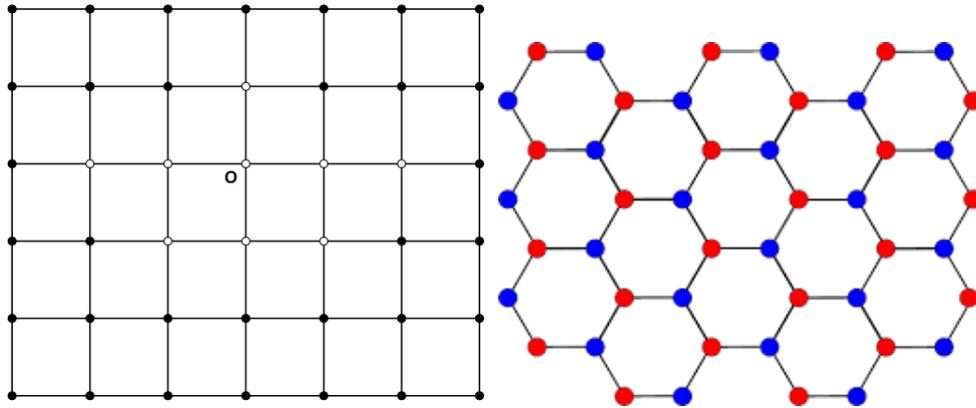
1.1 Aspectos gerais

A Teoria da Percolação surgiu a partir de Broadbent and Hammersley (1957), na qual os autores apresentaram um modelo para descrever a penetração de um líquido em meio poroso, às vezes relatado como uma rocha. Eles tinham como ideia principal modelar a probabilidade da penetração de fluidos neste meio até atingir um ponto determinado tal como o centro ou o lado oposto. Todavia, foi em Kesten (1982) que grande parte do formalismo matemático foi apresentado, complementado por Grimmett (1999). Lima (2003) enfatiza que os problemas de percolação têm a peculiaridade de serem facilmente enunciados e com soluções bastante complexas, sendo que alguns desses problemas, atualmente, ainda estão abertos.

Desde o trabalho de Broadbent and Hammersley (1957), muitos outros modelos têm sido propostos para representar o meio poroso. Nos últimos anos, grande progresso tem sido alcançado relativamente às técnicas usadas para resolver problemas de percolação, e também substancial expansão dos modelos de percolação e suas aplicações em várias áreas do conhecimento científico, tais como física, química, biologia, geologia, engenharia e muitas outras. Existem modelos que consideram a expansão de incêndios florestais, enquanto outros consideram o crescimento de tumores em organismos vivos ou condução de eletricidade em materiais semicondutores.

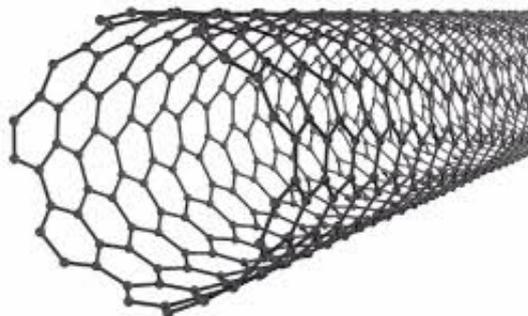
Matematicamente esses meios porosos são representadas por *Grafos*, aqui denominados de *Redes*, em diversas estruturas (ver Figura 1.1), sendo que as redes *Quadrada* e a *Hexagonal* estão entre as mais conhecidas na área. Embora boa parte dos trabalhos considere que as dimensões da rede (Altura, e Largura) sejam infinitas, é comum considerar dimensões finitas $L_1 \times L_2$ para estudos.

Os poros do meio poroso poderão estar abertos ou fechados, o que na rede quadrada está ilustrado por pontos (ou sítios) pretos e brancos, e na rede hexagonal por sítios azuis

Figura 1.1 *Redes Quadrada (à esquerda) e Hexagonal (à direita)*

e vermelhos. A aleatoriedade é incorporada ao modelo atribuindo uma probabilidade p de que cada sítio esteja aberto e $1 - p$ de estar fechado, independentemente de cada outro. Um dos maiores objetivos está associada ao evento *Percolar*, indicando que há um caminho formado por sítios abertos ligando o lados opostos da rede $L_1 \times L_2$. Esta *Probabilidade de Percolação*, frequentemente é denotada por $\theta(p)$ e sua estimação tem sido fonte de muitos estudos, com o desenvolvimento de alguns algoritmos específicos, tal comoo apresentado em (Newman and Ziff, 2000). Maiores detalhes serão apresentados no Capítulo 2.

Uma possível aplicação considera o *Nanotubo* como meio poroso, com características próprias e que comporão o foco no desenvolvimento deste trabalho. Os nanotubos (ver Fernandes (2014), por exemplo) são estruturas nanométricas formadas por cadeias carbônicas, e por esse motivo possuem formato de estrutura hexagonal enrolada, dando a ele uma geometria cilíndrico (ver Figura 1.2). Esses estão sendo estudados hoje, no âmbito físico, químico e biológico, pelo fato de possuírem interessantes propriedades à construção de materiais eletrônicos e também para o tratamento de doenças.

Figura 1.2 *Nanotubo básico*

1.2 Justificativa e Importância da Dissertação

São diversas as aplicações de nanotubos nas mais diferentes áreas da ciência, devido à essa nova família de alótropos de carbono, descoberta pelo físico japonês Sumio Iijima (1991). Tal estrutura de escala nanométrica tem revolucionado os estudos, principalmente nas áreas de química, física e medicina. Segundo Carles and Hermosilla (2008), a medicina tem sido revolucionada com o estudo da nanotecnologia, uma destas visões e a construção de nanorobôs. A utilização de nanotubos permite aumentar a precisão de exames e cirurgias, tendo como benefícios, por exemplo, a aceleração da coagulação sanguínea do paciente, haja vista que as propriedades físicas e químicas dos nanotubos de carbono estão relacionadas à absorção, distribuição, toxicidade, excreção e ao metabolismo em organismos.

Para de Campos Valadares et al. (2005), os nanotubos na sua versão metálica serão usados como fonte de elétrons para construção de monitores de computadores e telas de televisores. De fato, os estudos de McCarthy et al. (2011) mostram que os transistores de nanotubos são alternativas promissoras para aumentar a eficiência dos tubos de imagem de televisores e que os transistores feitos com nanotubos de carbono possuem menor dispersão de energia quando comparados com os feitos de silício.

Do ponto de vista químico, uma das aplicações mais recentes foi a criação de uma tinta denominada *Vantablack*, desenvolvida com um conjunto de nanotubos de carbono, o qual absorve grande parte da luz nele emitida. Esta tinta foi possível pelo fato dos fótons adentrarem os espaços entre os nanotubos, saltam para a parte interna da estrutura cilíndrica e poucos são refletidos. Esse tipo de material pode ser utilizado em telescópios e câmaras especiais, onde se deseja que haja o mínimo de luz refletida.

A estimação de uma função de probabilidade para nanotubos se dá pela necessidade de conhecer quais as chances de um pulso elétrico, quando aplicado em uma das extremidades do tubo, tem de chegar ao outro lado. Quanto maior a probabilidade desta carga atravessar o tubo, maior a *condutibilidade* do material, sendo assim, pode-se buscar uma otimização dos nanotubos, fazendo com que a perda de energia seja cada vez menor.

A partir da importância dos nanotubos de carbono para as diversas áreas de conhecimento, foram propostos nossos objetivos e problemas de pesquisa.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Dada uma rede hexagonal tubular $L_1 \times L_2$ ($L_1 =$ diâmetro; L_2 : Comprimento), onde cada sítio está aberto com probabilidade $p \in [0, 1]$, estimar a probabilidade de percolação $\theta_{L_1, L_2}(p)$. O evento percolar significa partir de um sítio inicial e percorrer todo o comprimento do nanotubo.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Adaptar o algoritmo de Newman and Ziff (2000), na linguagem C++, para o modelo de percolação de sítios em nanotubos.
- Criar um algoritmo que simule a percolação de sítios, em linguagem R, mostrando-a geometricamente.

1.4 Sumário da Dissertação

Este trabalho encontra-se dividido em cinco capítulos, a saber:

- O Capítulo 2 tem por objetivo dar base sólida acerca da teoria de percolação. Apresentam-se definições, lemas, teoremas e corolários, além de alguns comentários a respeito destes entes matemáticos. Em alguns teoremas, ocultam-se as demonstrações por não serem de fundamental importância para o andamento do trabalho. Entretanto, indicam-se as referências sobre tais demonstrações para o leitor que desejar consultá-las.
- No Capítulo 3, são apresentadas as principais características dos nanotubos. Neste, algumas formas que o nanotubo pode assumir e as estruturas moleculares do carbono são apresentadas. Indicam-se, também, algumas aplicações de nanotubos para o desenvolvimento de novas tecnologias. Na Seção 3.2, são apontadas algumas características físicas dos nanotubos, passando pelas características térmicas, elétricas e mecânicas. Por fim, faz-se a modelagem física-estatística do nosso objeto de estudo.
- No Capítulo 4, foi realizada a análise do algoritmo de Newman e Ziff e especifica-se

como este será utilizado em nosso problema de pesquisa. Na seção 4.1, são detalhadas as rotinas utilizadas para o processo de percolação de sítios. Na seção 4.2, mostra-se o processo de simulação estocástica, e na seção 4.3, o resultado sobre a probabilidade de percolação estimada. Para finalizar o capítulo, foi efetuada uma discussão acerca do assunto e da probabilidade estimada.

- No Capítulo 5, apresentam-se as conclusões acerca da pesquisa e os métodos utilizados, as dificuldades enfrentadas para se chegar ao nosso resultado. Também são salientadas sugestões para futuras investigações.

Capítulo 2

A Teoria da Percolação

2.1 Introdução

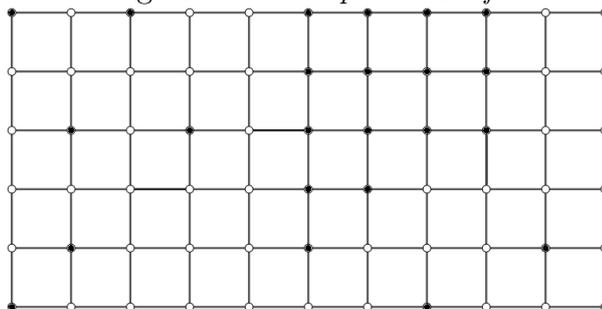
A teoria da probabilidade tem sido uma área muito aplicada à ciência, dentro dela teoria existem diversas vertentes de estudos, dentre estas, a Mecânica Estatística, Cadeias de Markov, Processos Estocásticos e Percolação, sendo a última, o nosso objeto de estudo.

Percolação é uma área da probabilidade que possui diferentes formas de conceituar-se. Para Souza (2014), percolação é a passagem de informação entre dois pontos A e B, já para Fontes (1996) e Lima (2003), percolação é o fenômeno de transporte de fluido em meio poroso, conceitos básicos e que possuem a mesma ideia, entretanto, muito aplicado em diversas áreas da ciência como química, física, geofísica, dentre outras.

Neste capítulo, introduz-se o conceito de grafo e redes, onde é aplicado o fenômeno da percolação. Serão definidos alguns elementos de suma importância para dar base aos nossos estudos, enquanto outros servirão para abordar estudos complementares. Grande parte das definições terão por base a rede infinita, que serão restringidos à rede finita oportunamente.

Definição 2.1.1 (Vértices ou sítios). *Chama-se vértice (sítio) aos pontos da rede, e representa-se o conjunto de sítios por \mathbb{V} .*

Figura 2.1 *Exemplo de Grafo*



Definição 2.1.2 (Elos ou ligações). *Define-se elo (ligações) à conexão entre os vértice de uma rede; o conjunto de ligações será representado por \mathbb{E} .*

Definição 2.1.3. *Um grafo $\mathbb{G} = (\mathbb{V}, \mathbb{E})$ consiste em um finito ou infinito e enumerável conjuntos de vértices \mathbb{V} associados a um conjunto de arestas \mathbb{E} . Cada elemento de \mathbb{E} é um par não ordenado de vértices x e y escritos por (x, y) .*

Duas arestas de um grafo que possuem mesmo par de vértices são chamadas paralelas e as arestas da forma (x, x) é denominada *loops*. Para este trabalho não admite-se *loops*. Se pelo menos uma ligação tem peso diferente, grafo é dito *ponderado*.

Definição 2.1.4. *Diz-se que uma aresta ou sítio está aberto se esse permite passagem de informação, caso contrário, denomina-se fechado.*

2.2 Conceitos Probabilísticos

São definidos alguns conceitos sobre a teoria das probabilidades, usando como principal referência James (2015), fazendo algumas adaptações em seus enunciados.

Definição 2.2.1 (Espaço Amostral). *Seja Ω o conjunto de resultados possíveis de um experimento, onde por um “resultado possível” entende-se como resultado elementar ou indivisível do experimento. Então Ω será chamado de espaço amostral do experimento.*

Definição 2.2.2 (Evento). *Seja um espaço amostral Ω . Todo subconjunto $A \subset \Omega$ será denominado evento, onde Ω é o evento certo e \emptyset será chamado de evento impossível. Um evento é aleatório se a ele atribui-se uma probabilidade.*

Definição 2.2.3 (σ -álgebra). *Considere \mathbb{F} uma classe de eventos aleatórios a \mathbb{F} , uma σ -álgebra a classe que obedece as seguintes propriedades:*

$$A_1. \quad \Omega \in \mathbb{F}$$

$$A_2. \quad \text{Se } A \in \mathbb{F}, \text{ então } A^c \in \mathbb{F}$$

$$A_3. \quad \text{Se } A_n \in \mathbb{F} \text{ para } n = 1, 2, 3, \dots, \text{ então } \bigcup_{i=1}^{\infty} A_n \in \mathbb{F}$$

Suponha agora uma função \mathbb{P} na σ -álgebra \mathbb{F} de subconjuntos de Ω , tal que a função assuma valores apenas no intervalo $[0,1]$ se a função \mathbb{P} obedecer os *axiomas de Komogorov* listados posteriormente, então esta é uma medida de probabilidade.

$$(i) \quad \mathbb{P}(\Omega) = 1;$$

$$(ii) \quad \mathbb{P}(A) \geq 0;$$

(iii) Se $A_1, A_2, \dots, A_n \in \mathbb{F}$ são disjuntos então:

$$\mathbb{P}\left(\bigcup_{k=1}^n A_k\right) = \sum_{k=1}^n \mathbb{P}(A_k), \quad (2.1)$$

com base nas definições acima, é denominado de espaço de probabilidade a terna $(\Omega, \mathbb{F}, \mathbb{P})$.

2.2.1 Probabilidade Condicional

Definição 2.2.4. *Sejam os eventos A e B de um espaço amostral Ω , a probabilidade condicional de A dado B , denota-se por $\mathbb{P}(A|B)$, é definida por*

$$\mathbb{P}(A|B) = \frac{\mathbb{P}(A \cap B)}{\mathbb{P}(B)}. \quad (2.2)$$

A probabilidade condicional se torna interessante quando necessita-se calcular a probabilidade de um evento mais complexo, e se tem a medida de probabilidade de um evento mais simples, o qual a probabilidade é conhecida. Para o problema da condutibilidade dos nanotubos, tem-se por interesse o evento formar um caminho entre o lado direito (D) e o lado esquerdo (E), denotado por $\{E \leftrightarrow D\}$, assim o evento ocorre condicionado no número de sítios preenchidos da rede.

2.2.2 Lei da Probabilidade Total

A lei da probabilidade total é uma ferramenta importante para quando um experimento tem duas etapas. É possível apresentar probabilidades condicionais levando em conta a partição do espaço de amostral.

Teorema 2.2.1. *(Probabilidade Total) Suponha que os eventos B_1, B_2, \dots, B_n em $(\Omega, \mathbb{F}, \mathbb{P})$ formam uma partição qualquer de Ω , então a probabilidade do evento A pode ser escrito como:*

$$\mathbb{P}(A) = \sum_{i=1}^n \mathbb{P}(A|B_i)\mathbb{P}(B_i). \quad (2.3)$$

Para o nosso problema $A = \{E \leftrightarrow D\}$ e será condicionado no preenchimento dos sítios, que ocorre de maneira aleatória. Outro importante resultado probabilístico para desenvolvimento de nossa metodologia, é a Lei dos Grandes Números, a qual é enunciada de acordo com Dantas (2013), com suas adaptações.

2.2.3 Lei dos Grandes Números

Teorema 2.2.2. (*Lei Fraca dos Grandes Números*) *Seja uma sequência de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas (i.i.d), com média $\mu = \mathbb{E}(X_i)$ e variância σ^2 tem-se:*

$$\frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \xrightarrow{p} \mu. \quad (2.4)$$

A Lei Fraca tem como principal ponto a convergência em probabilidade, ou seja, o limite, com $n \rightarrow \infty$, da diferença entre μ e a média amostral é pequena.

Teorema 2.2.3. (*Lei Forte dos Grandes Números*) *Sejam X_1, X_2, \dots variáveis aleatórias i.i.d com $\mu = \mathbb{E}(X_i)$ então:*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \mu. \quad (2.5)$$

A Lei forte afirma que há convergência quase que certa para a média populacional.

2.3 Definições Básicas de Percolação

Serão feitas agora algumas definições baseadas em Souza (2014), será definido aglomerado, fronteira, caminho e a métrica que normalmente é utilizada em estudo de redes.

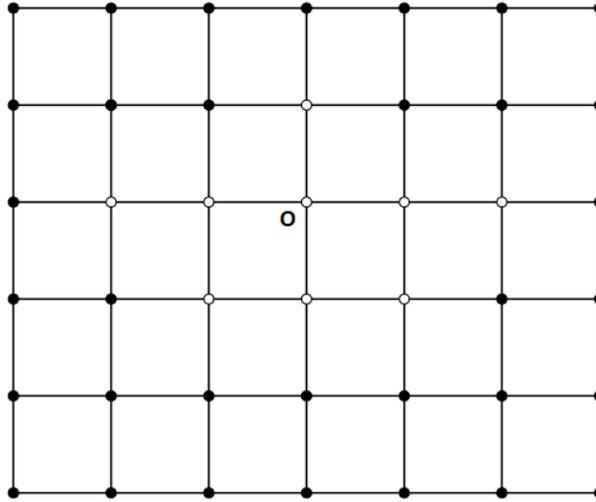
2.3.1 Aglomerado

Denomina-se aglomerado, o conjunto de ligações ou sítios abertos de uma rede. O aglomerado, em torno de um ponto x , é denotado por $C(x)$ e em torno da origem por C ou $C(\mathbf{O})$.

Os pontos em branco representam sítios abertos, assim como os em preto representam sítios fechados. Para este estudo, tem-se por interesse a frequências em que um ponto fecha um caminho de uma borda a outra da rede, tem-se por notação de aglomerado;

$$C(x) = \{y \in \mathbb{Z}^d | x \leftrightarrow y\}. \quad (2.6)$$

Figura 2.2 Aglomerado na origem



2.3.2 Fronteira

Seja A um conjunto qualquer de uma rede, denomina-se fronteira ou borda, denotado por ∂A , o conjunto de sítios adjacentes ao complementar de A , ou seja, sítios que pertencem à borda da fronteira de A .

2.3.3 Caminho

Definição 2.3.1. *Caminho é o conjunto conexo de ligações sem auto intercepções.*

$$\omega_{xy} = \{e_1 = (x_1 = x, x_2), e_2 = (x_2, x_3), \dots, e_{n-1} = (x_{n-1}, x_n = y)\}, \quad (2.7)$$

por definição, os caminhos não admitem volta. Se dois vértices x e y estão conectados, então existe um caminho ω_{xy} entre eles.

2.3.4 Norma

Define-se a norma no espaço d -dimensional por:

$$\|x - y\| = \sum_{i=1}^d |x_i - y_i|, \quad (2.8)$$

esta norma nos permite caminhar por uma rede quadrada usando sempre os lados dos quadrados, como mostrado na Figura 2.3.

$$\chi(p) = \sum_{n=0}^{\infty} n\mathbb{P}(O \leftrightarrow n) + \infty\mathbb{P}(O \leftrightarrow \infty), \quad (2.10)$$

a susceptibilidade também pode ser calculada dependendo da função de conectividade, por meio da expressão:

$$\chi(p) = \sum_{z \in \mathbb{Z}^d} \tau_{Oz}, \quad (2.11)$$

Teorema 2.3.1. *A função τ_{xy} decai exponencialmente se $\chi(p) < \infty$*

Teorema 2.3.2. *Suponha que $0 < p < 1/2d$ então existem constantes estritamente positivas $\bar{m}(p, d)$ e $\underline{m}(p, d)$, tais que:*

$$e^{-\bar{m}\|x-y\|} \geq \tau_{xy} \geq e^{-\underline{m}\|x-y\|}, \quad (2.12)$$

designando n vértices de comprimento n , ou seja;

$$|O \leftrightarrow n| = n,$$

as demonstrações dos Teoremas 2.3.2 e 2.3.1 pode ser visto em Grimmett (1999).

2.4 Redes

Nesta seção, serão expostas algumas formalidades matemáticas sobre redes, propriedades e os tipos de redes mais citados na literatura. A definição de rede descrita abaixo está baseada em Levin and Peres (2017)

Definição 2.4.1. *Uma rede, denotada por $(G, \{c(e)\})$ é um grafo $\mathbb{G} = (\mathbb{V}, \mathbb{E})$ conexo e não direcionado adicionado de números não negativos $c(e)$, chamados de condutâncias, associada a uma aresta de \mathbb{E} .*

Posteriormente, atribui-se à constante $c(e)$ um valor p que será denominado probabilidade de ocupação de um símbolo da rede. Há duas classificações para redes, a rede homogênea, tendo como principal característica que cada aresta $e_i = (x_{i-1}, x_i)$ possui mesmo peso $c(e) = p$, a rede que não possui esta propriedade, ou seja, $c(e_i) \neq c(e_j)$ para algum par (i, j) , é denominada não homogênea ou heterogênea.

A palavra *cluster* define um grupo de elementos que possui pelo menos uma característica em comum. Neste trabalho, será chamado de *cluster*, o conjunto de sítios ou ligações de um mesmo aglomerado.

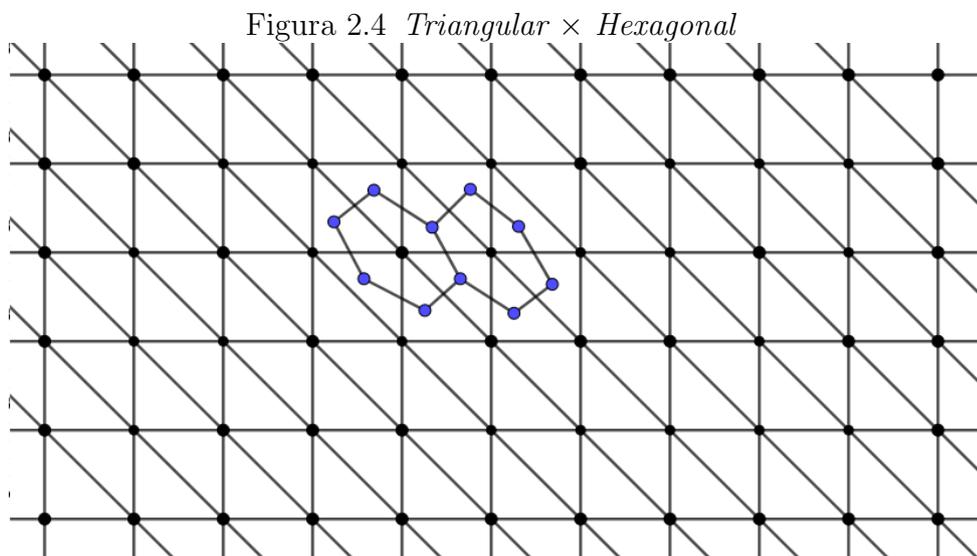
2.4.1 Dualidade

Uma forma de analisar redes com geometrias mais complexas, é tomando a sua rede dual, a qual é definida abaixo, de acordo com Costa (2011), são feitas algumas adaptações do enunciado de nossa referência, pois este define grafos duais, aqui define-se rede dual.

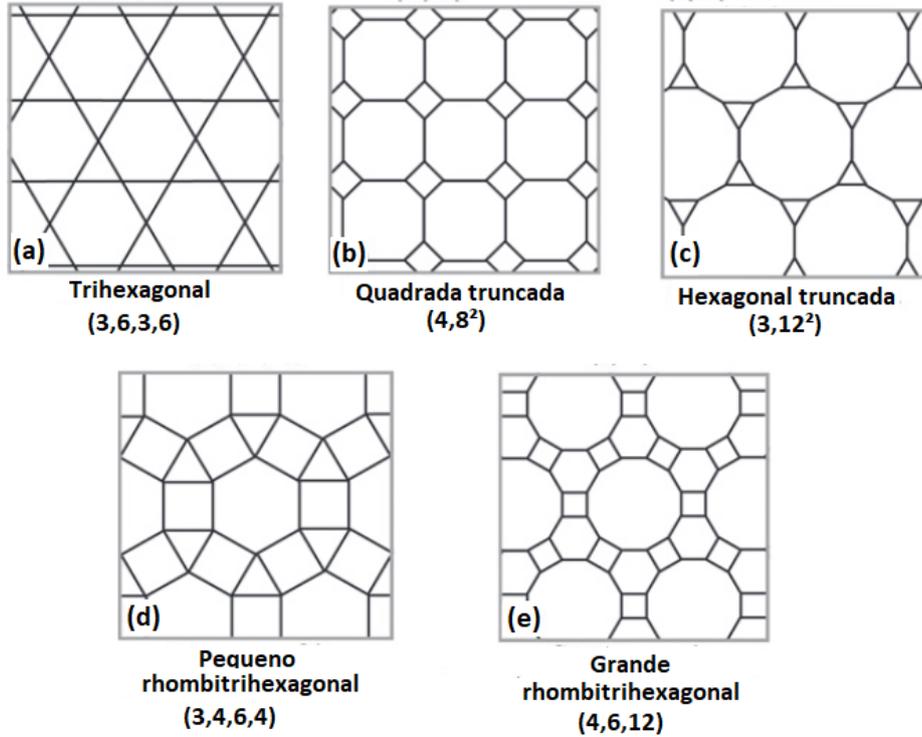
Definição 2.4.2. *Dada uma rede \mathbb{E} , a rede \mathbb{E}^* é chamada de Dual, se for possível ser construída da seguinte maneira:*

- Para cada face f de \mathbb{E} , \mathbb{E}^* tem um vértice;
- Uma dois vértices de \mathbb{E}^* tal que:
 - Represente cada região do mapa por um vértice;
 - Conecte uma aresta entre dois vértices se as regiões são adjacentes, há uma fronteira comum entre as regiões (duas regiões que se interceptam em um único ponto não são consideradas adjacentes).

A Figura 2.4 mostra a formação da rede hexagonal, por meio da rede triangular



Dentro do estudo de redes, tem-se as seguintes classes: quadradas, triangulares e hexagonais. Para estas classes, há diferentes geometrias. A Figura 2.5 mostra algumas dessas redes denominadas "Archimedean lattices". A rede $(3, 12^2)$ é assim identificada pelo fato de possuir polígonos de três lados (triângulo) e polígonos de oito lados (octógono), o expoente "2" do elemento oito significa necessidade de dois octógonos para formação da rede.

Figura 2.5 *Diferentes Redes arquimedianas*

Fonte: Eddi et al. (2009)

2.5 Probabilidade de Percolação: $\theta(p)$

Definição 2.5.1. *Denomina-se probabilidade de percolação $\theta(p)$ à probabilidade de um ponto x qualquer pertencer a um aglomerado de tamanho infinito,*

$$\theta(p) = \mathbb{P}_p(x \leftrightarrow \infty). \quad (2.13)$$

É possível também determinar as regiões $p \in [0, 1]$ em que um sistema percola tomando como base um ponto do espaço de probabilidade. Para a região que o sistema não percola, é chamado de região subcrítica; para a região em que o sistema percola, é denominado de supercrítica. Será estudado agora o processo de transição de fase que define como se dá cada uma dessas regiões.

Teorema 2.5.1. *$\theta(p)$ é uma função contínua à direita nos intervalos $[0, 1]$.*

Demonstração. Consideremos um ponto de fronteira que limita a probabilidade de percolação, ou seja, $\theta_n(p) := \mathbb{P}(O \leftrightarrow \partial\Lambda_n)$, daí note que:

- (i) $\theta_n(p)$ é contínua em todo o intervalo $[0,1]$
- (ii) $\theta_n(p)$ é uma sequência decrescente de funções
- (iii) Para cada n fixo, $\theta_n(p)$ é crescente em p
- (iv) $\forall p \in [0, 1], \theta(p) \leq \theta_n(p)$ e ainda mais $\theta(p) = \lim_{n \rightarrow \infty} \theta_n(p)$

Tome então um $r < p$, então $\theta(p)$ não é decrescente pois:

$$\theta(p) \leq \theta_n(p) \leq \theta(r),$$

Usando agora o limite, tem-se $\theta(p) \leq \theta(r)$. Considere agora uma sequência de p_n tendendo para um particular p_o pela direita, como $\theta(p)$ é decrescente, $\theta_n(p)$ é uma sequência decrescente com elemento mínimo $\theta(p_o)$, dessa forma $\theta(p_n)$ converge para um valor θ_o . Deseja-se agora mostrar que $\theta(p_o) = \theta_o$. É trivial que $\theta(p_o) \leq \theta_o$, agora, se $\theta(p_o) < \theta_o$, poderia-se encontrar um n suficientemente grande para que:

$$\theta(p_o) \leq \theta_n(p_o) \leq \theta_o,$$

e também um m suficientemente grande para que

$$\theta_n(p_o) \leq \theta_n(p_m) \leq \theta_o,$$

pois $p_m \rightarrow p_o$ o que é um absurdo. Logo a função $\theta(p)$ é contínua a direita. \square

Lema 2.5.1. *A função $\theta(p)$ é não decrescente em p*

Demonstração. Seja um aglomerado da origem C com probabilidade de percolação associada de $\theta(p)$, assim tem-se que:

$$\theta(p) = \mathbb{P}(|C| = \infty),$$

assim, tome um aglomerado C^* , com probabilidade $\theta^*(p)$ tal que $C^* \subset C$ com p associado a C e p^* associado a C^* . Quando $p < p^*$, pois neste caso o elo está p^* -aberto dessa forma

$$\theta(p) = \mathbb{P}(|C| = \infty) \leq \mathbb{P}(|C^*| = \infty) = \theta^*(p),$$

segue por transitividade

$$\theta(p) \leq \theta^*(p).$$

\square

2.6 Probabilidade Crítica: p_c

De acordo com Souza (2014), para dimensão 1 não há transição de fase, por conta disso nesta seção será feito o estudo com $d \geq 2$

Definição 2.6.1. (*Ponto crítico*) Um valor p_c é dito probabilidade crítica ou limiar de percolação se:

$$p_c := \sup\{p \mid \theta(p) = 0\}. \quad (2.14)$$

Proposição 2.6.1. *Existem valores p_{inf} e p_{sup} com $0 < p_{inf} < p_{sup} < 1$ ambos dependentes da dimensão, tais que:*

- (i) $\theta(p) = 0$ para $d \geq 1$ e $0 \leq p \leq p_{inf}$;
- (ii) $\theta(p) > 0$ para $d \geq 2$ e $p_{sup} \leq p \leq 1$.

É importante garantir a unicidade do ponto crítico p_c e para isso o Teorema 2.6.1 abaixo é enunciado.

Teorema 2.6.1. *Seja π_c um valor crítico, e p_c um ponto crítico, então vale que $p_c = \pi_c$*

O leitor curioso pode encontrar a demonstração do Teorema 2.6.1 em Grimmett (1999). A Proposição 2.6.1 garante a existência um ponto em que a partir dele o sistema percola, este determina a fase subcrítica, quando $\theta(p) = 0$, para a fase supercrítica onde $\theta(p) > 0$. Para o leitor interessado a prova desta proposição pode ser vista no trabalho Souza (2014) listado em nossa referência. Agora será apresentada as fase do processo de percolação.

2.6.1 Transição de Fase

O conceito de evento crescente será definido de acordo com Silva (2008).

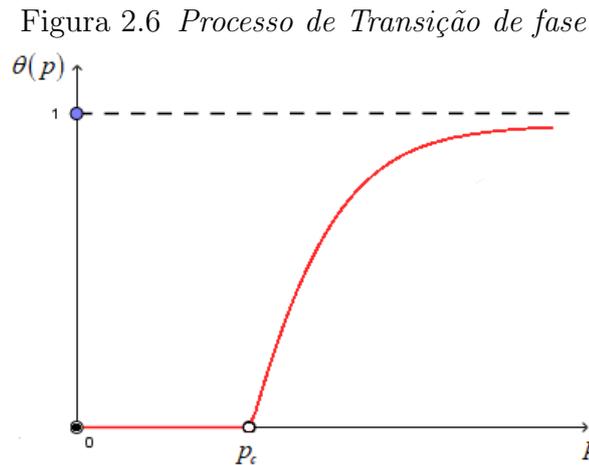
Definição 2.6.2 (Eventos crescentes). *Dado $\omega \in \Omega = [0, 1]^d$. Diz-se que um evento A é crescente quando $\omega \in A$ e $\omega < \omega'$ implicar que $\omega' \in A$.*

Dessa forma, um evento é crescente se quando aumentar o número de experimentos aleatórios mais provável o evento se torna.

O processo de transição de fase garante que existe um valor p_c com $d \geq 2$ da probabilidade p tal que:

- (i) $0 < p < 1$;
- (ii) $\theta(p) = 0$ se $0 \leq p < p_c$;
- (iii) $\theta(p) > 0$ se $p_c \leq p < 1$.

A Figura 2.6 mostra o comportamento gráfico do processo de transição de fase:



Até o ponto p_c a linha de percolação se mantém constante em zero, acima do ponto crítico a estrutura cresce rapidamente tendendo a estabilizar o crescimento em 1. Apresenta-se agora alguns resultados acerca dessas fases de percolação.

Teorema 2.6.2 (Desigualdade de Fortuin-Kasteleyn-Ginibre(FKG)). *Se X e Y são variáveis aleatórias crescentes, tais que $\mathbb{E}_p(X^2) < \infty$ e $\mathbb{E}_p(Y^2) < \infty$, então:*

$$\mathbb{E}_p(X.Y) \geq \mathbb{E}_p(X).\mathbb{E}_p(Y), \quad (2.15)$$

e se A e B são eventos crescentes, então:

$$\mathbb{P}(A \cap B) \geq \mathbb{P}(A).\mathbb{P}(B).$$

Teorema 2.6.3 (Desigualdade de BK - Berg e Kesten). *Se ambos, A e B são eventos crescentes ou decrescentes, então é verdadeira a desigualdade*

$$\mathbb{P}(A \circ B) \leq \mathbb{P}(A).\mathbb{P}(B).$$

A demonstração dos Teoremas 2.6.2 e 2.6.3 podem ser consultadas em Silva (2008). A seguir são apresentados alguns resultados que limitam a probabilidade de percolação por meio de constantes e funções.

Corolário 2.6.1. *A susceptibilidade é finita, ou seja, $\chi < \infty$, se $p < p_c$*

A prova do Corolário 2.6.1 pode ser consultada em Fontes (1996).

Lema 2.6.1. *Defina a função $g_p(n) = P_p(A_n)$, então para $p < p_c$ existe uma constante $\delta(p)$ tal que:*

$$g_p(n) \leq \delta(p) \cdot n^{-1/2}. \quad (2.16)$$

O Lema 2.6.1 nos garante que uma função de qualquer partição finita de um espaço é limitada superiormente pelo número de partições e uma constante que depende do parâmetro p .

Toda teoria até aqui apresentada na Seção 2.6.1 é acerca da fase subcrítica. Agora considere a fase supercrítica, onde $p_c < p$, para a fase supercrítica defina a variável φ que conta o número aglomerados infinitos distintos de uma configuração de Ω .

Teorema 2.6.4 (Unicidade do Aglomerado Infinito). *Para todo $p \in [0, 1]$ tem-se que $\mathbb{P}_p(\varphi = 0) = 1$ ou $\mathbb{P}_p(\varphi = 1) = 1$*

Proposição 2.6.2. *Quaisquer que sejam $p \in [0, 1]$ temos $\mathbb{P}(\varphi \geq 2) = 0$*

A Prova da Proposição 2.6.2 e do Teorema 2.6.4 pode ser vista nas notas de aula de Fontes (1996).

2.7 Sítios × Ligações

De acordo com Silva (2008) existem três tipos básicos de percolação: a de sítios, ligações, sítios e ligações conjuntamente. É apresentado agora o Teorema 2.7.1 que compara os limiares de percolação p_c^{bond} para ligações e p_c^{site} para sítios.

Teorema 2.7.1. *Seja um grafo infinito $\mathbb{G} = (\mathbb{V}, \mathbb{E})$ com ligações enumeráveis origem O e número máximo de ligações por vértices igual a Δ . As probabilidades críticas de G satisfazem:*

$$\frac{1}{1 - \Delta} \leq p_c^{bond} \leq p_c^{site} \leq 1 - (1 - p_c^{bond})^\Delta, \quad (2.17)$$

o Teorema 2.7.1 mostra que um dado um sistema de redes levará mais tempo para percolar se for tomado o modelo de percolação por sítios comparado com o modelo de percolação

por ligações. Isto se dá pelo fato de que sempre que é ocupado da rede uma ligação, dois sítios são ocupados, ou seja, a cada escolha aleatória que se faz de ligações escolhe-se também dois sítios e assim o número ocupações aleatórias da rede se torna menor, conseqüentemente fazendo o sistema atingir o ponto crítico de maneira mais rápida.

Finaliza aqui os principais aspectos da Teoria da Percolação. No próximo capítulo veremos um breve resumo sobre Nanotubos, para finalmente poder juntar as duas metodologias no capítulo posterior.

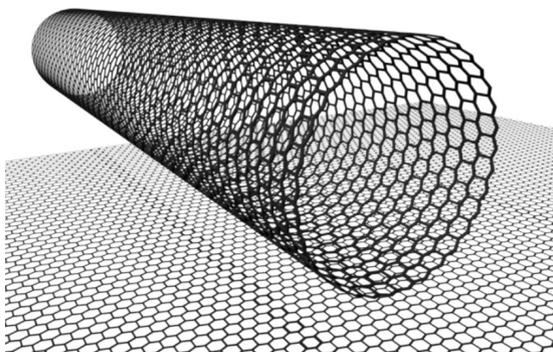
Capítulo 3

Nanotubos

3.1 Definição e Elementos Básicos

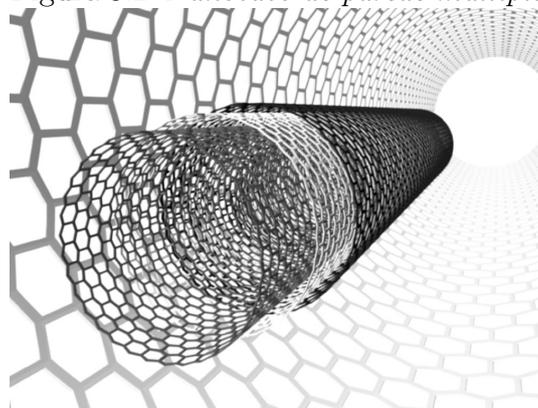
De acordo com Fernandes (2014), é denominado nanotubo, a estrutura de carbono, na escala nanométrica, formada por uma ou múltiplas folhas concêntricas de carbono, chamam-se essas de grafeno. Os nanotubos de carbono são estruturas moleculares que possuem um eixo de simetria, dando a ele um formato cilíndrico. As Figuras 3.1 e 3.2 mostram dois nanotubos, um de camada simples e um de três camadas

Figura 3.1 *Nanotubo de parede simples*



Fonte: da Silva (2008)

Figura 3.2 *Nanotubo de parede múltipla*



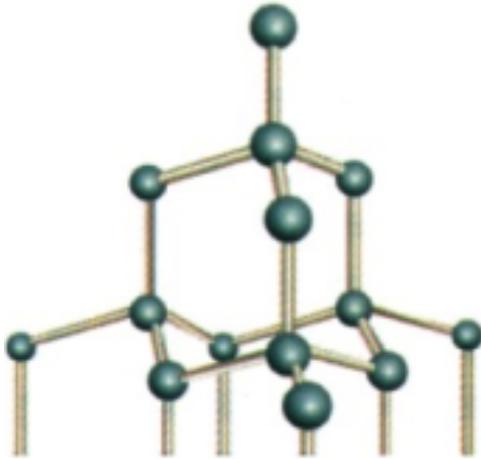
Fonte: da Silva (2008)

Os nanotubos foram descobertos pelo físico japonês Iijima et al. (1992), o qual descreveu, pela primeira vez, a existência de moléculas de carbono com propriedades especiais. Em geral, os nanotubos são construídos com carbono, haja vista que este é um dos elementos mais abundantes na natureza e possui propriedades bem definidas para determinados tipos de materiais. No ponto de vista da teoria da percolação, os elos serão representados pelas ligações entre as moléculas de carbono, assim como os sítios serão os átomos de carbono.

3.1.1 Alótropos de Carbono

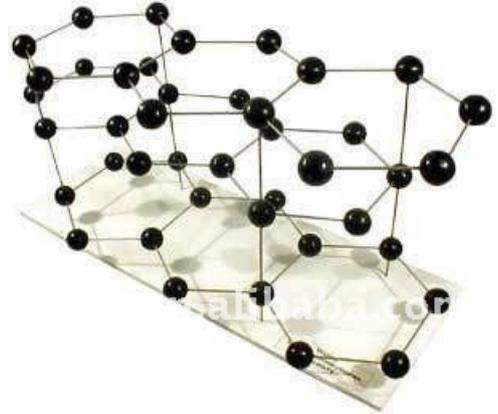
Em geral, o carbono é encontrado na natureza em dois formatos sólidos: diamante e grafite, que podem ser considerados duas formas naturais e puras. O carbono é o único elemento da natureza que possui quatro elétrons de valência, podendo assim, fazer diversas combinações de ligações químicas entre si e entre outros elementos químicos, formando vários tipos de outros elementos com propriedades completamente diferentes.

Figura 3.3 *Diamante*



Fonte: rede.novaescolaclub.org.br/

Figura 3.4 *Grafite*



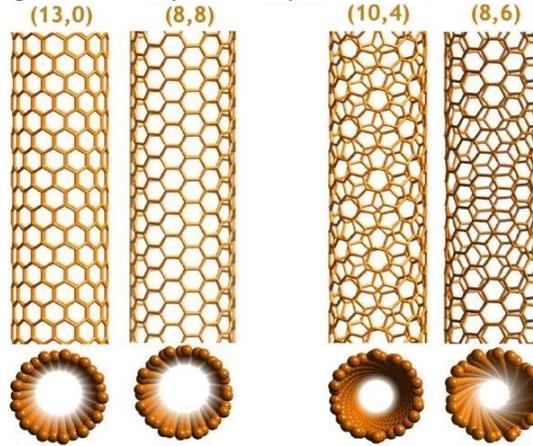
Fonte: [Google.imagens/](https://www.google.com.br/images/)

No grafite, cada átomo de carbono está ligado a três vizinhos, por meio de uma ligação σ , formando uma rede hexagonal, diferentemente do diamante, que possui estado de hibridação sp^3 e uma estrutura em que cada átomo de carbono está conectado a outros quatro vizinhos.

3.2 Interpretação Matemática

3.2.1 Geometria e Estrutura

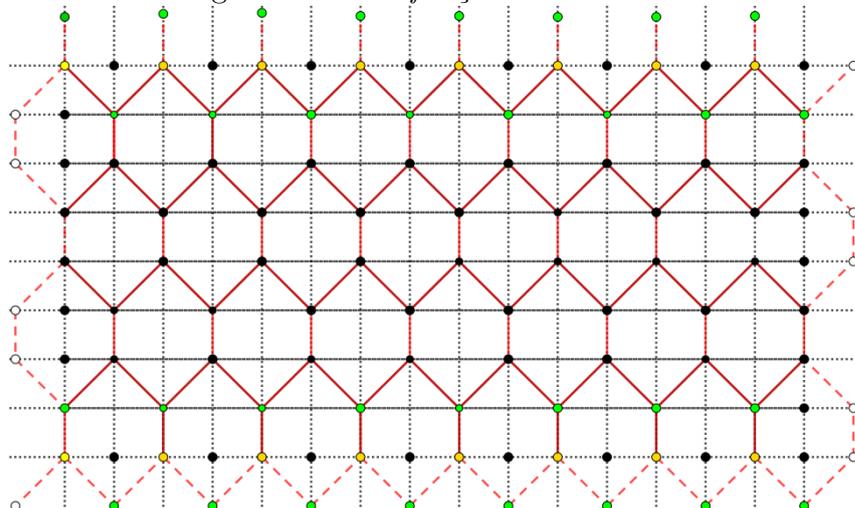
Os nanotubos de carbono (NTC) possuem diversos formatos no âmbito da organização dos sítios, a Figura 3.5 mostra quatro formas dos NTC's.

Figura 3.5 *Diferentes formas de nanotubos*

Fonte: <https://www.tecmundo.com.br/nanotecnologia>

Os NTC's podem ser classificados em *quirais* e *aquirais*, os nanotubos *aquirais* são aqueles em que as arestas se sobrepõem às arestas no fundo da estrutura, estes são os casos dos nanotubos em *zig zag* e o *armchair*. Os *quirais* possuem geometria espiral e sua imagem não pode ser sobreposta. A Figura 3.5 mostra os nanotubos (13,0) e (8,8) são os *aquirais* e os (10,4) e (8,6) são os *quirais*.

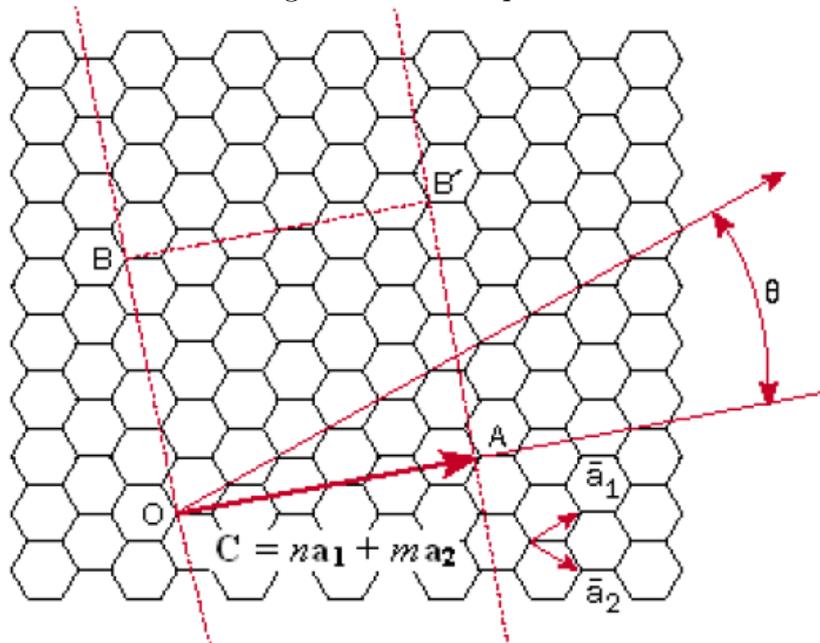
As diferentes organizações do nanotubo não influenciarão em nosso estudo, haja vista que, a quantidade de sítios para a percolação não varia. Todavia, o algoritmo de percolação está adaptado para o formato (8,8), como visto na Figura 3.5. A Figura 3.6 mostra o nanotubo planificado e a sua formação a partir da rede retangular:

Figura 3.6 *Planificação do Nanotubo*

A estrutura que aqui será trabalhada tem formato de tubo, assim, vértices de fronteira da parte superior e inferior (representados pelos sítios amarelos) são vizinhos. Os sítios em verde representam os vizinhos de cada respectivo sítio de borda e os brancos são apenas para a formação final do hexágono.

A formação dos nanotubos dependem de um vetor denominado vetor *quiral* que, de acordo com o sentido do ângulo, forma diferentes nanotubos.

Figura 3.7 Vetor quiral



Fonte: Fernandes (2014)

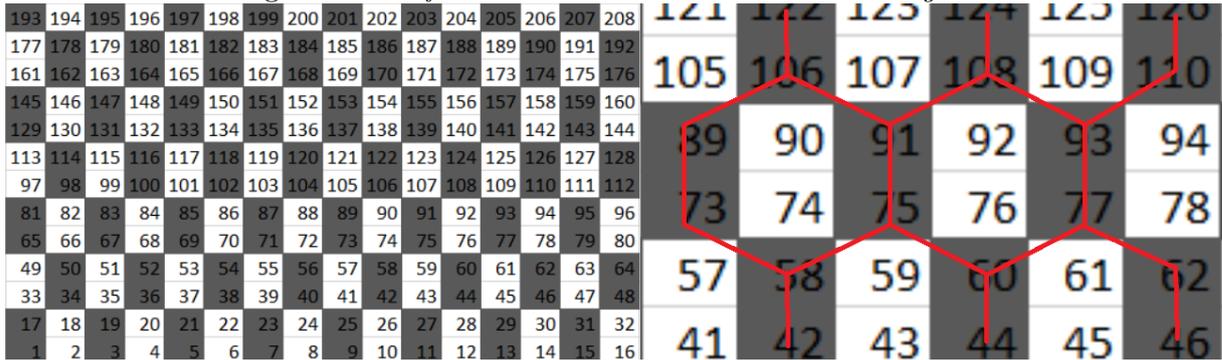
De acordo com Ferreira (2003), no processo da construção do tubo fixa-se um vetor em um dos átomos da rede hexagonal e é marcado um ponto A em outro átomo de carbono pertencente à rede para gerar o vetor, e a rotação deste vetor gera diferentes formas de nanotubos. A Figura 3.7 mostra a fixação do vetor em um átomo O e a rotação segundo um ângulo θ . A forma com que o nanotubo é enrolado influencia diretamente em suas propriedades, podendo, por exemplo, transformá-lo em isolante ou condutor.

3.2.2 A Construção da Estrutura

Utilizou-se o software R (Team et al., 2013) para a construção da estrutura hexagonal com dimensões L_1 e L_2 , sendo L_1 o número de sítios associados ao diâmetro e L_2 associado

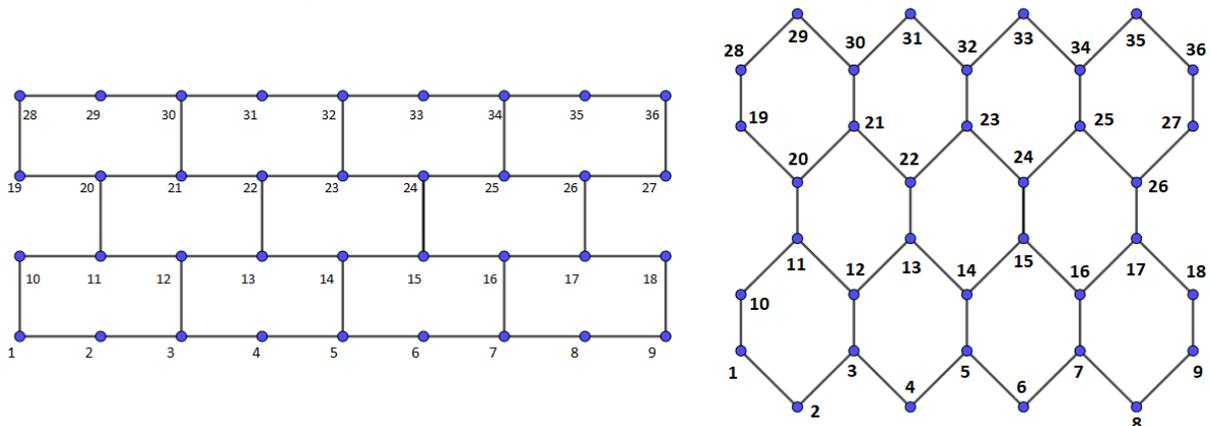
ao comprimento do nanotubo. Optou-se pelo nanotubo em zig-zag. Enumera-se de 1 a $N = L_1 \times L_2$ todos os sítios da rede retangular, sendo que, para a construção da rede hexagonal, eliminam-se alguns sítios da retangular. A Figura 3.8 mostra o exemplo de um nanotubo com $L_1 = 13$ e $L_2 = 16$.

Figura 3.8 Referência numérica da estrutura hexagonal



Os números em preto são os que pertencem à rede, já os em branco são atribuídos valores vazios. Os sítios de borda inferior e superior serão considerados vizinhos como na estrutura quadrada, mas, observa-se que não é para todo valor de L_1 que se consegue fechar o nanotubo. Outra forma de construir a estrutura hexagonal é a partir da rede quadrada, e com esta mudar os seus vizinhos, alongando-se os elos, para isso, leva-se em consideração que a rede quadrada que possui quatro vizinhos passará a ter apenas três: superior central, inferior à direita e à esquerda, ou ainda inferior central, superior à direita e à esquerda. A Figura 3.9 ilustra o "achatamento" da rede hexagonal que é outra possibilidade de construção da rede.

Figura 3.9 Achatamento da estrutura Hexagonal



Observe que para criar a estrutura hexagonal basta retirar algumas ligações entre os sítios, conservando assim, o número total de pontos da rede.

3.2.3 Propriedades Físicas

Para Fonseca (2011), os nanotubos são classificados de duas maneiras quanto à sua estrutura química: orgânicos e inorgânicos. Os nanotubos orgânicos são mais utilizados em pesquisas físicas por possuírem propriedades mecânicas, elétricas e térmicas bem definidas. As principais propriedades dos NTC's, de acordo com Fernandes (2014), são:

- Do ponto de vista mecânico, o material se aproxima muito ao do diamante. Apresenta muita resistência e é capaz de suportar pressões altíssimas, além de possuir alta flexibilidade;
- No âmbito eletrodinâmico, transpostam bem correntes elétricas, podem atuar com características próximas as dos metais como grandes condutores de corrente;
- Na perspectiva termológica, apresenta alta condutibilidade térmica em direção ao eixo de simetria do tubo.

Essas propriedades dependem diretamente do número de camadas concêntricas, a forma em que o nanotubo é enrolado e o diâmetro.

3.2.4 Principais Aplicações de Nanotubos

Os nanotubos são muito aplicados na criação de novas tecnologias, em função das propriedades apresentadas na Seção 3.2.2. A lista abaixo mostra algumas tecnologias já criadas, tendo como base os nanotubos:

- Controle da diabetes; (Camilo et al., 2013)
- Em antenas, devido à sua alta condutibilidade; (Sousa et al., 2015)
- Sondas e implantes cerebrais para estudo e tratamento de danos neurológicos. (Oliveira et al., 2011)
- Criação de telas LCD's, fazendo armazenamento de energia; (da Silva, 2008)
- Criação da tinta Vantablack.

Do ponto de vista da aplicação na área da química, a NASA (disponível em: https://www.nasa.gov/top_ics/technolog/features/new-nano.html) em 2010 criou a *Vantablack*, uma tinta que possui 99,85% da absorção da luz infravermelha, a qual tem a sua importância no revestimento de telescópios, fazendo com que o aparelho reflita o mínimo de luz possível.

Um dos focos de pesquisa na área de nanotecnologia é a criação de nanorobôs, que, segundo Figueiredo (2009), o processo da criação de nanorobôs ajudaria no tratamento de células cancerígenas, pois as estruturas micromoleculares aplicariam as medicações diretamente nas células causadoras do câncer.

3.3 Modelagem Física-Estatística

O nanotubo é uma estrutura nanométrica que possui alta dificuldade e alto custo de manipulação, por esse fato há a necessidade da modelagem computacional deste material. Pampanelli (2008) enfatiza que a simulação computacional permite uma abordagem geométrica mais detalhada, facilitando a análise de cientistas de outras áreas, mais especificamente as propriedades físicas.

Para essa análise são admitidos nanotubos ideais, os quais não possuem nenhum átomo ou ligação na qual não possa ser preenchido. O fato de haver uma fissura estrutural do nanotubo pode influenciar o transporte de cargas na estrutura.

A forma com que é dado o vetor *chiral*, influencia diretamente na condutância da rede. Segundo Herbst et al. (2004), nanotubos no formato de *armchair* é a principal classe de nanotubos que é considerado condutor, enquanto os nanotubos em forma de *chiral* e *zig-zag* são considerados semicondutores. Para esta pesquisa foi usado o nanotubo em *zig-zag*, tendo em vista o interesse em determinar a probabilidade de uma carga elétrica atravessar toda a extensão do tubo, o que seria incoerente se a abordagem fosse em nanotubos isolantes.

Para determinar se um nanotubo é isolante ou condutor ou semicondutor, Herbst et al. (2004) afirma que basta tomar o vetor *chiral* $C_h = (m, n)$, de tal forma que se m e n satisfazem a igualdade $m - n = 3q$, com $q \in \mathbb{Z}$, o nanotubo é considerado metálico, enquanto para todos outros casos é considerado semicondutor, independentemente da quiralidade.

Este estudo verificará propriedades de condutividade em Nanotubos através de estudos de simulação. A ocorrência do evento *percolar* no nanotubo, dar-se-á pelo fato de uma

carga aplicada em uma extremidade (esquerda) do nanotubo chegar à outra extremidade (direita). O processo visa repetir um grande número de vezes o experimento de aplicar uma carga de um lado do nanotubo e esta atravessar toda a estrutura, verificando Sucesso ou Fracasso em cada uma das repetições (Réplicas). Esse grande número de repetições do experimento leva a medida desejada (probabilidade de percolação) a convergir para a probabilidade teórica. Na modelagem realizada, não levou-se em consideração a resistência das ligações do nanotubo, tendo em vista que foi escolhido o modelo de percolação por sítios.

chapterAlgoritmos de Simulação e Resultados

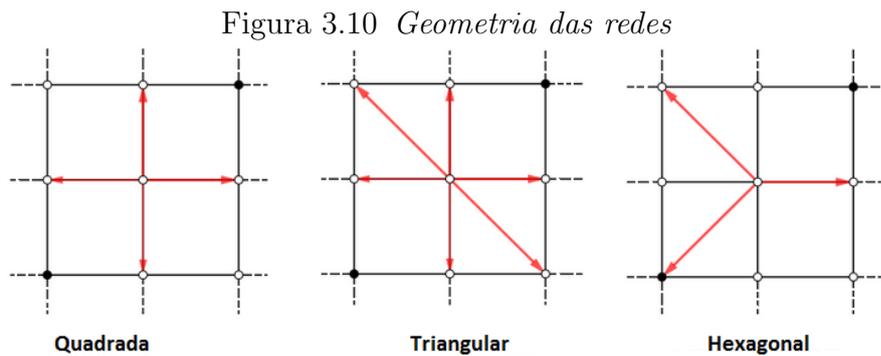
3.4 O Algoritmo de Newman e Ziff

O algoritmo de Newman e Ziff foi criado no ano de 2000 para determinar a percolação de sítios usando o métodos de Monte Carlo. Neste capítulo, serão descritas as rotinas utilizadas com intuito de estimar uma função para probabilidade de percolação no nanotubo de carbono de dimensão $L_1 \times L_2$.

Nesta subseção, serão apresentadas quatro rotinas diferentes, onde cada uma possui variáveis locais determinadas, algumas variáveis globais, definidas no início do código, serão descritas agora as rotinas: *boundaries*, *permutation*, *percolate*, *raiz*.

3.4.1 Boundaries

A rotina *boundaries* permite que um determinado sítio recém-ocupado aponte para os sítios mais próximos. Dessa forma, consegue-se construir diferentes tipos de redes de acordo com a localização dos ponteiros. A Figura 3.10 mostra a formação de três tipos de redes:



Note que para a formação da rede quadrada, cada sítio possui quatro vizinhos. Esta construção é controlada pela variável *nn* (nearest neighbor - vizinho mais próximo), uma matriz $N \times 4$. O elemento $nn[i][v]$ ($v = 1, 2, 3, 4$) indica um vizinhos do sítio i , determinado pela geometria da rede.

Também foi necessário adaptar as condições de fronteira para a estrutura hexagonal de maneira que esta tome a forma de um cilindro simétrico. Perceba que para a formação

da rede hexagonal, alguns sítios que são ocupados na rede quadrada serão excluídos da rede hexagonal.

Nesta rotina foram feitas diversas modificações para atender as necessidades da estrutura geométrica dos nanotubos. Os vértices de borda superior e inferior são vizinhos, todavia, os únicos valores de L_1 que formam a rede hexagonal são valores pares. Este fato denota uma atenção especial para quais sítios, na parte superior, encaixem-se perfeitamente com os da parte inferior, formando assim, um hexágono. O algoritmo, inicialmente, supõe que os sítios possuem vizinhos como mostrado na Figura 3.11:

Em suma, na modelagem de nanotubo, os vizinhos de borda direita e esquerda não

Figura 3.11 *Vizinhos da rede quadrada 7×7 no Algoritmo de Ziff*

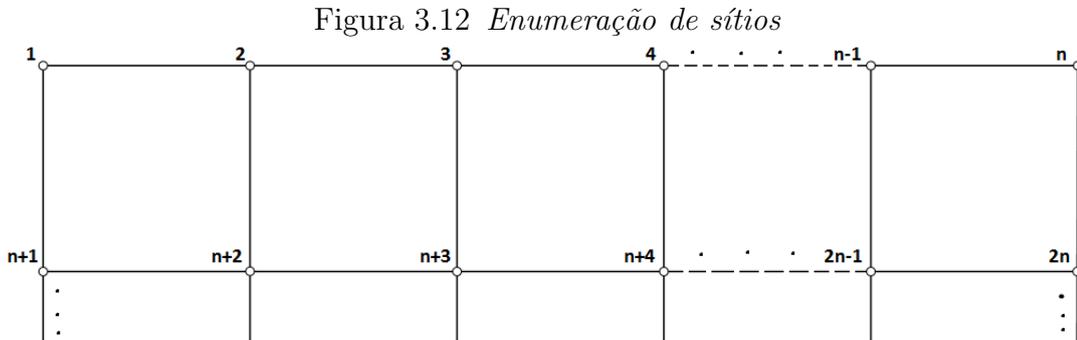
	42	43	44	45	46	47	48	
6	0	1	2	3	4	5	6	0
13	7	8	9	10	11	12	13	7
20	14	15	16	17	18	19	20	14
27	21	22	23	24	25	26	27	21
34	28	29	30	31	32	33	34	28
41	35	36	37	38	39	40	41	35
48	42	43	44	45	46	47	48	42
	0	1	2	3	4	5	6	

são mais vizinhos entre si e passam a possuir apenas três vizinhos. Os da borda esquerda possuem vizinhos à esquerda vazios e os da borda direita têm vizinhos à direita vazios, dando assim o formato de tubo. Apesar de modelar a rede quadrada em formato de tubo não ser o principal objetivo deste trabalho, este será de suma importância para provar que o algoritmo de percolação foi adaptado de forma coerente. Assim, busca-se chegar ao valor aproximado do ponto crítico já estimado por Newman and Ziff (2000).

3.4.2 Permutation

A função *permutation* foi criada para gerar uma permutação aleatória, na qual os sítios serão ocupados. O primeiro passo do algoritmo é enumerar a rede em ordem, como

mostrado na Figura 3.12, onde a primeira linha é enumerada de 1 a n (aqui representado por L_2), assim como a segunda linha é enumerada de $n + 1$ até $2n$, e assim por diante.



Com a permutação aleatória, a *permutation* irá gerar a ordem com que os sítios serão ocupados um a um. No algoritmo original o preenchimento é feito até que a rede esteja toda ocupada. Nas adaptações realizadas neste trabalho, o algoritmo ocupará até que seja formado um caminho entre a borda direita e esquerda da rede.

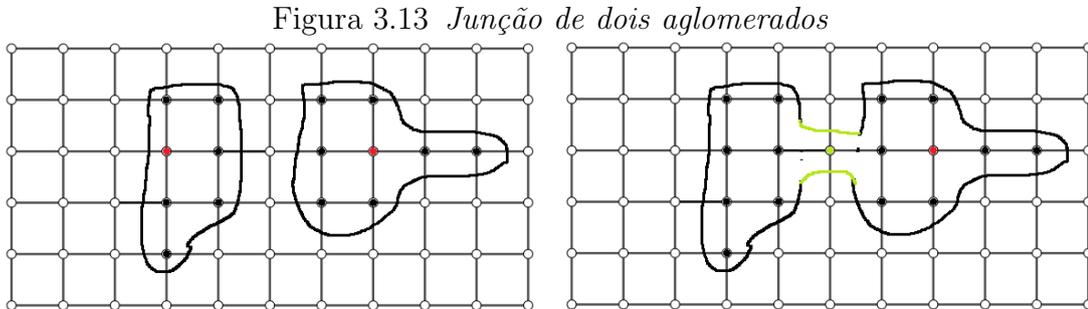
É importante ressaltar que, na adaptação da linguagem C++ para linguagem R, a rotina *permutation* foi transformada apenas no comando *sample(N)*, que faz a aleatorização dos sítios.

3.4.3 Percolate

A rotina *percolate* faz o principal processo do algoritmo, utilizando todas as outras rotinas criadas para poder funcionar com eficiência. A cada iteração $i = 1, \dots, N$ *percolate* ocupa um sítio (digamos, s_1), de acordo com a ocupação aleatória dos sítios previamente estabelecida. Após a ocupação de s_1 , a *percolate*, verifica cada um de seus vizinhos $nn[s_1, v]$, $v = 1, 2, 3$ pra verificar se ele já está ocupado. Neste caso, a rotina faz a união do sítio s_1 com o vizinho ocupado (isto é, seu cluster, mesmo que seja unitário) utilizando a função de recorrência *findroot*, que faz a procura do sítio que representa aquele aglomerado, sendo este denominado sítio *raiz*.

Para fazer a união desses aglomerados, o único critério usado pelo algoritmo é unir o aglomerado que possui mais sítios com o que possui menos sítios, mantendo o sítio raiz do maior. Esse processo será de suma importância para o evento de percolação, haja vista que o vetor *ptr* muda a cada ocupação, ou seja, o *ptr* será sempre modificado de acordo com a junção dos aglomerados. A Figura 3.13 apresenta o processo de junção de dois

aglomerados, onde o sítio em verde é o que está sendo ocupado e os sítios em vermelho são os sítios raízes de cada aglomerado:



No algoritmo foram especificadas as variáveis r_1, r_2, s_1, s_2 e j que possuem as seguintes funções:

- (i) as variáveis r_1 e s_1 são sítios recém-ocupados da rede, nas quais serão verificados os vizinhos;
- (ii) a variável s_2 são os vizinhos de r_1 , neste caso, o algoritmo verifica se eles estão ocupados, ou seja, $s_2 \neq \text{EMPTY}$, o índice j faz o controle do número de vizinhos da rede;
- (iii) a variável r_2 procura a raiz do aglomerado com o intuito de amalgamá-los.

O processo de união é bem especificado pelo vetor de rótulos, o qual receberá uma atenção especial na próxima subseção.

3.4.4 O Vetor de Rótulos

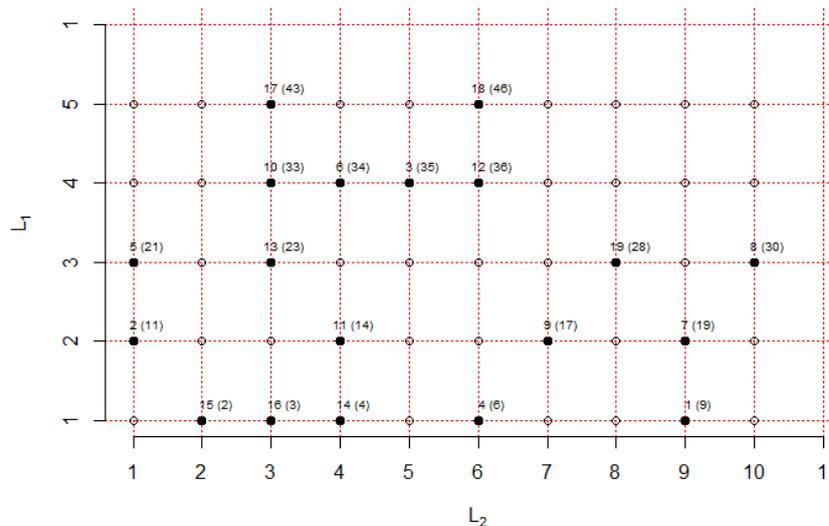
Uma importante variável do algoritmo de percolação é a ptr , pois ela nos fornece o estado dos sítios em uma iteração da rede, ou seja, de acordo com o seu rótulo no vetor ptr , este pode: (i) ser raiz, que representa algum aglomerado, (ii) pode ser dominado por alguma raiz, ou (iii) estar vazio. Os rótulos são os seguintes:

- (i) Se na posição que corresponde ao sítio enumerado tem-se a constante $EMPTY = -N - 1$, o sítio está vazio;
- (ii) Se na posição que corresponde ao sítio enumerado está o valor -1, este é raiz dele mesmo e pertence a um aglomerado de tamanho 1;

- (iii) Caso $ptr < -1$ e $ptr > EMPTY$ este valor está representando o sítio raiz de um determinado aglomerado, cujo tamanho é $-ptr$;
- (iv) No caso de $ptr > 0$ indica que o sítio de tal posição pertence ao aglomerado, o qual é dominado pelo sítio raiz enumerado com o valor positivo.

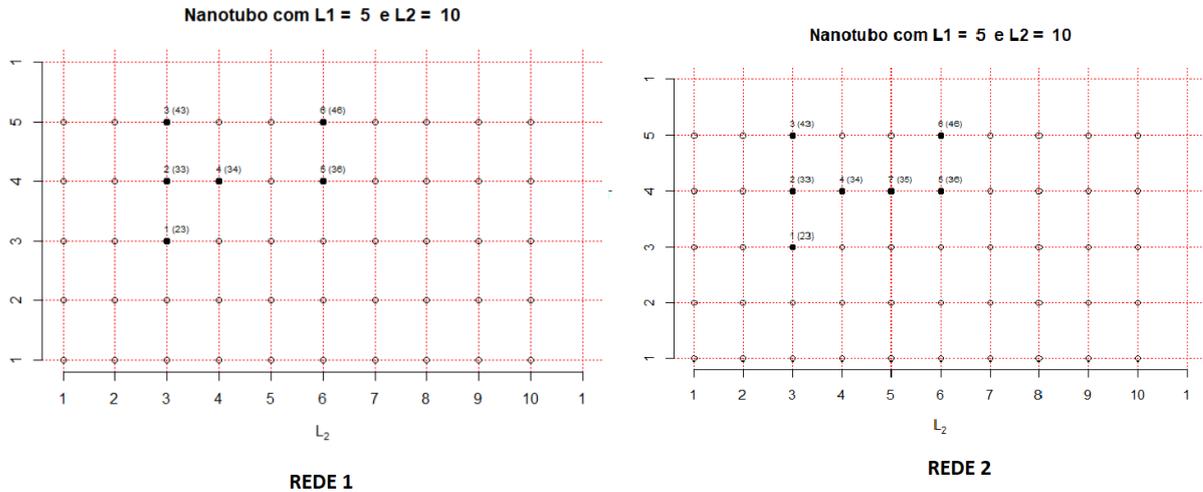
São expostas algumas configuração geradas pelo programa adaptado para a linguagem R, assim como o gráfico que o representa:

Figura 3.14 *Gráfico de Estado da Rede*
Nanotubo com $L_1 = 5$ e $L_2 = 10$



A Figura 3.14 corresponde ao vetor ptr $(-51,4,4,-12,-51,4,-51,-51,19,-51,21,-51,-51,4,-51,-51,-1,-51,-2,-51,-2,-51,4,-51,-51,-51,-51,-51,-51,-1,-51,-51,4,4,4,4,-51,-51,-51,-51,-51,-51,4,-51,-51,4,-51,-51,-51,-51)$. Observe que no vetor o valor -51 representa o ponto vazio, e neste também são identificados seis aglomerados, três destes de tamanho 1, cujos sítios raiz são os próprios pontos, dois aglomerados de tamanho 2, um com raiz 19 e outro com raiz 11 e um aglomerado de tamanho 12, cujo sítio raiz é o 4. A Figura 3.15 mostra o comportamento da rede quando são amalgamados dois aglomerados.

Figura 3.15 Gráfico de Estado da Rede no processo de união de dois cluster's



O vetor $ptr_1 = (2, -10, 2, 2, -51, -51, -51, 19, 19, -51, -51, 2, 2, -51, -51, -51, -1, -51, -5, 19, -51, -51, 2, 2, -51, -51, -51, -1, -51, 19, -1, -51, -51, -51, -51, -2, 36, -51, -51, -51, -51, 2, -51, -51, -1, -51, -51, -51, -51, -1)$, representa a rede 1, o próximo elemento do vetor aleatório que será preenchido é o 35, no qual será feita a união, e o vetor que representa o estado da rede 2 é $ptr_2 = (\dots, 33, -51, -51, -51, -51, -51, -51, -51, -51, -51, -51, -7, 33, 33, 33, -51, -51, -51, -51, -51, -51, 33, -51, -51, 33, -51, \dots)$. Note que ptr_1 tinha dois aglomerados, e passou a ter apenas um com tamanho 7 e sítio raiz 33.

Desta forma, o algoritmo pode ser descrito nas seguintes etapas:

- Gere uma permutação aleatória dos números $\{1, \dots, N\}$ (R_1);
- Considerando R_1 , ocupe os sítios sucessivamente até preencher toda a rede (N etapas);
- Durante a ocupação, os pontos preenchidos formarão aglomerados. Para cada um destes, atribua um sítio *raiz* que represente todo o conjunto de sítios do *cluster*;
- Todos os sítios do aglomerado apontarão para o sítio raiz;

É importante ressaltar que o enunciado acima foi descrito por Newman and Ziff (2000), o qual sofrerá suas devidas adaptações, sendo descritas na metodologia a seguir.

3.5 Metodologia

O algoritmo descrito no artigo de Newman and Ziff (2000) foi desenvolvido para preencher toda rede de tamanho N . A metodologia empregada nesta pesquisa tem o interesse de parar o algoritmo quando estiver formado um caminho entre os extremos à direita e à esquerda da rede. Inicialmente o artigo faz uma proposta que contempla esse interesse, todavia, esta não será empregada no presente trabalho.

Antes de Newman and Ziff (2000), o procedimento padrão para estudos de simulação era escolher muitos valores de p em $(0,1)$ e criar uma configuração completa com ligações (sítios) abertos e fechados, ω_r , e então verificar se havia percolação, repetindo esse processo um grande número de vezes ($r = 1, 2, \dots, R$) para cada valor de p selecionado. O tempo computacional é considerável neste caso.

No procedimento aqui adotado, considere uma rede vazia de dimensão $L_1 \times L_2$. Seja $N = L_1 \times L_2$ o número total de sítios na rede. Seja $\{E \leftrightarrow D\}$ o evento que o processo conecta a Esquerda (E) à Direita (D) da rede. Deseja-se estimar

$$\theta_{L_1, L_2}(p) = \mathbb{P}_p(E \leftrightarrow D). \quad (3.1)$$

No entanto, a ocorrência deste evento está condicionada ao número de sítios ocupados $Y \in \{1, 2, \dots, N\}$, de forma a ter-se

$$\theta_{L_1, L_2}(p) = \sum_{n=1}^N \mathbb{P}_p(\{E \leftrightarrow D\} | Y = n) \mathbb{P}(Y = n). \quad (3.2)$$

O fato do experimento ser inúmeras repetições de uma variável Bernoulli, a probabilidade $\mathbb{P}(Y = n)$ pode ser escrita como

$$\mathbb{P}(Y = n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}, \quad (3.3)$$

de forma que a equação final fica:

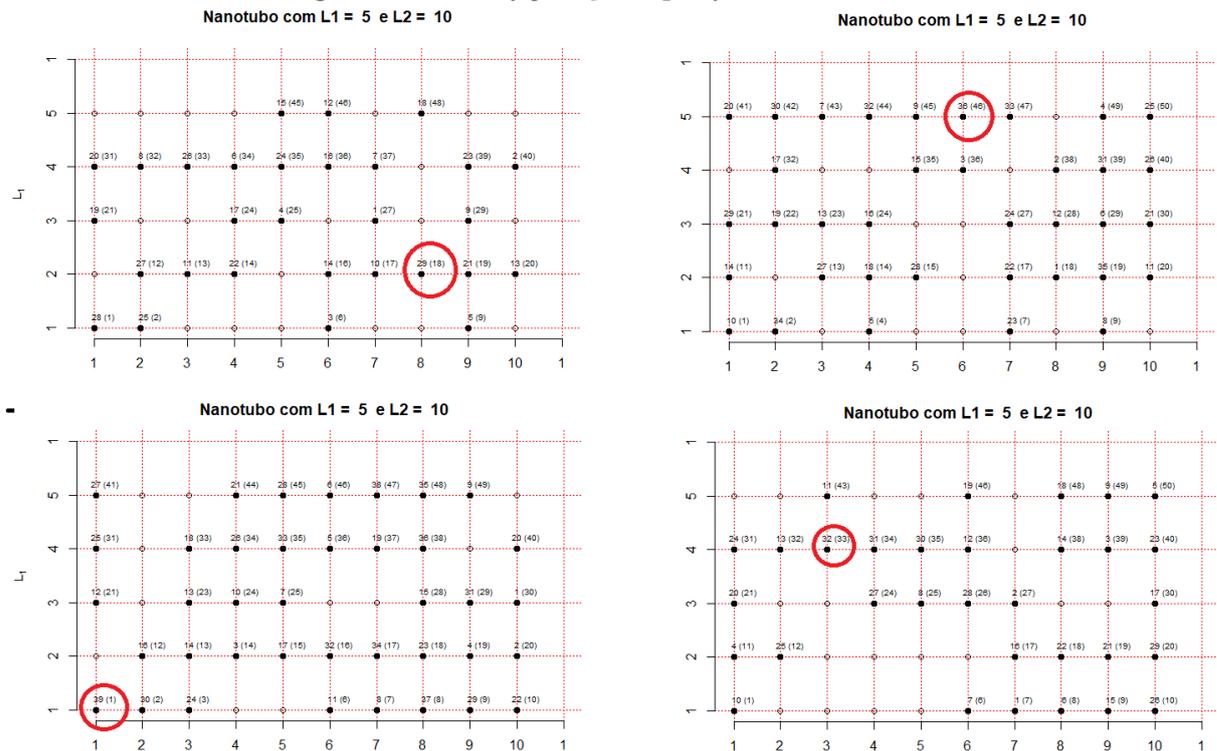
$$\theta_{L_1, L_2}(p) = \sum_{n=1}^N \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} \mathbb{P}_p(\{E \leftrightarrow D\} | Y = n). \quad (3.4)$$

Para estimar tal função de probabilidade necessita-se determinar um valor aproximado para $\mathbb{P}_p(\{E \leftrightarrow D\} | Y = n)$, o qual só poderá ser feito com um grande número de réplicas de acordo com a Lei dos Grandes Números. É necessário agora adaptar o algoritmo nas seguintes etapas:

- (i) Gere uma permutação aleatória dos números $\{1, \dots, N\}$ (R_1);
- (ii) Considerando R_1 e ocupe os sítios sucessivamente. Com a formação dos aglomerados, escolha um sítio raiz;
- (iii) Para cada sítio raiz, escolha duas outras raízes, uma localizada mais à direita, do cluster, e outra mais à esquerda. Seja $r_d = (x_d, y_d)$ as coordenadas da raiz mais à direita e $r_e = (x_e, y_e)$ as coordenadas mais à esquerda;
- (iv) O processo deve parar quando $x_d = L_2$ e $x_e = 1$.

Depois que o algoritmo parar, o programa deve guardar em um vetor quantas iterações (ocupações) foram necessárias para formar um caminho entre dois lados da rede. A Figura 3.16 mostra quatro gráficos gerados com o algoritmo adaptado para a linguagem R, usando-se como referência uma rede retangular $L_1 = 5$ e $L_2 = 10$.

Figura 3.16 *Configurações que forma o caminho*



Os pontos destacados são os pontos de percolação, os quais sem eles o caminho entre os dois lados não fica completo. Tais pontos são os de maior interesse, haja vista que é o ponto em que ocorre o evento percolar.

3.6 Simulação Estocástica

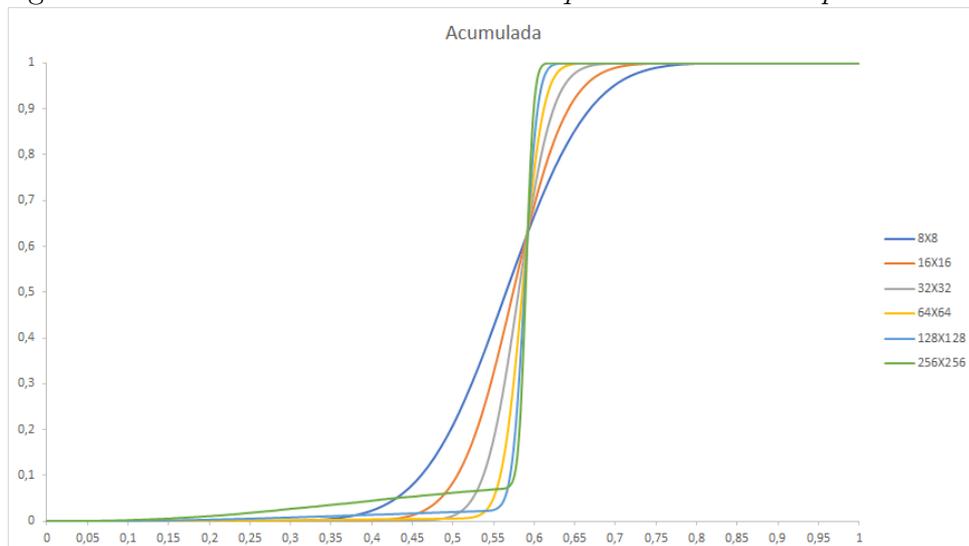
Os resultados probabilísticos são construídos assintoticamente, visando a aplicação da Lei dos Grandes Números (James, 2015). Por conta disso, busca-se fazer um número grande de repetições do evento percolar. Para cada tamanho de rede, $L_1 = 8, 16, 32, 64$ foram feitas 10^4 réplicas, combinadas com comprimento de $L_2 = 8, 16, 32, 64$.

Após visualmente haver a confirmação de que o algoritmo estava parando no momento certo, houve a necessidade de confirmar que nestas 10^4 réplicas da rede o código estava parando no momento certo. Para isso foi usado o algoritmo para o cálculo do já conhecido ponto crítico da rede quadrada $L \times L$, assim como também para a rede hexagonal.

Seguindo as etapas adotadas em Newman and Ziff (2000), cada par (L_1, L_2) gerará uma função de distribuição acumulada, que serão plotadas em um mesmo gráfico, e o ponto de intercessão destas curvas será o ponto crítico p_c da rede.

Destaca-se que o tamanho da rede não necessita ser demasiadamente grande, pelo fato de estarmos trabalhando com um tubo em escala nanométrica. A linha da distribuição acumulada não toma a forma exata do gráfico da probabilidade de percolação apresentado no capítulo 2. Todavia, quanto mais o tamanho da rede aumenta, mais a curva se aproxima do formato conhecido do gráfico desejado. A Figura 3.17 mostra as funções acumuladas estimadas para a rede quadrada, com as combinações $L_1 = L_2 = 8, 16, 32, 64, 128, 256$.

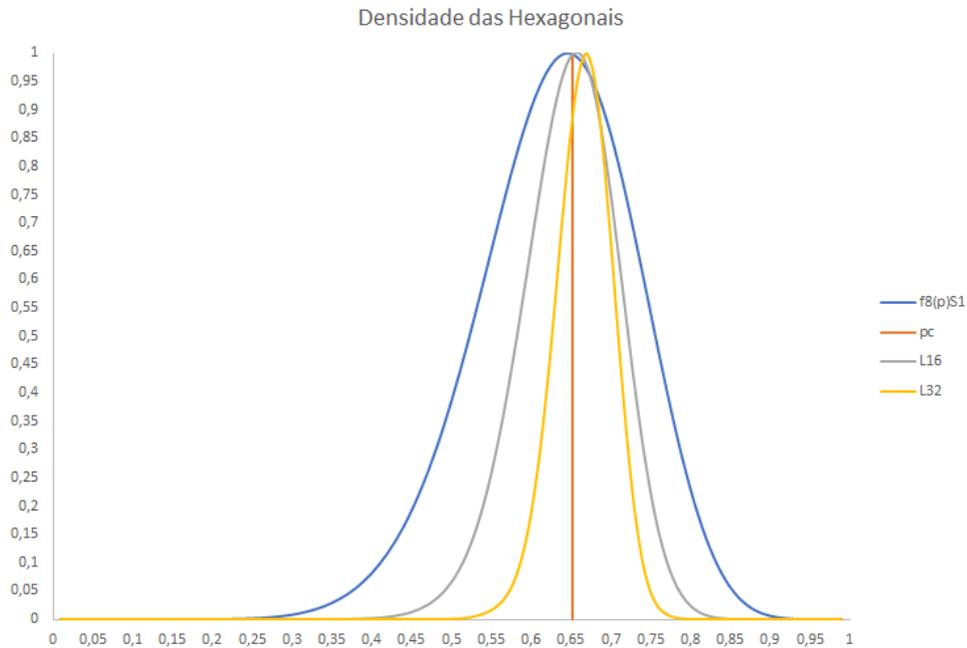
Figura 3.17 *Curvas acumuladas da rede quadrada se interceptando em p_c*



Note que o ponto de intersecção entre as curvas se aproximam do valor estimado por Newman and Ziff (2000), que é de $p_c = 0,59274621$.

Outra forma de determinar o ponto crítico de uma rede é por meio da função densidade de probabilidade. Em um primeiro momento, com os dados gerados pelo código, faz-se a construção das densidades de probabilidade, para cada valor já especificado anteriormente. Estas funções devem se intersectar em seus pontos máximos para a confirmação de que a estimativa da rede hexagonal é válida. A estimativa de seu ponto crítico é dado pela Figura 3.18.

Figura 3.18 *Função densidade da rede hexagonal se interceptando em p_c*



A rede hexagonal é a dual da triangular, de forma que tem-se $p_c(\mathbb{H}) = 1 - p_c(\mathbb{T})$, de forma que temos $p_c(\mathbb{T}) = 2\sin(\pi/18)$, ou seja, $p_c(\mathbb{H}) = 0,6527036447$ (ver, por exemplo, Souza (2014)).

3.7 A Probabilidade de Percolação Estimada: $\theta_{L_1, L_2}(p)$

Nessa seção será apresentado o objetivo principal deste trabalho, que é construir uma função sigmoide de condutibilidade para o nanotubo de dimensões L_1 times L_2 . Após a confirmação de que o algoritmo de percolação está funcionando corretamente, foram gerados os dados de distribuição de frequência para a rede hexagonal. A próxima etapa é

obter uma boa aproximação usando a função logística, cujo modelo é dado por:

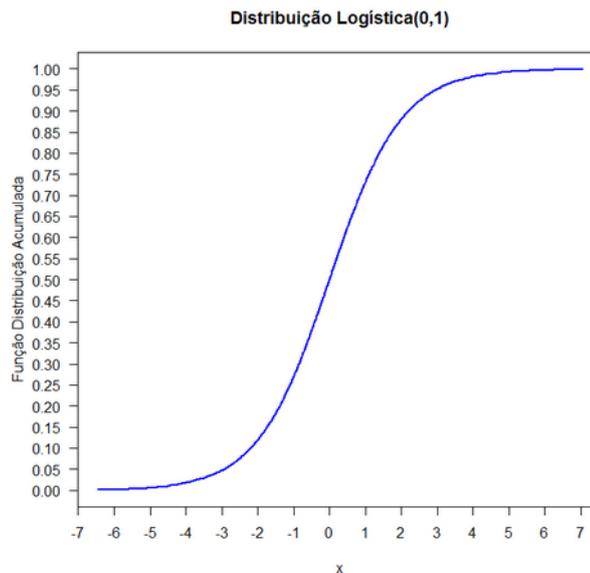
$$f(x) = \frac{L}{1 + e^{-\alpha(x-\beta)}}. \quad (3.5)$$

A função logística possui as seguintes características:

- (i) O valor mínimo da função é zero e o máximo é 1.
- (ii) β é o ponto de inflexão da curva sigmoide;
- (iii) α está associado à inclinação da curva no ponto $x = \beta$.

A curva logística é modelada graficamente de acordo com a Figura 3.19

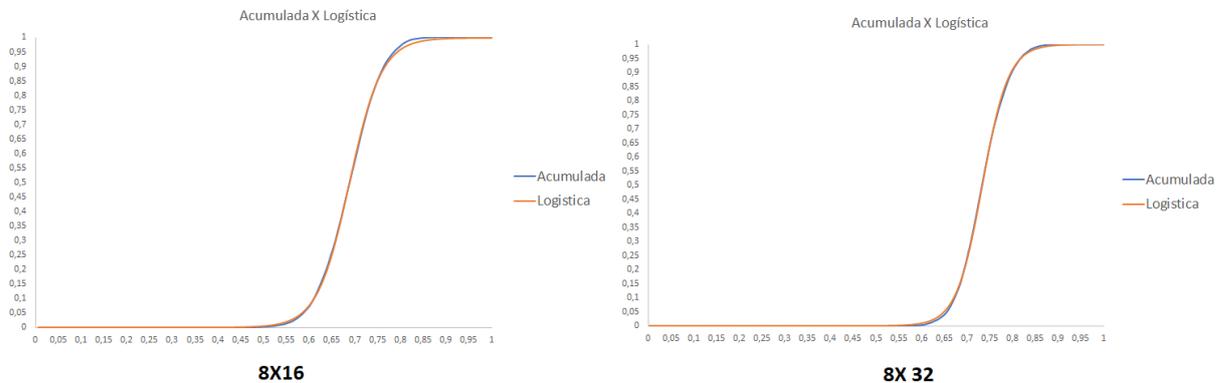
Figura 3.19 *Curva logística padrão*



A variável x será o parâmetro p que é a probabilidade de um sítio estar aberto. Assim, a função logística pode ser reescrita como:

$$\theta(p) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha_{L_1, L_2}(p - \beta_{L_1, L_2})}}. \quad (3.6)$$

Para a obtenção das estimativas dos parâmetros, usou-se o método dos mínimos quadrados (), no qual procura-se aproximar a função logística da função acumulada, minimizando a soma dos quadrados dos desvios entre a função gerada pelos dados e a curva logística proposta, como mostrado na Figura 3.20

Figura 3.20 Curva logística \times função acumulada

Observe que a curva logística está quase sobreposta a curva acumulada, dando aos parâmetros uma boa aproximação da curva acumulada. Para cada combinação de valores de L_1 e L_2 foi gerado um gráfico, como da Figura 3.20, e dessa forma diversos valores de α_{L_1, L_2} e β_{L_1, L_2} foram gerados e disposto na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 Parâmetros α e β estimados

L_1	L_2	α	β
8	8	21,10009668	0,614518272
8	16	28,43289000	0,688693212
8	32	35,07814442	0,733913396
8	64	41,46554648	0,766807635
8	128	48,44129352	0,793182118
16	16	31,18938756	0,646237590
16	32	43,80991475	0,690919243
16	64	53,84959704	0,719475267
16	128	62,67292246	0,739984341
32	32	43,34029736	0,669762283
32	64	68,91098869	0,693036147
32	128	85,32555004	0,710689673
64	64	83,74544677	0,677914845

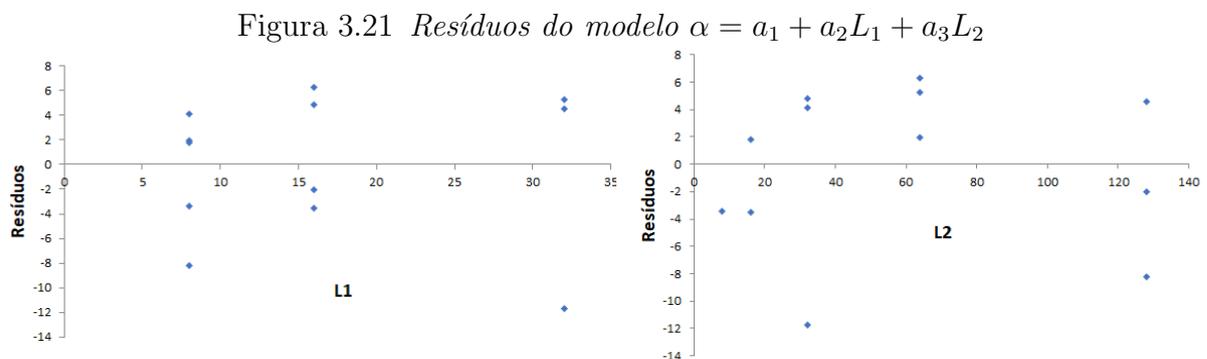
Tem-se por objetivo determinar uma relação entre os valores α e β estimados de acordo com os valores de L_1 e L_2 , e para isso será usada a metodologia de Regressão Linear (Neter et al., 1996).

3.7.1 A Regressão Linear Múltipla

O processo de regressão tem por objetivo verificar se, dadas as variáveis X_1, X_2, \dots, X_n independentes e a variável dependente Y , qual a relação que existe entre elas, e o quanto as variáveis X 's influenciam no comportamento de Y .

Para o problema do nanotubo, é necessário verificar a relação entre os coeficientes α e β gerados com a aproximação da curva logística com as medidas L_1 e L_2 . A princípio, buscou-se fazer regressões usando os modelos mais simples lineares por serem mais triviais interpretar. Todavia, ao serem realizadas as regressões notou-se que os modelos não eram adequados aos dados. Para confirmação de que os dados são adequados, faz-se uma série de testes estatísticos, a qual segundo Gujarati (2009) necessária para validar o modelo.

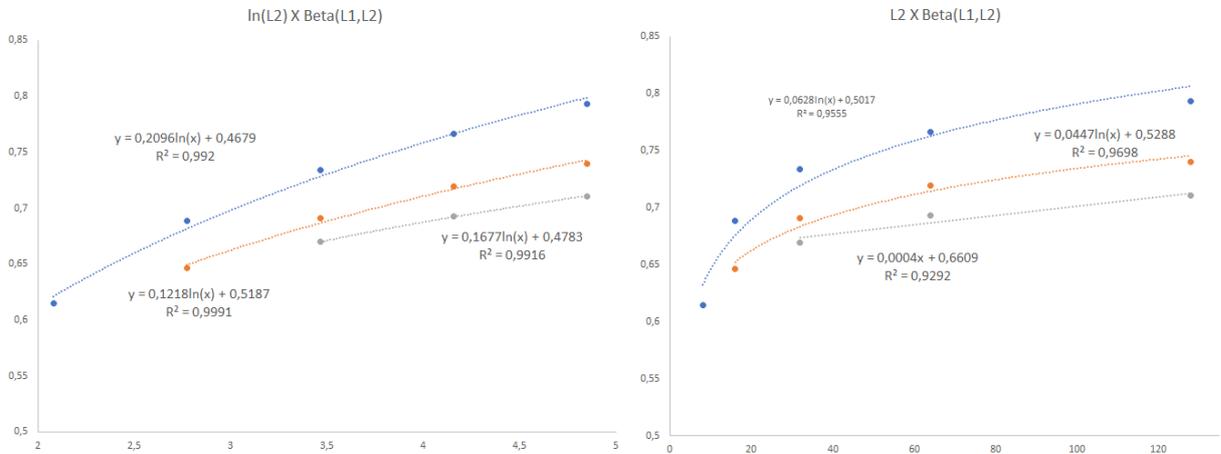
A conclusão de que o modelo não seria linear é dado pelo fato dos resíduos não serem aleatórios, como mostrados na Figura 3.21 :



Note que os resíduos não se comportam aleatoriamente, mantendo um padrão em algumas regiões do gráfico.

Assim, outra alternativa de modelo foi seguida, a Figura 3.22 mostra o gráfico de $\beta_{L_2, \ln(L_2)}$ que toma forma bem aproximada da função logarítmica:

Figura 3.22 Gráfico de β



Para linearizar a relação, aplica-se a transformação logaritmo natural nas duas variáveis, assim, o modelo para β é denotado por

$$\beta_{L_1, L_2} = b_1 \ln(\ln(L_2)) + b_2. \quad (3.7)$$

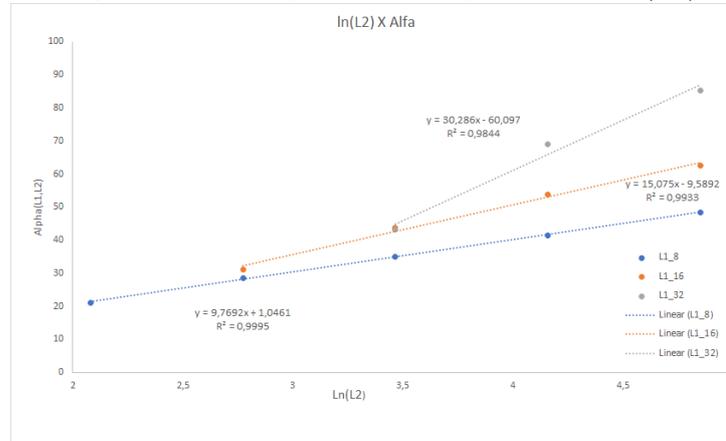
Utilizando o software Excel 2016, foi feita a regressão, usando a ferramenta *análise de dados*, com o objetivo de determinar b_1 e b_2 , e obteve-se a estimativa

$$b_1 = 0,0035L_1 + 0,2326, \quad (3.8)$$

$$b_2 = 5.10^{-5}L_1 + 0,4646. \quad (3.9)$$

Desta forma, determina-se β_{L_1, L_2} dependente apenas de L_1 e L_2 . Para a estimativa do parâmetro α foi tomado um caminho semelhante, a Figura 3.23 apresenta o gráfico de α em função de $\ln(L_2)$.

Figura 3.23 Gráfico de α em função de $\ln(L_2)$



Assim, o parâmetro α foi estimado em função de seus coeficientes lineares e angulares, e teve por estimativa

$$\alpha = a_1 \ln(L_2) + a_2, \tag{3.10}$$

$$a_2 = 0,0643L_1^2 + 5,919, \tag{3.11}$$

$$a_1 = \frac{100}{9} - \frac{a_2}{3}. \tag{3.12}$$

Note que a_2 é função de L_1^2 e a_1 é função de a_2 , logo, por consequência, é função de L_1 . A Tabela 3.2 mostra as estimativas de α e β de algumas redes com dimensões diferentes e seus resíduos.

Tabela 3.2 α e β estimados

L_1	L_2	α	Resíduos(α)	β	Resíduos(β)
8	8	23,65840713	2,558310455	0,617587531	0,003069259
8	16	30,94327618	2,510386175	0,676447283	-0,012245929
8	32	38,22814522	3,150000806	0,722102453	-0,011810942
8	64	45,51301427	4,047467791	0,759405444	-0,007402191
8	128	52,79788331	4,356589793	0,790944673	-0,002237445
16	16	30,00743329	-1,181954275	0,657493402	0,011255813
16	32	40,14474161	-3,66517314	0,696900554	0,00598131
16	64	50,28204993	-3,567547108	0,72909854	0,009623273
16	128	60,41935826	-2,253564203	0,756321551	0,016337209
32	32	47,81112716	4,470829797	0,665696754	-0,004065529
32	64	69,35819259	0,447203898	0,687684734	-0,005351414
32	128	90,90525802	5,579707983	0,706275306	-0,004414367

Desta maneira, a função de probabilidade acumulada estimada pode ser escrita como:

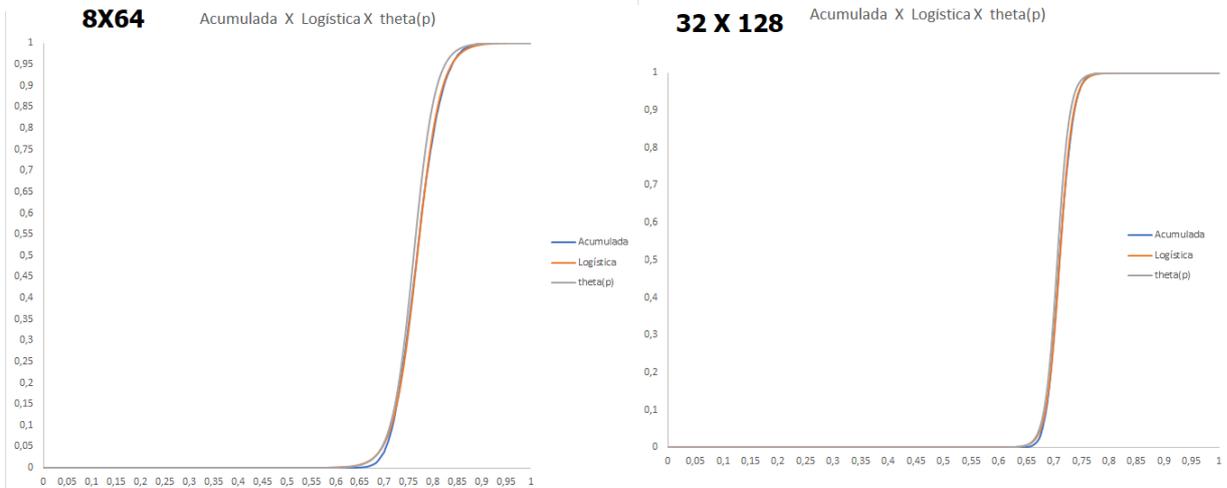
$$\theta_{L_1, L_2}(p) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha \cdot (p - \beta)}}, \quad (3.13)$$

sendo que as equações 3.7, 3.8, 3.9, 3.11, 3.12 tornam a função $\theta_{L_1, L_2}(p)$ dependente exclusivamente do diâmetro e do comprimento do nanotubo.

3.8 Discussão

Uma outra forma de confirmar que a função θ_{L_1, L_2} é uma boa aproximação, é por meio de seu gráfico, mostrando a aproximação com a função acumulada que foi gerada pelos dados do programa. A Figura 3.24 apresenta os gráficos das funções acumuladas geradas pelo programa e a função gerada pelos parâmetros estimados, e a curva de aproximação logística

Figura 3.24 Função $\theta_{L_1, L_2}(p)$ gerada com os parâmetros estimados, comparada com a aproximação logística e acumulada geradas pelos dados



Analisando o comportamento de α , nota-se que este é influenciado positivamente por a_2 que cresce proporcionalmente com os valores de L_1^2 . Um fato a ser observado também é o de a_1 ser função de a_2 , pelo fato de a_2 ser negativo na relação determinada, denota uma influência em proporção inversa, ou seja, quanto maiores os valores de a_2 , menores os valores de a_1 , fazendo como que a_1 também seja influenciado de maneira inversa ao crescimento de L_1^2 . Desta maneira pela proporção inversa existente entre a_1 e a_2 e pelo fato de $a_2 > 0$, a tendência é que $\ln(L_2)$ influencie negativamente no comportamento de

α , ou seja, quanto maior o valor de $\ln(L_2)$ menor o valor de α . De forma geral, pode-se afirmar que L_1^2 cresce de forma inversa em relação a $\theta(p)$, assim como $\ln(L_2)$ também influencia $\theta(p)$ de maneira inversa.

A relação do parâmetro β com seus coeficientes é dada de maneira mais simples, os parâmetros b_1 e b_2 são influenciados sempre de maneira direta pelo número de sítios do perímetro circular do nanotubo, o que, pelo formato tomado pela função β_{L_1, L_2} faz com que o crescimento seja de maneira direta $\ln(\ln(L_2))$, ou seja, quanto maior o valor de $\ln(\ln(L_2))$ e de L_1 , maior o valor de β_{L_1, L_2} .

Desta forma, pode-se afirmar que:

- (i) O perímetro circular possui relação direta com $\theta(p)$, assim como $\ln(\ln(L_2))$, e o crescimento L_1 e $\ln(\ln(L_2))$ acontece junto com o crescimento de $\theta(p)$, ou seja, maior a probabilidade de um pulso elétrico atravessar toda a extensão do nanotubo;
- (ii) O quadrado de L_2 possui relação direta com a probabilidade de percolação da carga, todavia, o $\ln(L_2)$ decresce em relação a $\theta(p)$.

É importante ressaltar a dependência da função $\theta_{L_1, L_2}(p)$ de funções não necessariamente do perímetro circular e do comprimento do nanotubo. Essa característica foi considerada na modelagem e foram obtidas boas aproximações para a probabilidade de percolação em função de L_1 e L_2 , de forma que outros valores intermediários de L_1 e L_2 podem ser adotados para nanotubos e assim obtidas boas características sobre sua condutividade.

Capítulo 5

Conclusões e Considerações Gerais

O nanotubo de carbono é uma estrutura pouco conhecida, porém possui grande importância tanto no meio científico quanto no dia-a-dia, e as diversas aplicações aqui apresentadas comprovam tal argumento. Essa estrutura molecular que hoje é estudada de forma intensa em diversos campos da ciência, possui uma grande perspectiva de avanços científicos, dentre eles está a possibilidade de curar doenças que ainda são mistérios para a medicina.

Os resultados aqui obtidos foram considerados satisfatórios na obtenção da função $\theta_{L_1, L_2}(p)$, que pode ser usada para valores de (L_1, L_2) dentro do conjunto de valores considerados no estudo. Extrapolações para valores superiores de L_1 e/ou L_2 não devem ser realizados.

O método aqui empregado para estimativa de $\theta(p)$ teve como principal referência a metodologia de Newman and Ziff (2000), que traz o legado da diminuição do esforço computacional das simulações estocásticas e o controle de diversos elementos importantes para o processo de percolação, tal como o tamanho dos aglomerados da rede e o tamanho do maior cluster, não abordados neste trabalho. As adaptações presentes neste trabalho deixam como contribuição, além da probabilidade estimada, os seguintes pontos:

- (i) o Algoritmo permite contar o tamanho dos aglomerados existentes na rede. Ele também mostra os sítios pertencentes ao mesmo aglomerado, junto com sua raiz. A rotina *root* fornece as raízes mais à direita e mais à esquerda, assim como a raiz principal dos cluster's existentes na rede até a um preenchimento i ;
- (ii) A rotina *ocup* mostra o gráfico dos pontos sendo preenchidos a cada segundo, sendo este tempo de preenchimento controlado pelo comando *Syst.Sleep*. Tem-se também a possibilidade de guardar em uma matriz todas as raízes existentes na rede até uma dada iteração.

É importante enfatizar o legado visual que o algoritmo adaptado deixa. Construam-

se os gráficos dos nanotubos, tendo inclusive, duas formas diferentes de representação da rede tubular apresentadas no Capítulo 4, sendo que uma mostra a rede hexagonal de forma explícita, porém, o controle do total de ponto é feito apenas pelo programa, e outra feita intuitivamente esticando as pontas da rede retangular, mas que tem grande facilidade de controlar o total de pontos da rede ($N = L_1 \times L_2$).

5.1 Perspectivas para Trabalhos Futuros

Deixa-se como sugestão para trabalhos futuros:

- A investigação sobre a probabilidade de percolação em nanotubos de paredes múltiplas, a qual seria necessária uma análise em três dimensões, sendo a folha de grafeno concêntrica sua terceira dimensão.
- Obter outras aproximações da função acumulada não mais utilizando a função logística, a distribuição Beta, por exemplo.
- Extensão do estudos para outras formas do vetor quiral do nanotubo.
- Pesquisar como pequenas perturbações na composição dos nanotubos afetam a probabilidade de percolação.
- Extensão do estudo a diferentes redes, tal como a Triangular e outras formas encontradas na Teoria da Percolação.

Apêndice A

Algoritmos de Percolação

A.1 Percolate

```
percolate=function(i,nn,order,ptr){
  r1=s1=order[i]
  ptr[s1]=-1
  k=which(nn[s1,]!=EMPTY)
  for(j in 1:length(k)) {
    s2=nn[s1,k[j]]
    if(ptr[s2]!=EMPTY){
      r2=findroot(s2,ptr)
      if(r2!=r1){
        if(ptr[r1] > ptr[r2]){
          ptr[r2]=ptr[r2]+ptr[r1] #soma os cluster's
          ptr[which(ptr==r1)]=r2 #substitui em todos a sua raiz
          ptr[r1]=r2
          r1=r2 # a raiz do maior cluster
        }else{
          ptr[r1]=ptr[r1]+ptr[r2] #junta os cluster's
          ptr[which(ptr==r2)]=r1
          ptr[r2]=r1 #substitui no vetor ptr
        }
      }
    }
  }
  return(ptr)
```

 }

A.2 Raiz à Esquerda e à Direita

```

raizdiresq=function(ptr){
  rc=ptr[which(ptr < 0 & ptr > -N-1 & ptr!=-1)] # rotulos das raizes dos cluster's
  raiz=rep(0,length(rc))
  for(t in 1:length(rc)){
    x=which(rc[t]==ptr)
    if(length(x)==1){
      raiz[t]=x
    }else{
      raiz=c(raiz[which(raiz!=0)],x)
    }
  }
}
nr=(duplicated(raiz))*1 # contador de raiz duplicada
raiz=raiz[which(nr==0)] # raizes dos cluster's maiores que 1 presentes na rede

# ----- cluste's presentes na rede -----#
cluster=matrix(rep(0),length(raiz),N) # matriz de elementos dos clusters
for(e in 1:length(raiz)){
  b=which(raiz[e]==ptr) # quais elementos de ptr são iguais as raizes, me dê a posição
  for(f in 1:N){
    cluster[e,f]=b[f]
  }
}
root=matrix(rep(0),length(raiz),3)# matriz de raizes, r1,rd,re

# ----- Use a matriz cluster para determinar rd e re -----#
for(k in 1:length(raiz)){
  vt=cluster[k,] #recebe um cluster para o selecionar rd e re
  tt=which(cluster[k,] > 0) # retira os NA's

```

```

    vv=c(raiz[k],vt[tt])
# ----- Mais à direita ----- #
    kz=which(vv%%L2==0)
    if (length(kz)>0){
        rd=vv[kz]
    }else{
        rd=vv[which((vv%%L2)==max(vv%%L2))]
    }
    if (length(rd)>1){
        rd=sample(rd,1)
    }
# ----- Mais à esquerda ----- #
    kt=which(vv%%L2==1)
    if(length(kt)==0){
        rel=which((vv%%L2)!=0)
        if(length(rel)>0){
            vv=vv[rel]
        }
    }
    re=vv[which((vv%%L2)==min(vv%%L2))]
    }else{
        re=vv[kt]
    } if(length(re)>1){
        re=sample(re,1)
    }
    rde=c(raiz[k],rd,re) # vetor de raízes
    root[k,]=rde
}
return(root)
}

```

A.2.1 Gráfico do Nanotubo

```

#————— Formação do gráfico ————— #

plot(NA,col=10,xlim=c(1,L2+1),ylim=c(1,L1+1), xlab=expression(L[2]),ylab=expression(L[1]),axes
com L1 = ",L1," e L2 = ",L2))
abline(v=seq(1,L2+1,1), col="red", lty="dotted");
abline(h=(seq(1,L1+1,1)), col="red", lty="dotted");
axis(1,at=1:(L2+1),lab=c(1:L2,"1"));
axis(2,at=1:(L1+1),lab=c(1:L1,"1"));
for (lin in 1:L2){
  for (col in 1:L1){
    points(lin, col, pch = 1, col = "black", cex = 1)
  }
}
pxy=matrix(rep(0),2,N) # Vetor dos pontos linha1: x, linha2: y
for(k in 1:L2) {
  pxy[1,(k+(L2-1)*(k-1)):(k+(L2-1)*k)]=seq(1,L2,by=1) # Todas possíveis combinações
das coordenadas x
  pxy[2,(k+(L2-1)*(k-1)):(k+(L2-1)*k)]=rep(k,L1) # Todas possíveis combinações da co-
ordenadas y
}
#————— Preenche os pontos ————— #
ocup=function(i){ # Faz o preenchimento aleatório dos pontos
  points(t(pxy[,order[i]]), pch=19,col="black", lwd =2)
  text(pxy[1,order[i]]+.2,pxy[2,order[i]]+.2,cex=.6,paste0(i,"(",order[i],")")); # O ponto
foi ocupado na iteração (i)
  # Sys.sleep(1) # preenche um ponto por vez
}

```

A.3 Looping Principal

```

# for(j in 1:n){ # número de replicas
  ptr=rep(EMPTY,N)

```

```

order= sample(1:N)
for(i in 1:N){
  ocup(i)
  nn=boundaries(i)
  ptr=percolate(i,nn,order,ptr)
# ----- Condições de parada ----- #
do=which(ptr < 0 & ptr>-N-1 & ptr!=-1)
if(length(do)>0){
  root=raizdiresq(ptr)
  # print(root)
  if(root[,2]%%L2==0 && root[,3]%%L2==1){break(ocup(i))}
}
}
# freq[i]=freq[i]+1
# soma=sum(freq)
# }

```

A.4 Boundaries Hexagonais

A.4.1 Sobre a Rede Retangular

```

nn[1,1]= (1+L2)%%N # Acima centro
nn[1,2]= (2-2*L2+N)%%N # abaixo direita
nn[1,3]= EMPTY # Abaixo esquerda
for (i in 2:N){
# ----- Primeira linha ----- #
if (i%%2==1 && i<=L2){
  nn[i,1]= (i+L2)%%N # Acima centro
  nn[i,2]= (i-2*L2+N+1)%%N # abaixo direita
  nn[i,3]= (i-2*L2+N-1)%%N # Abaixo esquerda
  if (i%% L2==1) nn[i,3]= EMPTY # Borda esquerda
  if (i%%L2==0) nn[i,2]= EMPTY # Borda direita
}
if(i>1 && i<=L2 && i%%2==0){

```

```

    nn[i,1]=nn[i,2]=nn[i,3]=EMPTY
}

nn[L2+1,1]= 1 # Abaixo centro
nn[L2+1,2]= (2*L2+2)%%N # Acima direita
nn[L2+1,3]= EMPTY # Abaixo esquerda

# ----- Hexágonos centrais com condições de borda ----- #
if(i>=L2+2 && i<=N-L2){
    abaixo=sum((nn[i-L2,]==EMPTY)*1)
    esq= sum((nn[i-1,]==EMPTY)*1) # Verifica se TODOS os valores são vazios
    if(esq==3 && abaixo==0 && i%%L2!=1 && i%%L2!=0){
        nn[i,1]= (i-L2)%%N # Abaixo centro
        nn[i,2]= (i+L2+1)%%N # Acima direita
        nn[i,3]= (i+L2-1)%%N # Acima esquerda
    }else if(esq==3 && abaixo==3 && i%%L2!=1 && i%%L2!=0 ){
        nn[i,1]= (i+L2)%%N # Acima centro
        nn[i,2]= (i-L2+1)%%N # Abaixo direita
        nn[i,3]= (i-L2-1)%%N # Abaixo esquerda
    }else{ nn[i,1]=nn[i,2]=nn[i,3]=EMPTY
}
}

# ----- Condição de borda direita ----- #
if(i%%L2==0 && esq==3 && abaixo==3){
    nn[i,1]=(i+L2)%%N; nn[i,2]=EMPTY; nn[i,3]=(i-L2-1)%%N
}else if(i%%L2==0 && abaixo!=3 && esq==3){
    nn[i,1]= (i-L2)%%N # Abaixo centro
    nn[i,2]= EMPTY # Acima direita
    nn[i,3]= (i+L2-1)%%N
}
}

# ----- Condição de borda esquerda ----- #
if(i%%L2==1 && nn[(i-2*L2+1)%%N,]!=EMPTY){
    nn[i,1]=(i-L2)%%N; nn[i,2]=EMPTY; nn[i,3]=(i+L2+1)%%N
}else if(i%%L2==0 && abaixo!=3 && esq==3){

```

```

    nn[i,1]= (i-L2)%%N # Abaixo centro
    nn[i,2]= EMPTY # Acima direita
    nn[i,3]= (i+L2-1)%%N
  }
}

# ----- Condições para a última linha ----- #
if (i>=N-L2+1){
  if(nn[i-2*L2,]==EMPTY){
    nn[i,1]= (i+2*L2)%%N # Acima centro
    nn[i,2]= (i-L2+1)%%N # Abaixo direita
    nn[i,3]= (i-L2-1)%%N # Abaixo esquerda
  }else{
    nn[i,]=EMPTY
  }
  if(i%%L2==0)nn[i,2]=EMPTY
  if(i%%L2==1)nn[i,3]=EMPTY
}
nn[which(nn==0)]=N
}
}

```

A.4.2 A Partir da Rede Retangular

```

boundaries =function(L1,L2, rede="quadrada",fronteira=0) {
if (L1>L2) {temp=L1; L1=L2; L2=temp}
  # fronteira: 0 (sem condição de fronteira); 1 (apenas vertical: nanotubo);
  #2(horizontal e vertical: biscoito donuts)
  N=L1*L2; # Total number of sites
  if (rede=="quadrada") non=4 # numbe of neighbors
  if (rede=="triangular") non=6 # numbe of neighbors
  if (rede=="hexagonal") non=4 # numbe of neighbors
  cat("\nRede: ",rede,"\n")
}

```

```

nn=matrix(0,N,non);          # Nearest neighbors */
rownames(nn)=paste0("site.",1:N)

if (rede=="quadrada"){
  colnames(nn)=c("right","left","above","below")
  for (i in 1:N) {
    if (i%%L2!=0) nn[i,1] = i+1 # RIGHT
    if (i%%L2!=1) nn[i,2] = i-1 # LEFT
    nn[i,3] = (i+L2)%N;         # ABOVE
    nn[i,4] = (i+N-L2)%N;     # BELOW

    if (i==L2) nn[i,4]=N
    if (i==N-L2) nn[i,3]=N

    #if (fronteira==2 & i%%L2 == 1) nn[i,2] = i-1+L2 ; # & i%%L1 > 0 FIRST column
    #if (fronteira==2 & i%%L2 == 0) nn[i,1] = i+1-L2; # LAST column DON'T have nei
    if (fronteira>0 & i<=L2) nn[i,4] = i+(L1-1)*L2; # up right side to down side
    #if (fronteira>0 & i>(L1-1)*L2) nn[i,3] = i-(L1-1)*L2; # maps down side to rig
  }
}

if (rede=="hexagonal"){
  colnames(nn)=c("right","left","above","below")
  for (i in 1:N) {
    if (i%%L2!=0) nn[i,1] = i+1 # RIGHT
    if (i%%L2!=1) nn[i,2] = i-1 # LEFT
    nn[i,3] = (i+L2)%N;         # ABOVE
    nn[i,4] = (i+N-L2)%N;     # BELOW

    if (i==L2) nn[i,4]=N
    if (i==N-L2) nn[i,3]=N
  }
}

```

```
s=(i+trunc(i/L2*.99))%2;
if (s==1) nn[i,4] = 0 # ABOVE
else nn[i,3] = 0 # BELOW

#if (i%%L2==0) nn[i,3] = 0
#if (fronteira==2 & i%%L2 == 1) nn[i,2] = i-1+L2 ; # & i%%L1 > 0 FIRST column
#if (fronteira==2 & i%%L2 == 0) nn[i,1] = i+1-L2; # LAST column DON'T have ne
#if (fronteira>0 & i<=L2) nn[i,4] = i+(L1-1)*L2; # up right side to down side
#if (fronteira>0 & i>(L1-1)*L2) nn[i,3] = i-(L1-1)*L2; # maps down side to ri
}
}
return(nn)
}
```

Referências Bibliográficas

- Broadbent, S. R. and Hammersley, J. M. (1957). Percolation processes. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 53, pages 629–641. Cambridge Univ Press.
- Camilo, D. F. P. d. S. et al. (2013). Intervenção de nanotubos de carbono no desenvolvimento do diabetes espontâneo do camundongo non obese diabetic (nod).
- Carles, M. and Hermosilla, L. (2008). O futuro da medicina: nanomedicina. *Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária*, 6(10):1–7.
- Costa, P. P. d. ((2011)). Teoria dos grafos e suas aplicações. Master's thesis, Universidade Estadual Paulista (UNESP).
- da Silva, E. Z. (2008). Nanociência: a próxima grande idéia? *Revista USP*, (76):78–87.
- Dantas, C. A. B. (2013). *Probabilidade: Um Curso Introductório Vol. 10*. Edusp.
- de Campos Valadares, E., Alves, E. G., and Chaves, A. S. (2005). *Aplicações da Física Quântica do Transistor à Nanotecnologia*. Editora Livraria da Física.
- Eddi, A., Decelle, A., Fort, E., and Couder, Y. (2009). Archimedean lattices in the bound states of wave interacting particles. *EPL (Europhysics Letters)*, 87(5):56002.
- Fernandes, F. M. (2014). *Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM*. PhD thesis, Universidade de São Paulo.
- Ferreira, O. P. (2003). Nanotubos de carbono: preparação e caracterização. *Monografia*.
- Figueiredo, J. (2009). Nanomedicina, ficção ou realidade?
- Fonseca, A. F. (2011). Introdução às propriedades físicas e estruturais do grafeno e dos nanotubos de carbono.

-
- Fontes, L. (1996). *Percolação, notas do impa*. Rio de Janeiro.
- Grimmett, G. (1999). *What is Percolation*. Springer.
- Gujarati, D. N. (2009). *Basic econometrics*. Tata McGraw-Hill Education.
- Herbst, M. H., Macêdo, M. I. F., and Rocco, A. M. (2004). Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, 27(6):986–992.
- Iijima, S., Ajayan, P., and Ichihashi, T. (1992). Growth model for carbon nanotubes. *Physical review letters*, 69(21):3100.
- James, B. R. (2015). *Probabilidade, um curso a nível intermediário*. Projeto Euclides, IMPA.
- Kesten, H. (1982). *Percolation theory for mathematicians*. Springer.
- Levin, D. A. and Peres, Y. (2017). *Markov chains and mixing times*, volume 107. American Mathematical Soc.
- Lima, B. N. B. (2003). *Percolação de Bernoulli dependente em Z^2* . PhD thesis, IMPA.
- McCarthy, M., Liu, B., Donoghue, E., Kravchenko, I., Kim, D., So, F., and Rinzler, A. (2011). Low-voltage, low-power, organic light-emitting transistors for active matrix displays. *Science*, 332(6029):570–573.
- Neter, J., Kutner, M. H., Nachtsheim, C. J., and Wasserman, W. (1996). *Applied linear statistical models*, volume 4. Irwin Chicago.
- Newman, M. and Ziff, R. (2000). Efficient monte carlo algorithm and high-precision results for percolation. *Physical Review Letters*, 85(19):4104.
- Oliveira, V., Pereira, M. M., BRANDÃO, H. D. M., BRANDÃO, M. A. F., Gattaz, W. F., Raposo, N. R. B., et al. (2011). Nanotubos de carbono aplicados às neurociências: perspectivas e desafios. *Revista de Psiquiatria Clínica*, 38(5):201–206.
- Pampanelli, P. C. P. (2008). Modelagem de nanotubos para simulação.

Silva, I. D. B. d. (2008). Análise e comparação entre algoritmos de percolação. Master's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Sousa, G. T. C. d. et al. (2015). Design de nano-antenas dendriméricas.

Souza, R. N. C. (2014). Ponto crítico da rede de bethe não homogênea. Master's thesis, Universidade Federal do Pará.

Team, R. C. et al. (2013). R: A language and environment for statistical computing.